

Interface p - n à base de cuprates supraconducteurs

par

Maxime Dion

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

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 12 septembre 2017

Le 12 septembre 2017

le jury a accepté la thèse de Monsieur Maxime Dion dans sa version finale.

Membres du jury

Professeur Patrick Fournier
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur André-Marie Tremblay
Membre interne
Département de physique

Professeure Hélène Raffy
Membre externe
Laboratoire de physique des solides
Université Paris-Sud, Orsay

Professeur Bertrand Reulet
Président rapporteur
Département de physique

*« God made the bulk ;
surfaces were invented by the devil. »*

—Wolfgang Ernst Pauli

Sommaire

Cette thèse porte sur l'exploration des propriétés de l'interface entre les deux cuprates supraconducteurs $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ réunis selon l'axe c sous la forme d'une bicouche. En particulier, on y démontre l'existence d'un phénomène de transfert de charge entre ces deux matériaux qui génère, à l'interface, une région isolante que nous surnomons le « plateau de Mott ».

Cette thèse couvre de nombreux sujets que l'on peut diviser en deux axes principaux. D'abord les aspects liés à la croissance et à la structure de la bicouche et ensuite les propriétés de transport de l'interface isolante.

Dans un premier temps, une interface directe et franche entre ces deux cuprates de dopages opposés est réalisée via une optimisation de la croissance épitaxiale de ces matériaux en bicouche par ablation laser pulsé. La qualité cristalline des meilleurs échantillons obtenus est exceptionnelle, et ce, malgré l'important désaccord de maille entre les deux structures.

La structure cristalline est ensuite principalement caractérisée par la diffraction des rayons X. Cette mesure permet d'obtenir des informations pertinentes sur la composition, l'homogénéité et les dimensions caractéristiques des couches minces. Le champ de déformation causé principalement par le désaccord de maille et la présence de dislocations à l'interface est également étudié.

À cet effet, le formalisme de séparation des effets de taille et des déformations structurelles de Warren et Averbach est adapté au cas particulier des couches minces. L'accord frappant avec laquelle ce formalisme s'applique à nos résultats témoigne de la qualité des mesures expérimentales et de la netteté de ces structures. Afin d'expliquer la forme du champ de déformation mesuré, un modèle analytique basé sur la présence de dislocations d'interface est développé. Celui-ci nous permet, entre autres, d'extraire les paramètres caractéristiques du champ de déformation. Ces nouveaux outils d'analyse permettront sans doute de tirer davantage d'informations pertinentes de la diffraction des rayons X dans des projets futurs.

La mise en évidence de l'existence du plateau de Mott et la caractérisation des propriétés sont menées via des mesures de résistance électrique. Plusieurs obstacles liés à la microfabrication des échantillons doivent d'abord être considérés. Le présent travail permet d'identifier un certain nombre de procédés qui provoquent une dégradation, parfois fatale, des propriétés des bicouches de cuprates. Dans certains cas, des solutions sont fournies ou suggérées. Les causes de ces dégradations sont généralement en lien avec la mobilité des atomes d'oxygène dans ces structures. Le savoir-faire développé ici pourra donc s'appliquer à l'étude des systèmes à base d'oxydes en général.

Finalement, des mesures de transport électrique doublées du modèle analytique de la barrière ohmique permettent d'observer l'apparition d'une zone isolante à l'interface entre les cuprates

supraconducteurs $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Les propriétés de transport non linéaires et asymétriques en tension de cette interface indiquent qu'elle conduit principalement par effet tunnel. L'existence de cette barrière isolante est causée par un transfert de charge entre les deux matériaux à la manière d'une jonction p - n semi-conductrice. Par contre, dans ce cas-ci, la barrière isolante est le résultat d'une transition de Mott dans la zone d'appauvrissement ce qui lui vaut l'appellation de plateau de Mott.

Remerciements

C'est avec beaucoup de gratitude que j'aimerais d'abord remercier mon directeur de recherche Patrick Fournier qui m'a ouvert les portes de son laboratoire et guidé durant ces sept années qu'a duré ma thèse. Tu m'as accordé une liberté quasi infinie quant à l'orientation de mes projets de recherche, mais également dans la poursuite de mes autres intérêts, l'enseignement en particulier. Véritable encyclopédie et machine à générer des idées, c'est un plaisir de travailler avec toi. Ta patience, ta confiance, ton dévouement et ton enthousiasme ont fait de mon doctorat une expérience d'autant plus enrichissante. Merci.

Merci à André-Marie Tremblay pour tous tes enseignements. Que ce soit dans le cours de problème à « n » corps ou lors d'une discussion dans un corridor du département, tes réponses à mes questions m'ont transmis un appétit pour la belle physique rigoureuse et bien faite. C'est également grâce à André-Marie qu'est né, au début de ma thèse, le projet de montrer l'existence du plateau de Mott. La collaboration extrêmement stimulante entre nos deux groupes a permis d'attaquer ce problème sur les fronts théorique et expérimental simultanément.

Merci également à Bertrand Reulet pour toutes tes idées et tes suggestions pour surmonter les obstacles auxquels j'ai fait face dans mon projet. Ton approche toujours originale et ciblée apportait un regard neuf sur des problématiques que je croyais sans solution. C'est aussi grâce à toi que je sais comment générer des cumulants!

Je dois aussi souligner la contribution de Mme Hélène Raffi pour avoir accepté de lire ma thèse et d'évaluer mon travail, et ce, dans des délais serrés.

Je remercie le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) de m'avoir octroyé une bourse qui m'a permis de me consacrer complètement à mes travaux. Soulignons également l'apport financier du Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), de l'Institut canadien de recherches avancées (ICRA) et de la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI) à nos activités de recherches.

Les images TEM présentes dans cette thèse sont le fruit du travail de Guo-zhen Zhu sous la supervision de Gianluigi Botton à l'université McMaster. Celles-ci ont été l'élément déclencheur pour la compréhension de la structure de nos interfaces. Leur importance dépasse de beaucoup l'espace qu'elles occupent dans les pages de cette thèse.

Un merci bien spécial à Stéphane Pelletier. Sans ton support continu, tout le travail effectué en laboratoire n'aurait pas pu avoir lieu. Les pépins techniques n'ont aucune chance face à ton ingéniosité et ton enthousiasme. Je suis également reconnaissant à Michael Lacerte et à Christian Sarra-Bournet de m'avoir appris à apprivoiser la salle propre, lieu que je redoutais au début de ma thèse. Merci aussi au *cryoteam* et à tout le support technique du département de physique qui font

chaque jour un travail exceptionnel.

J'aimerais aussi remercier le département de physique de m'avoir fait confiance en m'offrant l'opportunité d'enseigner, et ce, à deux reprises durant mes études. J'ai eu le bonheur d'enseigner à deux excellents groupes qui ont été extrêmement réceptifs malgré mon expérience limitée. J'ai beaucoup appris grâce à vous.

Ma soif de physique théorique se soldait la plupart du temps par une longue discussion dans le bureau de Simon, Patrick et Maxime. Selon la légende, c'est d'ailleurs à ce dernier que l'on doit l'appellation « plateau de Mott ». Merci à vous trois.

Il est essentiel de reconnaître l'influence positive d'un cercle d'amis accueillants et de *qualité*. Merci à Branko, Dany, Juju, Félix, Sam, Guillaume, David, Sophie, Karl et à tous ceux qui gravitent autour pour tous ces rires, ces sourires et votre camaraderie.

Merci à mes parents qui m'ont toujours encouragé dans mes choix et pour leur support inconditionnel. Je suis chanceux et fier d'avoir des parents comme vous. Merci aussi à mon frère d'avoir toujours été un modèle et une source d'inspiration pour moi. Il m'aura appris qu'il y a toujours une meilleure façon de faire les choses : la sienne !

Et surtout merci à Camille, ma *fluffy unicorn*. Comme un électron délocalisé, tu arrives à être à mes côtés et derrière moi en même temps ! Ton écoute et ton empathie, deux qualités qui me font défaut, m'ont permis de passer à travers les moments les plus difficiles et les plus stressants. Avec ton enthousiasme, tu étais toujours prête à m'encourager et à souligner le moindre progrès dans mon travail. Notre complicité, nos fous rires, nos jeux de mots et nos balades à vélo sont les parfaits compléments aux équations, aux échantillons et aux questions fondamentales dans ma vie de physicien. Merci de toujours être là pour moi.

Table des matières

Sommaire	i
Remerciements	iii
1 Introduction	1
1.1 Un effet et un système	1
1.1.1 Le transfert de charge	1
1.1.2 Pérovskites : diversifiés et versatiles	2
1.1.3 Exemples dans les cuprates	2
1.2 Description du projet	3
1.3 Matériaux : Cuprates	4
1.3.1 Structure	4
1.3.2 Diagramme de phases	5
1.4 Structure de la thèse	7
2 Méthode de croissance par ablation laser	9
2.1 Croissance par ablation laser pulsé	9
2.1.1 Laser	10
2.1.2 Substrat	11
2.1.3 Accord de maille	12
2.1.4 Cible	12
2.1.5 Atmosphère	13
2.1.6 Ablation	13
2.2 Recettes des bicouches	14
2.2.1 Jonction NIS	14
2.2.2 Jonction SIS	15
3 Théorie de la diffraction des rayons X	17
3.1 Considérations mathématiques	18

3.1.1	Transformée de Fourier	18
3.1.2	Transformée inverse	18
3.1.3	Produit de convolution	19
3.1.4	Symétries et transformées de Fourier	19
3.2	Théorie de la diffusion	20
3.2.1	Interaction lumière matière	20
3.2.2	Condition de diffraction	22
3.3	Fonction de densité électronique	22
3.3.1	Réseau de Bravais et réseau réciproque	22
3.3.2	Peigne de Dirac	24
3.3.3	Construction de la fonction de densité électronique	26
3.4	Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique	26
3.4.1	Positions des pics de diffraction	26
3.4.2	Amplitudes relatives	27
3.4.3	Extinction des pics d'ordre impair dans les cuprates de structures T et T'	27
3.4.4	Enveloppe des pics de diffraction	28
3.4.5	Transformée de Fourier des enveloppes des pics de diffraction	29
3.5	Échantillon aux dimensions finies	30
3.5.1	Fonction de densité électronique pour un échantillon aux dimensions finies	30
3.5.2	Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique	30
3.5.3	Enveloppe du pic de diffraction	31
3.5.4	Définition de la fonction $A^T(\mathbf{X})$	32
3.5.5	Prisme rectangulaire	32
3.6	Mesure de l'homogénéité	36
3.6.1	Définition de la distribution de tailles	36
3.6.2	Transformée de Fourier de la fonction enveloppe	37
3.6.3	Description de la fonction $A^T(X)$	38
3.6.4	Distribution d'orientations	40
3.6.5	Prisme rugueux	41
3.7	Effet des déformations	46
3.7.1	Modélisation des déformations	46
3.7.2	Déplacement, déformation et paramètre de maille	47
3.7.3	Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique	48
3.7.4	Transformée de Fourier de la fonction enveloppe	51
3.7.5	Distribution statistique de $w_z(Z)$	53
3.7.6	Champ de déformation $\bar{\epsilon}_z$	53

3.7.7	Déformations aléatoires	55
3.7.8	Profil selon \hat{z}	55
3.7.9	Profil selon \hat{x}	58
3.7.10	Déformations pour un échantillon inhomogène	62
3.7.11	Séparation des effets de tailles et des déformations	63
3.8	Forme générale de la fonction $A(\mathbf{G}, \mathbf{X})$	66
3.9	Modèle de déformations basé sur les dislocations d'interface	67
3.9.1	Dislocation d'interface	67
3.9.2	Champ de déplacement à proximité de l'interface	68
3.9.3	Champ de déplacement entre deux interfaces	69
3.9.4	Calcul des $\langle \bar{\epsilon}_z^n(Z) \rangle$	70
3.9.5	Forme de la fonction $A_G(X)$	71
3.10	Considérations théoriques liées à l'appareil de mesure sur les fonctions A_G	71
3.10.1	Effet de la résolution de l'appareil	72
3.10.2	Largeur des spectres et effet de « crochet »	73
3.10.3	Erreur d'alignement	76
3.11	Application du formalisme	77
4	Méthode expérimentale de la diffraction des rayons X	79
4.1	Mesure de la diffraction des rayons X	79
4.1.1	Système de coordonnées de l'appareil	79
4.1.2	Mesure dans l'espace réciproque	80
4.1.3	Orientation de l'échantillon	81
4.1.4	Balayer l'espace réciproque	82
4.1.5	L'appareil de mesure	83
4.2	Mesure $\theta - 2\theta$	85
4.2.1	Spectre large	87
4.2.2	Spectre d'enveloppe	87
4.3	Mesure en balancement	88
4.4	Résolution de l'appareil	88
4.4.1	Mesure $\theta - 2\theta$	89
4.4.2	Mesure en balancement	89
4.5	Source d'erreurs systématiques de l'appareil	90
4.5.1	Décalage en 2β	90
4.5.2	Décalage en z	90
5	Résultats et analyse des aspects structuraux	92

5.1	Description générale d'un spectre $\theta - 2\theta$	93
5.2	Phase parasite à l'interface	94
5.2.1	Identification de la phase parasite à l'interface	94
5.2.2	Élimination de la phase parasite	95
5.3	Spectres d'enveloppe : Résultats	96
5.3.1	Échantillon	96
5.3.2	Résultats de mesures $\theta - 2\theta$	97
5.3.3	Résultats de mesures en balancement	99
5.4	Paramètres de maille et contraintes globales	102
5.5	Transformée de Fourier des spectres	102
5.5.1	Note sur la normalisation	103
5.5.2	Mesures $\theta - 2\theta$	103
5.5.3	Mesures en balancement	105
5.5.4	Effet de « crochet »	105
5.5.5	Correction pour la résolution de l'appareil	106
5.6	Procédure d'extrapolation	107
5.6.1	Extrapolation de $\ln A(G, Z) $	109
5.6.2	Extrapolation $\arg [A(G, Z)]$	110
5.7	Taille et homogénéité	110
5.7.1	Distributions d'épaisseurs	110
5.7.2	Grandeurs caractéristiques dans le plan et distribution d'orientations	113
5.8	Étude des dislocations d'interface via le champ de déformations	115
5.8.1	Analyse des moments de $\bar{\epsilon}_z(Z)$	116
5.8.2	Discussion sur les valeurs des paramètres	119
5.8.3	Contribution des déformations sur les mesures en balancement	120
5.9	Commentaire sur la qualité de l'interface	121
6	Méthode expérimentale de la mesure de la résistance	122
6.1	Mesure de la résistance	123
6.1.1	Mesure longitudinale	123
6.1.2	Mesure longitudinale à contacts multiples	124
6.1.3	Mesure d'interface	124
6.1.4	Mesure de la tranchée	125
6.2	Fabrication des échantillons	125
6.2.1	Dessins à la pointe de diamant	126
6.2.2	Dessins par photolithographie	126
6.2.3	Gravure par faisceaux d'ions	128

6.2.4	Évaporation	130
6.3	Contacts électriques	130
6.3.1	Soudures à l'indium	130
6.3.2	Évaporation	130
6.3.3	Contacts pressés	132
6.4	Montages expérimentaux	134
7	Dommmages associés à la microfabrication	135
7.1	Dommmages liés à la gravure	135
7.2	Dommmages par oxydation des contacts	137
7.2.1	Contacts par évaporation	138
7.2.2	Contacts pressés	139
7.3	Caractérisation des régions dégradées	139
7.4	Injection d'un courant électrique dans une région dégradée	140
7.5	Opérations sans effet dégradant	142
7.6	Le défi de la microfabrication de dispositifs à base d'oxydes	142
8	Théorie des mesures de résistance	143
8.1	Équation de continuité	144
8.2	Modèle unidimensionnel	145
8.2.1	Description du système	145
8.2.2	Équations pour système quasi unidimensionnel	146
8.3	Barrière ohmique	147
8.3.1	Solution dans l'état NIN	148
8.3.2	Solution dans l'état NIS	149
8.3.3	Solution dans l'état SIS	150
8.4	Mesure longitudinale	150
8.4.1	Solution dans l'état NIN	151
8.4.2	Solution dans l'état NIS	152
8.4.3	Solution dans l'état SIS	153
8.4.4	Régimes linéaire et hyperbolique	153
8.4.5	Simulation de la mesure longitudinale	154
8.4.6	Évolution du profil de tension pour la mesure longitudinale	159
8.5	Mesure d'interface	161
8.5.1	Solution dans l'état NIN	162
8.5.2	Solution de l'état NIS	162
8.5.3	Solution de l'état SIS	163

8.5.4	Étude de la mesure d'interface	164
8.6	Limitation du modèle à barrière ohmique	167
8.7	Commentaire sur les mesures de transport dans les hétérostructures	168
8.8	Transport par effet tunnel	168
8.8.1	Courant tunnel	168
8.8.2	Non-linéarité	170
8.8.3	Asymétrie	171
8.8.4	Dépendance avec la température	172
8.9	Application de la modélisation	173
9	Résultats des mesures de résistance	174
9.1	Échantillon pour la mesure de résistance	175
9.2	Résultats des mesures de résistance longitudinale	176
9.2.1	Préparation de l'échantillon	176
9.2.2	Mesures entre 300 et 2 K sans champ magnétique	176
9.2.3	Évolution des anomalies avec le champ magnétique et identification des transitions supraconductrices	178
9.2.4	Profil de tension à la surface de l'échantillon	179
9.3	Implications des résultats de la mesure longitudinale	181
9.4	Résultats des mesures de résistance d'interface	182
9.4.1	Préparation de l'échantillon	182
9.4.2	Mesure de la tranchée	183
9.4.3	Description de l'injection du courant électrique	184
9.4.4	Caractérisation de la nature de l'interface (régime SIS)	185
9.4.5	Caractérisation de la nature de l'interface (régime NIS)	187
9.5	La nature de l'interface	187
9.5.1	Concentration en oxygène proche de l'interface	188
9.5.2	Contraintes à l'interface	189
9.5.3	Transfert de charge	190
9.6	Courbes IV de l'interface isolante	191
9.6.1	Résultats	191
9.6.2	Conductivité différentielle	192
9.6.3	Commentaire sur le type de transport	194
9.6.4	Dépendance en température et en champ magnétique	194
9.7	La nature de l'effet tunnel	195
9.8	Effet tunnel à travers le plateau de Mott	196

Conclusion	200
A Développements mathématiques (DRX)	204
A.1 Changement de variables de l'intégrale double	204
A.2 Transformée de Fourier rapide sur un domaine non linéaire	205
A.3 Extrapolation linéaire de la fonction $A(G, Z)$	207
A.4 Effet des erreurs d'alignement sur l'extrapolation de $A(G, Z)$	209
B Calcul des premiers moments du champ de déformation	210
B.1 Valeur moyenne	211
B.2 Variance	212
B.3 Dissymétrie (<i>skewness</i>)	214
C Réseaux de résistances	219
C.1 Élément de base de système d'équations linéaires	219
C.2 Simuler la supraconductivité	221
C.2.1 Excitations et conditions aux frontières	221
C.2.2 Conditions limites de type courant	222
C.3 Solution du système numérique linéaire	222
C.4 Solution du système numérique non linéaire	223
C.5 Solution itérative	223

Liste des figures

1.1	Structure cristalline d'une pérovskite	2
1.2	Structures cristallines des matériaux La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4	5
1.3	Diagramme de phase des cuprates	6
2.1	La chambre d'ablation par laser pulsé	10
2.2	Mouvements de la cible et du faisceau laser	14
2.3	Schémas temporels des recettes de bicouche	15
3.1	Schéma d'une famille de plans cristallins	23
3.2	Fonction enveloppe d'un échantillon aux dimensions finies	33
3.3	Fonction $A_G(X)$ pour un échantillon de taille fini	35
3.4	Fonction $A^T(X)$ pour un échantillon comportant une distribution de tailles	38
3.5	Fonction $A_G(X)$ pour une couche mince aux surfaces rugueuses	45
3.6	Fonction $A_G(Z)$ pour un échantillon de taille unique comportant des déformations	58
3.7	Fonction $A_G(X)$ pour un échantillon comportant des déformations	62
3.8	Schématisation des dislocations périodiques à une interface	68
3.9	Simulation de l'effet de la résolution de la mesure sur l'enveloppe des pics de diffraction	72
3.10	Simulation de l'effet de « crochet »	74
4.1	Schéma de mesure de la diffraction des rayons X	80
4.2	Schémas des angles du porte-échantillon	82
4.3	Domaine de l'espace réciproque accessible par la diffraction des rayons X	83
4.4	Photo de l'intérieur du diffractomètre Bruker	84
4.5	Exemples de spectres $\theta - 2\theta$	86
4.6	Schématisation des erreurs systématiques du diffractomètre	91
5.1	Analyse d'un spectre large dans l'espace réciproque	93

5.2	Comparaison des spectres de diffraction de deux échantillons avec ou sans phase parasite	95
5.3	Images TEM en coupe d'interfaces entre le LSCO et le PCCO avec et sans la présence de la phase parasite	96
5.4	Mesures $\theta - 2\theta$ des enveloppes des pics de diffraction pour une bicouche PCCO/LSCO	97
5.5	Évaluation du paramètre de maille en fonction de l'ordre du pic de diffraction	98
5.6	Mesures corrigées et recentrées des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour une bicouche PCCO/LSCO	100
5.7	Mesures en balancement des enveloppes des pics de diffraction pour une bicouche PCCO/LSCO	101
5.8	Mesures corrigées et recentrées des enveloppes des pics de diffraction en balancement pour une bicouche PCCO/LSCO	101
5.9	Amplitudes et phases des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour la couche de LSCO	104
5.10	Amplitudes et phases des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour la couche de PCCO	104
5.11	Amplitudes des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en balancement pour les couches de LSCO et PCCO	106
5.12	Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction associés au substrat de SrTiO ₃	107
5.13	Amplitudes corrigées des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction pour une bicouche PCCO/LSCO	108
5.14	Extrapolation du module de $A(G, Z)$ pour une bicouche PCCO/LSCO	111
5.15	Estimation des distributions d'épaisseurs pour une bicouche de PCCO/LSCO et re-normalisation des fonctions $A(G, Z)$ et $A^T(Z)$	112
5.16	Estimation des tailles caractéristiques dans le plan et des distributions d'orientations pour une bicouche de PCCO/LSCO	114
5.17	Images TEM en coupe des dislocations d'interface entre le LSCO et le PCCO	116
5.18	Moments mesurés du champ de déformations pour les couches de LSCO et PCCO	117
6.1	Schémas des différents types de mesures de résistance	124
6.2	Photographie au microscope de soudures à l'indium sur une couche mince	126
6.3	Contacts par évaporation	131
6.4	Microsoudures sur des contacts déposés par évaporation	132
6.5	Schématisation des contacts pressés	133
6.6	Photographies de la presse à contacts	134
7.1	Résultats de gravures par faisceaux d'ions	137
7.2	Photographies au microscope de la dégradation causée par l'évaporation de contacts Au/Cr	138

7.3	Photographies au microscope de contacts pressés	139
7.4	Mesure de la résistance d'une zone dégradée par l'évaporation de contacts	140
7.5	Injection d'un courant électrique dans une région détériorée	141
8.1	Discrétisation du système quasi unidimensionnel	146
8.2	Schéma de la distribution du courant dans une bicouche	149
8.3	Schéma de la configuration des contacts pour la mesure longitudinale	151
8.4	Simulation numérique de la dépendance en température d'une mesure longitudinale	156
8.5	Profils de tension et distribution du courant pour la simulation du modèle à barrière ohmique	160
8.6	Schéma de la configuration des contacts pour la mesure d'interface	161
8.7	Simulation numérique de la dépendance en température d'une mesure d'interface	165
9.1	Photographies des régions d'un échantillon utilisées pour les mesures de résistance	175
9.2	Résistance longitudinale d'une bicouche de LSCO et de PCCO	177
9.3	Évolution des anomalies dans la résistance longitudinale d'une bicouche de LSCO et de PCCO avec l'application d'un champ magnétique	178
9.4	Évaluation du profil de tension à la surface d'une bicouche de LSCO et de PCCO	180
9.5	Résistance de la tranchée entre des îlots	183
9.6	Résistances d'interface entre le PCCO et le LSCO	184
9.7	Résistance par unité de surface de l'interface entre le PCCO et le LSCO	186
9.8	Évolution de la résistance de l'interface entre le PCCO et le LSCO avec l'application d'un champ magnétique	188
9.9	Résistance longitudinale d'une bicouche de LSCO et de PCCO déposée sous O ₂	189
9.10	Courbes IV de l'interface PCCO/LSCO et conductance différentielle	192
9.11	Reproductibilité de la conductivité de l'interface	193
9.12	Évolution des courbes de conductivité de l'interface PCCO/LSCO avec la température et l'application d'un champ magnétique	195
9.13	Schéma de la formation de la barrière isolante	197
9.14	Déformation de la barrière de potentiel par l'application d'une tension électrique	199
A.1	Schématisation du changement de variable pour les intégrales doubles	205
C.1	Élément d'un réseau de résistances	219
C.2	Schéma de la solution itérative d'un réseau de résistances comportant des éléments non linéaires	224

Liste des tableaux

1.1	Paramètres de maille des cuprates LSCO et PCCO	5
1.2	Résistivités des cuprates supraconducteurs LSCO et PCCO	7
2.1	Paramètres de maille dans le plan des substrats et des composés	12
2.2	Taux de croissance	14
5.1	Estimation de la largeur de la distribution d'orientations à partir de différents pics de diffraction des couches de LSCO et PCCO	114
5.2	Résultats des ajustements de courbe pour les champs de déformation	118
6.1	Paramètres expérimentaux de la gravure par faisceau d'ions	129
8.1	Paramètres de la simulation de la mesure longitudinale	154
8.2	Paramètres de la simulation de transport à travers l'interface	166

Chapitre 1

Introduction

L'interface, en physique du solide, est le lieu où deux matériaux se rencontrent et interagissent, ce qui permet parfois à de nouvelles propriétés d'émerger. Par exemple, le comportement des électrons aux alentours d'une interface peut être très différent de celui des électrons des simples matériaux. Ces nouveaux comportements sont souvent l'ingrédient clé à l'origine de plusieurs dispositifs électroniques aux propriétés remarquables.

1.1 Un effet et un système

Afin d'entamer l'étude d'une interface intéressante, il est nécessaire de choisir un effet d'interface ainsi qu'un système dans lequel celui-ci pourrait être observé. Nous justifions dans les prochaines sections pourquoi nous nous intéresserons au transfert de charge dans une bicouche à base de cuprates supraconducteurs.

1.1.1 Le transfert de charge

Le mécanisme du transfert de charge est un excellent exemple d'effet d'interface en physique du solide et est largement utilisé dans l'industrie des semiconducteurs à base de silicium. Il est à la base de la jonction $p-n$ qui rend possible la fabrication de dispositifs comme des diodes ou des transistors. L'observation de l'effet Hall quantique dans, par exemple, des hétérostructures de GaAs dopé et non dopé est également attribuable à ce mécanisme. Ces dispositifs peuvent également être contrôlés à l'aide d'une tension de grille via un effet de champ qui est une version dynamique du transfert de charge.

Dans ces exemples, le transfert de charge est principalement utilisé pour moduler la densité de porteurs de charge qui permet au semiconducteur de passer d'un état isolant à un état métallique ou vice-versa. Ces deux états de la matière sont les deux comportements extrêmes que peuvent adopter ces matériaux. Or, d'autres classes de matériaux qui présentent une variété beaucoup plus large d'états différents de la matière pourraient eux aussi être influencés par un transfert de charge.

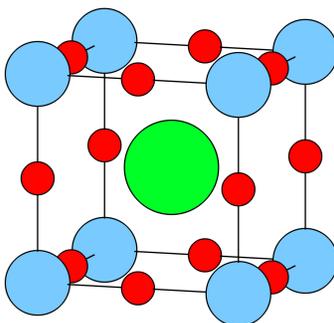


FIGURE 1.1 – Structure cristalline d’une pérovskite ABO_3 . Légende : A ●, B ● et O ●. Figure réalisée avec VESTA [2].

1.1.2 Pérovskites : diversifiés et versatiles

Les matériaux de la grande famille des oxydes, dites pérovskites, en sont d’excellents exemples. Ceux-ci sont généralement caractérisés par une formule chimique du type ABO_3 où A est une terre rare (ou un alcalino-terreux) et B, un métal de transition. Il en existe donc une très grande diversité. Ils sont de structure cubique ou presque cubique, représentée à la figure 1.1, dont chaque arête est formée par les liaisons B – O – B. Ces liaisons font en sorte que tous ces matériaux possèdent des paramètres de maille qui se situent majoritairement entre 3.8 et 4.5 Å [1]. Il existe donc un très grand nombre de combinaisons de pérovskites qui peuvent être déposées de manière épitaxiale les unes sur les autres pour former des hétérostructures qui pourraient exploiter des effets d’interface comme le transfert de charge.

On ajoute à cette liste d’autres structures non cubiques, mais qui possèdent des mailles élémentaires qui présentent le même type de face carrée, et qui peuvent donc également être combinées aux pérovskites à l’intérieur d’hétérostructures. La famille des cuprates supraconducteurs fait partie de ce groupe élargi. Nous présenterons ces matériaux plus en détail à la section 1.3. Comme leur nom l’indique, ces matériaux sont des supraconducteurs. De plus, ce comportement est principalement contrôlé par la densité de porteurs. Cela en fait des candidats idéaux pour l’observation du mécanisme de transfert de charge dans un nouveau type de structure.

1.1.3 Exemples dans les cuprates

Plusieurs travaux tant théoriques qu’expérimentaux ont déjà été menés pour étudier le phénomène du transfert de charge dans les systèmes à base de cuprates supraconducteurs.

Le groupe de Bozovic a conduit de nombreuses études expérimentales sur les hétérostructures de cuprates $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (LSCO) et La_2CuO_4 (LCO). Plusieurs indications démontrent effectivement que le transfert de charge peut être utilisé dans ces systèmes pour moduler et même amplifier la supraconductivité de ce type de matériau. Par exemple, des couches minces de LCO et de $La_{1.55}Sr_{0.45}CuO_4$ orientées selon l’axe c ont été combinées en une bicouche pour obtenir une phase supraconductrice absente des couches minces prises individuellement [3]. Ce résultat laisse croire qu’un transfert de charge s’effectue selon l’axe c entre ces deux matériaux permettant d’obtenir un

dopage optimal quelque part proche de l'interface. Étant donné que les deux couches partagent exactement la même structure, l'une étant une version dopée de la première, il est également probable que l'inter diffusion des atomes dopants de Sr ait le même effet [4]. Les auteurs fournissent néanmoins des données convaincantes de microscopie par transmission d'électrons en balayage (STEM) et de spectroscopie des pertes d'énergie électronique (EELS) pour démontrer que ce n'est pas le cas.

Le transfert de charge dans le plan a également fait le sujet de travaux de recherche entre des cuprates aux dopages opposés. Des couches minces épitaxiales de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ont été réunies sous la forme de jonctions en rampe [5]. Des mesures de résistivité à travers ces interfaces ont montré que le transport s'y effectue par effet tunnel, révélant l'existence d'une barrière isolante entre ces deux matériaux. Ce phénomène a alors été attribué à un transfert de charge entre ces deux matériaux provoquant une région de dopage nul permettant ainsi l'ouverture d'un gap de Mott.

Dans des travaux parallèles du même groupe, des jonctions selon l'axe c dans des bicouches ont également été réalisées avec les mêmes matériaux. Encore une fois, du transport par effet tunnel à travers l'interface indiquait la présence d'une zone isolante générée par un possible transfert de charge. Des images TEM révélaient cependant une interface très rugueuse, alors que des mesures par diffraction des rayons X indiquaient la présence importante des phases parasites $(\text{Pr}, \text{Ce})_2\text{O}_3$ pouvant compromettre les interprétations.

1.2 Description du projet

Afin d'améliorer nos connaissances et notre savoir-faire dans les dispositifs à base d'oxydes, l'objectif de ce projet de thèse est d'abord de fabriquer une jonction selon l'axe c d'excellente qualité cristalline entre un cuprate dopé en trous $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO) et un dopé en électrons $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (PCCO) sous forme d'une bicouche. La croissance sera effectuée par ablation laser pulsé (PLD) qui sera suivie d'une série de procédures de microfabrication pour préparer les échantillons. On voudra ensuite démontrer l'existence, ou non, d'un phénomène de transfert de charge à l'interface entre ces deux matériaux. Le cas échéant, on caractérisera la nature du comportement électronique dans la zone affectée par ce transfert.

La bicouche sera donc caractérisée selon deux aspects principaux : la structure cristalline et le transport électrique à travers l'interface. Le premier sera particulièrement étudié par la mesure de la diffraction des rayons X (DRX), mais également via des images de microscopie électronique en transmission (TEM). L'accent sera mis sur l'obtention d'une interface de grande qualité, entre autres, en ce qui a trait à sa rugosité.

Le second aspect sera abordé via des mesures de résistance. Des mesures dites *longitudinales* seront effectuées pour caractériser la bicouche dans son ensemble alors que des mesures à travers l'interface permettront d'isoler le comportement spécifique de cette région. À l'aide d'un modèle analytique, nous verrons que les inhomogénéités dans la distribution du courant dans l'échantillon jouent un rôle déterminant et peuvent influencer grandement les résultats des mesures.

Notons finalement que l'étude de l'interface dans la jonction $p-n$ à base de cuprate supraconducteur est une occasion de développer des outils et des techniques de mesure et d'analyse qui

pourront être fort utiles dans l'exploration de nouveaux systèmes éventuels sous forme d'hétérostructures en couches minces. C'est pourquoi certaines parties de l'analyse, en particulier pour la diffraction des rayons X, seront poussées bien au-delà de ce qui est essentiel dans le cadre immédiat de ce projet. Elles serviront néanmoins de preuves de concepts et nous enseigneront des leçons importantes qui pourront, nous l'espérons, être utiles dans des contextes futurs.

1.3 Matériaux : Cuprates

Les matériaux impliqués dans ce projet font partie de la famille des cuprates supraconducteurs. Nous utiliserons spécifiquement les composés $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ qui sont respectivement des cuprates dopés en trous et en électrons. Ces matériaux sont complexes et leurs propriétés, en particulier l'origine de leur supraconductivité, font encore l'objet d'efforts de recherche et de débats. Nous ne pourrions donc pas en faire ici des descriptions exhaustives. Nous réunirons plutôt, dans les prochaines sections, uniquement les informations qui seront éventuellement cruciales dans notre processus d'analyse et à la compréhension des comportements de la bicouche.

1.3.1 Structure

Les deux composés utilisés dans les bicouches ont des structures qui sont basées sur les matériaux parents La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 . Ces structures cristallines, respectivement notées T et T' , sont très semblables et leurs mailles élémentaires du type corps centré sont illustrées à la figure 1.2. Elles sont caractérisées par la présence de plans carrés de CuO_2 dans le plan ab . Ce sont eux qui permettent, en particulier, de combiner ces matériaux dans des hétérostructures composées selon l'axe c . Ces plans sont séparés par des atomes de terre rare et d'oxygène. Une portion des atomes de terre rare peut être substitué respectivement par des atomes de Sr ou de Ce pour provoquer des dopages en trous et en électrons de ces structures. Nous y reviendrons lorsque nous aborderons les diagrammes de phase de ces matériaux à la section suivante.

Les deux structures, T et T' , se distinguent d'abord par le positionnement des atomes d'oxygène hors des plans de CuO_2 . En particulier, la structure du LCO comporte des oxygènes apicaux positionnés directement au-dessus et en dessous des atomes de Cu. De plus, bien que la structure de Pr_2CuO_4 soit toujours tétragonale (groupe $4/mmm$), celle de La_2CuO_4 est tétragonale à très haute température et transite dans un état de plus basse symétrie orthorhombique (groupe $Cmca$) sous environ 500 K [6]. La température critique de cette transition de phase structurale décroît avec le contenu en Sr et s'annule pour un dopage de $x = 0.22$.

Les dimensions des mailles élémentaires de ces matériaux sont réunies au tableau 1.1. Pour la structure du LCO, la valeur du paramètre a est une valeur moyenne approximative basée sur la structure orthorhombique de ce matériau.

Les valeurs des paramètres de maille a impliquent que la combinaison de ces deux matériaux, ou de leurs versions dopées, sous forme de bicouche selon l'axe c résulte en un désaccord de maille d'environ 4 % à l'interface. Cela représente une valeur relativement élevée et laisse présager que la croissance de ces matériaux en bicouche présentera un certain défi.

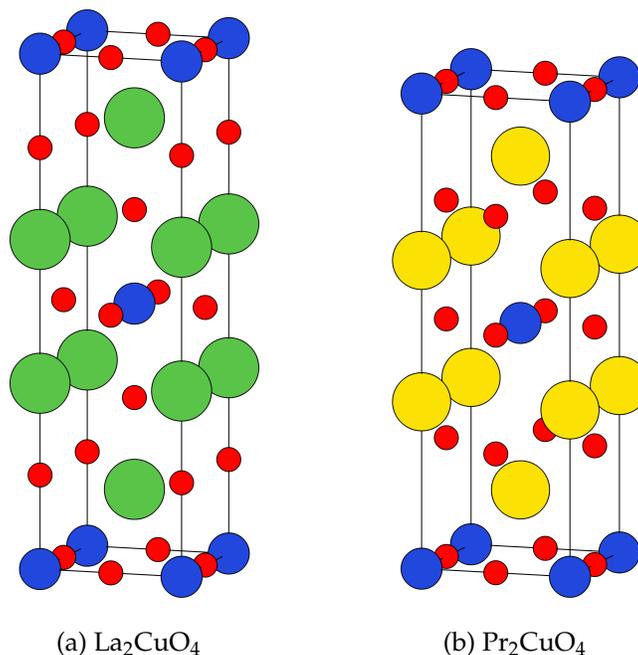


FIGURE 1.2 – Structures cristallines des matériaux La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 . Légende : La ●, Pr ●, Cu ● et O ●

Composé	a (Å)	c (Å)	Référence
La_2CuO_4	$\sim 3.80^*$	13.1669(2)	[7]
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	3.7793(1)	13.2260(3)	[8]
Pr_2CuO_4	3.9615(1)	12.2140(5)	[9]
$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	3.945(5)	12.150(5)	[10, 11]

TABLE 1.1 – Paramètres de maille des cuprates LSCO et PCCO à la température de la pièce. *Valeur moyenne calculée par approximation de la structure orthorhombique en une structure tétragonale.

1.3.2 Diagramme de phases

Les matériaux parents La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 comportent normalement un électron par cellule unité dans leurs couches énergétiques les plus près du niveau de Fermi. Ils sont donc à demi remplis. Selon la théorie des bandes, ces matériaux seraient donc des métaux. Néanmoins, les fortes interactions présentes dans ceux-ci en font plutôt des isolants de Mott antiferromagnétiques [12].

Comme on l'a déjà mentionné, il est possible de substituer des atomes de terre rare dans ces composés afin de les doper respectivement en trous et en électrons. Les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ seront donc moins qu'à demi remplis alors que les $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ seront au-dessus du demi-remplissage. De manière analogue aux domaines des semiconducteurs, on identifie ces dopages comme étant de type p et de type n .

Ces substitutions permettent de modifier considérablement les comportements électroniques et génèrent des diagrammes de phases similaires en fonction du dopage et de la température. La

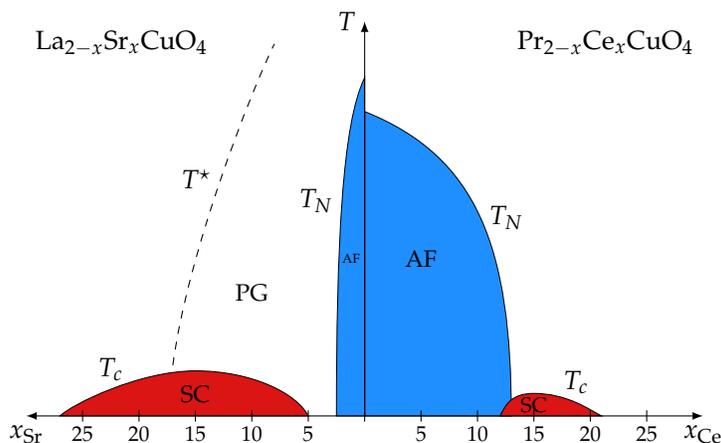


FIGURE 1.3 – Diagramme de phase dopage-température des cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. Inspiré de [12, 13]. À dopage nul, les deux composés sont des isolants de Mott.

figure 1.3 montre ceux-ci réunis sous la forme d'un seul diagramme de phases en fonction du dopage en trous (vers la gauche) ou en électron (vers la droite) et de la température.

L'aspect le plus remarquable des diagrammes de phases de ces matériaux reste l'apparition d'une phase supraconductrice (SC) pour un certain domaine de valeurs de dopage et des températures situées sous la valeur de T_c . Notons immédiatement que pour obtenir de la supraconductivité dans le composé PCCO, il est nécessaire que celui-ci comporte des défauts en oxygène [10, 14]. Le côté droit du diagramme de phase présenté ici est donc celui des composés qui comportent de tels défauts. Le composé stoechiométrique en oxygène ne présente aucune phase SC [15].

Décrivons d'abord le diagramme de phase du composé dopé en trous. On peut voir que la phase antiferromagnétique (AF) résiste à un léger dopage en Sr. La température de Néel (T_N) s'annule rapidement pour un dopage d'environ 0.03. Au-delà de ces valeurs, le matériau entre dans la phase pseudogap (PG). La perte d'une partie de sa densité d'états au niveau de Fermi fait en sorte qu'il se comporte comme un semiconducteur, c'est-à-dire que sa résistance augmente en abaissant la température. À partir d'un dopage de 0.05, le composé peut transiter dans un état supraconducteur (SC) aux basses températures. Cette phase subsiste jusqu'à des dopages de l'ordre 0.27 et la température critique atteint un maximum au dopage optimal de 0.15.

Du côté dopé en électrons, la phase AF résiste à de plus grandes valeurs de dopage allant jusqu'à environ 0.12. Dans ce cas, les phases AF et SC sont directement adjacentes sur le diagramme [13]. La phase supraconductrice apparaît pour un domaine de dopage allant de 0.12 à 0.21 et sa température critique culmine également pour un dopage de 0.15.

Étant donné que le composé $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ est dopé en électrons et que $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ est dopé en trous, on peut s'attendre à ce que le premier ait un potentiel chimique plus élevé que le second. Des mesures par photoémission montrent qu'il existe une différence entre ces potentiels chimiques pour les composés parents Nd_2CuO_4 (similaire à Pr_2CuO_4) et La_2CuO_4 d'environ 300 meV [16, 17]. Cette différence s'accroît avec leurs dopages respectifs [18].

De la même manière que dans une jonction $p-n$ à base de semiconducteurs, la différence de potentiel chimique entre les matériaux $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ devrait provoquer un trans-

Composé	ρ_{ab} (Ω cm)		ρ_c (Ω cm)		Référence
	~ 2 K	300 K	~ 2 K	300 K	
$\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$	> 1	2×10^{-2}	$\sim 1 \times 10^3$	2×10^2	[21]
$\text{La}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CuO}_4$	1×10^{-1}	1×10^{-2}	$\sim 1 \times 10^2$	1×10^2	
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$	0	6×10^{-4}	0	2×10^{-1}	[22, 23]
$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	0	1×10^{-4}			[24]
$\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4^*$	3×10^{-3}	2×10^{-3}	7	5	[25]
Nd_2CuO_4	$> 1 \times 10^2$	1×10^1			[26]
$\text{Nd}_{1.975}\text{Ce}_{0.025}\text{CuO}_4$	$\sim 1 \times 10^{-1}$	1×10^{-2}	$\sim 2 \times 10^2$	$\sim 1 \times 10^2$	
$\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$	0	1×10^{-4}	0	4	

TABLE 1.2 – Résistivités des cuprates supraconducteurs LSCO, PCCO et NCCO pour différents dopages et différentes températures. *Valeurs pour le composé stoechiométrique en oxygène.

fert de charge à l'interface. La recombinaison des électrons du PCCO avec les états inoccupés du LSCO générerait alors une zone d'appauvrissement, proche de l'interface, ou la densité de porteurs devrait tendre vers le demi-remplissage [19]. Une vision naïve de ce phénomène nous incite à croire qu'une jonction entre les composés $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ devrait balayer, en fonction de la position suivant l'épaisseur, tous les dopages situés entre ces deux points du diagramme de phase. En particulier, le centre de la jonction serait caractérisé par une zone isolante de Mott qui devrait être très résistive et donc facilement détectable par des mesures de transport électrique [20].

On termine la présentation de ce diagramme de phase en listant, au tableau 1.2, quelques valeurs de résistivités dans le plan ρ_{ab} et hors plan ρ_c aux températures de 2 et 300 K pour quelques valeurs de dopage. Ces valeurs nous seront éventuellement utiles dans l'analyse des propriétés de transport de nos jonctions.

1.4 Structure de la thèse

Cette thèse couvrira autant les aspects structuraux des bicouches que ses propriétés de transport. On la sépare donc en deux grandes parties.

On commencera la première partie au chapitre 2 avec la méthode utilisée pour la croissance des bicouches $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. On abordera ensuite l'expérience de la diffraction des rayons X par un cristal en présentant un cadre théorique très exhaustif tout au long du chapitre 3. Celui-ci couvrira différents phénomènes qui influencent cette mesure spectroscopique comme l'effet des dimensions finies de l'échantillon sondé, mais également l'impact des déformations structurales. On y montrera également un modèle basé sur les dislocations d'interfaces pour expliquer la forme des spectres obtenus. On poursuivra sur ce sujet avec la description de la méthode expérimentale pour cette technique de mesure (chapitre 4). On conclura la première partie de la thèse avec le chapitre 5 en présentant de nombreux résultats de mesure de la diffraction des rayons X par une bicouche. En s'appuyant sur notre cadre théorique, on effectuera une analyse

poussée de la qualité cristalline de ces structures, mais également de leurs dimensions et même des champs de contraintes aux interfaces provoqués par les désaccords de maille.

La seconde partie traitera, quant à elle, des propriétés de l'interface dans les bicouches. On tentera d'y démontrer l'existence d'un transfert de charge à l'aide de mesure de résistivité. Le chapitre 6 introduira les bases expérimentales de la mesure de la résistance. On y traitera de la mesure elle-même, mais également de la préparation de l'échantillon via des étapes de microfabrication. Les différents procédés de microfabrication seront la source de plusieurs différents types de dommages sur les échantillons. La description de ceux-ci ainsi que les solutions trouvées, le cas échéant, formeront le chapitre 7. Au cours du chapitre 8, nous étudierons, d'un point de vue théorique, comment le courant électrique se distribue dans une hétérostructure où deux couches supraconductrices sont séparées par une barrière résistive. Nous verrons que certaines précautions doivent être prises pour que la caractérisation du transport dans ce type de système soit instructive. Ce chapitre traitera ensuite, brièvement, du transport par effet tunnel. On présentera finalement, au chapitre 9, les différents résultats des mesures de résistance. Nous tenterons, à partir de ceux-ci, de démontrer l'existence d'un phénomène de transfert de charges via la présence d'une barrière isolante à l'interface entre les couches de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.

Chapitre 2

Méthode de croissance par ablation laser

L'ablation par laser pulsé est une technique de dépôt de couches minces. Elle est particulièrement adaptée pour la croissance de couches minces d'oxydes comme les cuprates [11, 27]. Elle permet d'obtenir des couches minces épitaxiales d'excellente qualité avec une précision de l'ordre de l'atome. Sa flexibilité permet de croître différents composés, et ce, à l'aide d'un même montage. Les conditions de croissances peuvent facilement être modifiées en cours de dépôt. Cela peut être mis à profit pour déposer plusieurs couches minces une à la suite de l'autre, afin de fabriquer une hétérostructure. C'est donc avec cette technique que nous aborderons la croissance des bicouches de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Nous commencerons ce chapitre en décrivant les aspects techniques les plus importants de cette méthode de croissance. Nous établirons ensuite les « recettes » de dépôt, c'est-à-dire les conditions de croissances, utilisées pour la croissance des bicouches.

2.1 Croissance par ablation laser pulsé

La figure 2.1 illustre schématiquement cette technique de dépôt. On utilise l'énergie d'un laser focalisé (a) pour arracher des atomes d'une cible (b) qui sont dirigés vers un substrat (d) situé en face de la cible pour s'y déposer. La cible est une version polycristalline du composé qu'on désire déposer qui a, en général, la même stœchiométrie.

Les atomes arrachés ont une très grande énergie cinétique et subissent des collisions entre eux et avec les atomes du gaz présent dans la chambre. Cela génère un plasma en expansion qui a l'apparence d'une plume perpendiculaire à la surface de la cible (c). La pression de gaz dans la chambre d'ablation contrôle, entre autres, les dimensions de la plume. En ajustant cette pression, on arrive à ce que certains de ces atomes soient adsorbés à la surface du substrat. À pression trop faible, les atomes seront trop énergétiques et graveront le substrat ; à pression trop haute, trop peu d'atomes se rendront jusqu'à celui-ci. Le substrat est maintenu à haute température par un élément chauffant (e) pour maintenir la mobilité des atomes adsorbés et favoriser une croissance épitaxiale.

Il est important de noter que la portée du plasma peut varier d'un élément chimique à l'autre. Pour un composé, la stœchiométrie de la cible ne sera peut-être plus respectée à la surface du

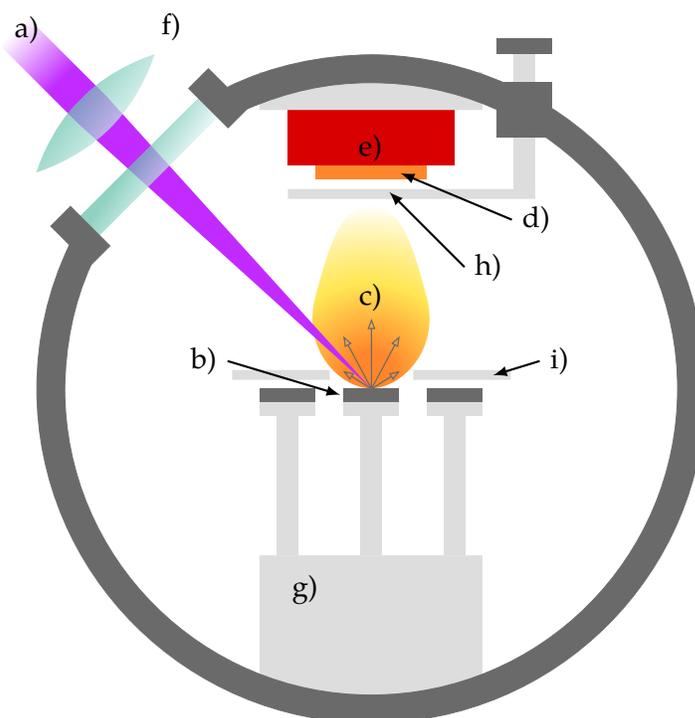


FIGURE 2.1 – Schéma de la chambre d’ablation et de ses différents éléments : a) Faisceau laser, b) Cible, c) Plume (plasma), d) Substrat, e) Élément chauffant, f) Lentille convergente, g) Carrousel de cibles, h) Cache substrat, i) Cache cibles.

substrat. Il peut alors être nécessaire d’ajuster les proportions des différents éléments dans la cible pour compenser ces déficiences.

La chambre est également équipée d’un carrousel de cibles (g) qui permet de changer de matériau au cours d’une même expérience de croissance. Les surfaces des cibles en attente sont protégées derrière une cache (i) pour éviter la contamination pendant l’ablation.

2.1.1 Laser

On utilise un laser excimère Kr-F qui génère des impulsions de lumière ultraviolette ($\lambda = 248 \text{ nm}$) d’environ 20 ns avec un taux de répétition qui peut aller de 1 à 20 Hz. Le laser passe d’abord à travers une fenêtre rectangulaire qui permet d’isoler la section la plus uniforme du faisceau située au centre. Ensuite, une série de miroirs permet de diriger celui-ci vers l’intérieur de la chambre d’ablation en direction de la cible. Juste avant son entrée par une fenêtre de quartz, le faisceau traverse une lentille convergente (f) qui permet de le focaliser directement sur la cible. La focalisation permet d’atteindre une densité d’énergie d’environ 1 J/cm^2 nécessaire à l’ablation des atomes de la cible.

La puissance effective du laser varie avec son utilisation. Il est donc nécessaire de la calibrer avant chaque dépôt. Pour ce faire on positionne un photo-détecteur à l’intérieur de la chambre d’ablation immédiatement après la fenêtre de quartz. On active le laser manuellement pour émettre

un pulse à la fois et on contrôle l'énergie totale détectée. On ajuste ensuite la tension électrique de la décharge qui génère le pulse laser entre 16 et 21 kV afin d'obtenir l'énergie voulue. Cette procédure doit être faite avant le dépôt car elle nécessite que la chambre soit ouverte.

2.1.2 Substrat

Les dépôts sont faits sur des substrats cristallins taillés et polis selon une direction cristalline particulière. Pour ce projet nous avons utilisé des substrats de STO (SrTiO_3) et de LSAT¹ orientés selon la direction [001]. Le choix de ces substrats et de cette direction est expliqué à la section suivante.

Les substrats sont fournis par la compagnie Crystec et viennent sous la forme de monocristaux de dimensions $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 500 \mu\text{m}$. Une seule des deux surfaces les plus grandes est polie. Ces dimensions sont généralement plus grandes que ce qui est nécessaire pour effectuer des mesures de diffraction des rayons X et de transport. Par soucis d'économie, ceux-ci sont généralement coupés en 2 ou 3 parties égales.

Cette coupe peut être faite avant ou après le dépôt. Couper les substrats avant le dépôt risque de contaminer la surface de ceux-ci et donc de diminuer la qualité de la couche mince. On préférera couper les substrats avant le dépôt uniquement lors de la phase d'optimisation des conditions de croissance. Une fois ces conditions établies, on pourra effectuer le dépôt sur un substrat de pleine grandeur pour ensuite le couper et obtenir plusieurs échantillons de qualité optimale.

Pour éviter d'abîmer la couche mince pendant le découpage, on étale d'abord une couche de résine. La résine est la même que celle utilisée pour l'étape de photolithographie qui est décrite à la section 6.2.2. À l'aide d'une pointe à tracer en diamant (scriber), on définit, par gravure, les lignes de coupe à la surface de l'échantillon. On utilise ensuite un cliveur qui est constitué de deux butoirs en polymère montés sur des micromanipulateurs et d'une rainure convexe tracée sur un bloc d'aluminium. En alignant la ligne gravée avec la rainure et en appliquant une force de chaque côté de celle-ci avec les butoirs, on arrive à cliver l'échantillon. La cassure se produit généralement de manière franche le long de la ligne gravée. La résine peut ensuite être retirée comme cela est expliqué à la section sur la microfabrication.

Le substrat, coupé ou non, est collé avec de la laque d'argent sur une plaque de saphir qui sert de porte-échantillon tout le long du dépôt. Le substrat est ensuite installé dans la chambre d'ablation et est chauffé sous vide. La température visée pour l'élément chauffant est généralement autour de $950 \text{ }^\circ\text{C}$. Comme on utilise un élément chauffant radiatif, la température réelle du substrat est en fait inférieure d'un peu plus d'une centaine de degrés, mais nous n'avons pas accès à une mesure précise de celle-ci.

Remarque - L'étape de chauffage peut également être faite sous une atmosphère d'environ 25 mTorr de O_2 . Les substrats étant des oxydes, cela semble réduire la dégradation de la surface du substrat par désorption d'oxygène.

Composé/Substrat	a (Å)	Référence
SrTiO ₃	3.905	[28]
(LaAlO ₃) _{0.3} (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0.7}	3.868	[29]
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	3.7793	[8]
Pr _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	3.945	[10]

TABLE 2.1 – Paramètres de maille dans le plan des substrats et des composés

2.1.3 Accord de maille

Le fait de déposer sur une surface différentes espèces d'atomes dans des proportions données n'est pas suffisant pour obtenir une structure cristalline donnée comme celle des cuprates. Il faut que la croissance de celle-ci soit la plus favorable pour que les atomes s'organisent dans l'espace selon cette structure particulière.

Le substrat joue un rôle déterminant dans l'obtention d'une phase cristalline plutôt qu'une autre. Les atomes à la surface de celui-ci forment une structure périodique qui comporte des sommets et des vallées sur lesquelles les atomes déposés viennent s'organiser. Si cette périodicité est la bonne, on pourra croître la structure voulue. On cherche donc à utiliser un substrat qui possède des paramètres de maille, dans le plan de sa surface, similaires à ceux du composé que l'on veut déposer. On parle alors d'accord de maille.

Pour la croissance d'hétérostructures, chaque couche subséquente doit se déposer sur la couche précédente. Il est donc nécessaire de conserver cet accord de maille d'une couche à l'autre.

Les paramètres de mailles des substrats de STO et de LSAT ainsi que des composés LSCO et PCCO sont présentés au tableau 2.1. On remarque que les valeurs sont toutes relativement proches les unes des autres. Le LSCO possède néanmoins un paramètre de maille significativement plus petit que celui des autres composés et son désaccord de maille est d'environ 4 % avec les autres composés. Comme celui-ci sera situé entre le substrat et la couche de PCCO, il sera susceptible à une contrainte en tension dans le plan aux deux interfaces.

2.1.4 Cible

Les cibles sont fabriquées à partir de poudres ayant, en général, la même stoechiométrie que le composé que l'on désire croître. Ces poudres sont comprimées et chauffées à haute température. Le résultat prend la forme d'une pastille solide d'environ 2.5 cm de diamètre. La fabrication de cibles homogènes et résistantes comporte son lot de techniques et de subtilités qu'on n'abordera pas ici.

La croissance de couches minces de cuprates dopés aux électrons (dont le composé PCCO) est généralement accompagnée de l'apparition de structures secondaires. Celles-ci sont de structures chimiques (Pr, Ce)O₂ et (Pr, Ce)₂O₃ [30] et forment des couches interstitielles et épitaxiales avec le reste du dépôt. On les regroupe souvent sous le terme « phases parasites ». Celles-ci compromettent l'homogénéité des couches minces de ces composés.

Pour éviter leur apparition, on doit fournir des conditions qui déstabilisent leur structure. Une

1. (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7}

manière d’y arriver est d’augmenter l’apport en Cu à la surface du substrat. En effet, comme cette structure n’inclut pas cet atome, on peut s’attendre à ce que la structure voulue soit favorisée. En pratique, on utilise une cible qui comporte un excédant de 5 % en Cu. Cela permet d’éliminer complètement l’apparition de ces phases [24].

2.1.5 Atmosphère

La croissance d’oxydes par ablation laser se fait généralement sous une faible pression (environ 200 mTorr) de O₂. Néanmoins, pour ce projet, nous utiliserons également une atmosphère de N₂O lors de la croissance du PCCO. En effet, pour que ce composé soit supraconducteur il est nécessaire qu’il comporte des lacunes en oxygène (voir la section 1.3.2). L’utilisation d’une atmosphère d’environ 200 mTorr de N₂O permet de générer une pression partielle d’oxygène plus faible dans la chambre et ainsi favoriser ces lacunes tout en conservant une pression totale similaire qui permet de conserver les caractéristiques du plasma généré par les impulsions du laser.

Dans tous les cas, l’atmosphère dans la chambre est réalisée en équilibre dynamique entre une pompe turbo tournant à 380 Hz et un débitmètre contrôlant l’apport de gaz dans la chambre. Cela permet de régénérer en continu la composition de cette atmosphère.

2.1.6 Ablation

L’étape de l’ablation consiste à attaquer la cible avec les impulsions laser pour en arracher des atomes. On effectue une première ablation des cibles qui seront utilisées pour le dépôt en gardant le substrat protégé derrière une cache (h). Cette étape de « préablation » a pour objectif de nettoyer les cibles et d’éliminer les contaminants qui auraient pu s’y déposer. On attaque chacune des cibles de plusieurs milliers d’impulsions laser à une fréquence de 10 ou 20 Hz. On retire ensuite la cache pour commencer le dépôt des couches minces. Pour ce projet, la fréquence du laser était fixée à 5 Hz pendant l’étape du dépôt.

Le nombre d’impulsions laser détermine l’épaisseur des couches déposées ; les conditions de croissance telles la température, la pression, la puissance du laser et son taux de répétition affecteront sa qualité. Un travail d’optimisation de ces paramètres est nécessaire pour obtenir des couches aux propriétés optimales et uniformes. Ces conditions sont influencées par une foule de paramètres qu’il est impossible de contrôler. Les conditions optimales doivent donc être fréquemment remises à jour.

L’ablation use lentement la surface des cibles. Celle-ci peut devenir irrégulière si des précautions ne sont pas prises. Pour rendre l’usure la plus uniforme possible, la cible et le laser sont en mouvement durant l’ablation comme illustrée à la figure 2.2. La cible effectue à la fois un mouvement de rotation sur elle même ainsi qu’un mouvement de gauche à droite rendu possible par le carrousel. En même temps, le miroir, qui dirige les pulses du laser vers la cible, subit un léger pivotement qui permet de balayer le faisceau sur la surface de la cible dans un mouvement avant-arrière. Le contrôle de l’amplitude de ses trois mouvements permet généralement de conserver la surface des cibles plane beaucoup plus longtemps.

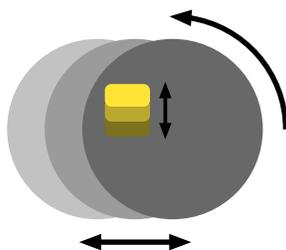


FIGURE 2.2 – Mouvements de la cible, en gris, et du faisceau laser, en jaune

2.2 Recettes des bicouches

Les échantillons étudiés dans le cadre de ce projet sont un empilement de deux couches minces de cuprates aux dopages opposés. Pour l'échantillon prototype, la couche inférieure est faite du composé LSCO dopé en trous à 15 %, alors que la couche supérieure est faite de PCCO dopé en électrons, également à 15 %. Par analogie avec le domaine des semi-conducteurs, cette bicouche formera une jonction *p-n*.

On a déjà mentionné à la section 1.3.2 que le composé LSCO est un supraconducteur aux basses températures. On a également vu à la même section que le composé PCCO peut avoir deux comportements différents à basse température. Celui-ci restera dans son état normal ou subira une transition supraconductrice en fonction de sa stoechiométrie en oxygène. Des conditions de croissance différentes permettront d'obtenir l'un ou l'autre. Il sera donc possible de fabriquer des jonctions normal-interface-supraconducteur (NIS) ainsi que des jonctions supraconducteur-interface-supraconducteur (SIS) en choisissant le comportement de la couche de PCCO.

On vise à croître des couches d'épaisseur allant de 30 à 120 nm. Les taux de dépôt indiqués au tableau 2.2 permettent de calculer que 1500 à 6000 coups de laser par couche permettent d'atteindre ces épaisseurs. Une croissance trop épaisse a tendance à accumuler les défauts et à accentuer la rugosité de la couche et, par conséquent, de l'interface. Une couche trop mince verra ses propriétés de transport être affectées par les effets de contraintes trop importants. En particulier, la température critique de la transition supraconductrice peut être affectée. Une épaisseur de 60 nm permet d'obtenir un bon compromis entre la qualité cristalline et les propriétés de transport.

2.2.1 Jonction NIS

La recette pour la croissance des bicouches du type NIS est schématisée à la figure 2.3a. On chauffe d'abord le substrat sous une faible pression de O₂ (environ 25 mTorr) jusqu'à 950 °C. Une

Composé	Sous O ₂	Sous N ₂ O
La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄	19(1)	n/a
Pr _{1.85} Ce _{0.15} CuO ₄	23(1)	18(1)

TABLE 2.2 – Taux de croissance, en nm/1000 impulsions de laser, sous des atmosphères de 200 mTorr de O₂ ou N₂O. Les taux ont été calibrés pour des impulsions de 900 mJ et un taux de répétition de 5 Hz.

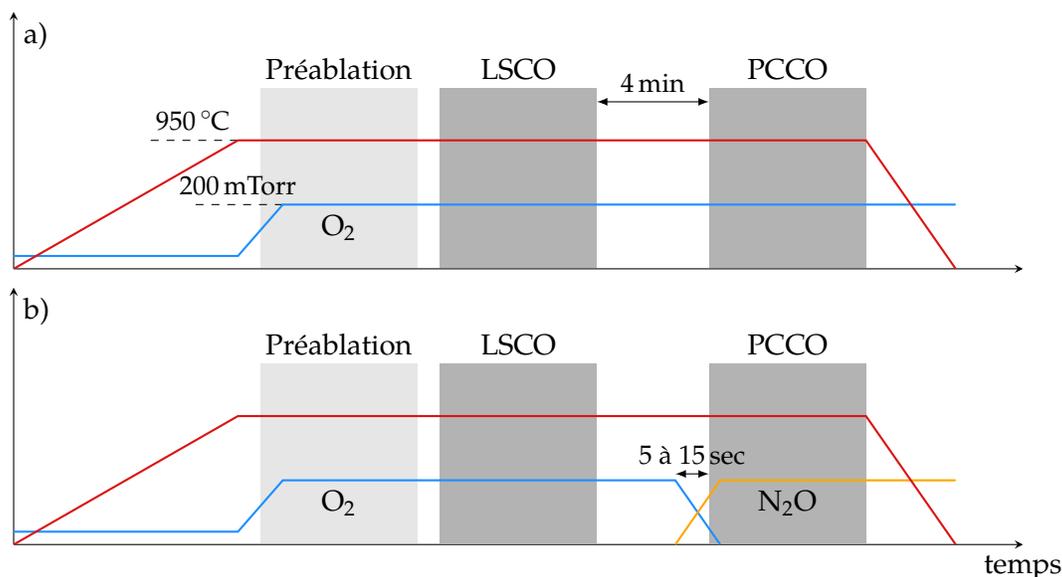


FIGURE 2.3 – Schémas temporels des recettes de bicouche pour a) la jonction normal-interface-supraconducteur et b) la jonction supraconducteur-interface-supraconducteur.

fois la température stabilisée, on augmente la pression d'oxygène dans la chambre autour de 200 mTorr. La pression exacte utilisée pourra varier d'un dépôt à l'autre afin d'optimiser la qualité des bicouches. Néanmoins, on tentera de garder celle-ci stable tout au long de la préablation et du dépôt des deux couches.

En gardant le substrat caché, on effectue une préablation d'environ 10 000 coups de laser sur chacune des cibles qui seront utilisées pour le dépôt. Cette préablation peut être effectuée à 20 Hz. On peut profiter de cette étape pour ajuster la pression de gaz dans la chambre si celle-ci tend à fluctuer.

On retire la cache et on débute la croissance par ablation laser. La puissance du laser est ajustée avant le dépôt de manière à ce que l'énergie de chaque pulse à son entrée dans la chambre soit autour de 900 mJ. On utilise ensuite un taux de répétition de 5 Hz.

On croît d'abord la couche de LSCO avec un nombre donné de pulses de laser en fonction de l'épaisseur visée. On effectue ensuite une pause de 4 minutes, toujours sous la même atmosphère d'oxygène, pour permettre aux atomes qui se trouvent à la surface de l'échantillon de relaxer ou d'être désorbés. Cela a pour effet de réduire grandement la rugosité de l'interface au cœur de la jonction. On dépose ensuite la couche de PCCO avec un nombre égal de pulses. On coupe immédiatement l'alimentation de l'élément chauffant pour tremper la bicouche et la ramener à température ambiante. Ce refroidissement se fait à la même pression que le dépôt.

2.2.2 Jonction SIS

Le procédé pour fabriquer les bicouches du type SIS utilise les mêmes paramètres que le procédé NIS. Le dépôt de la couche de LSCO se fait donc de la même manière. Par contre, le dépôt de la couche de PCCO doit être fait dans une atmosphère pauvre en oxygène pour générer les défauts

nécessaires à l'obtention de la supraconductivité dans ce composé [10, 14]. On utilise le gaz N_2O à cette fin [31]. Ce gaz génère une pression partielle d'oxygène réactif dans la chambre à chaque coup de laser. Cette pression partielle est beaucoup plus faible que celle obtenue sous une atmosphère de O_2 . Il est donc nécessaire d'effectuer un changement d'atmosphère durant le dépôt des bicouches de type SIS. Pour faciliter ce changement, on calibre préalablement les débits des gaz O_2 et N_2O afin d'obtenir des pressions constantes d'environ 200 mTorr dans la chambre.

Après le dépôt de la couche de LSCO, on effectue également une pause de 4 min sous environ 200 mTorr d'oxygène pour relaxer l'interface. Le changement d'atmosphère s'effectue vers la fin de cette pause comme cela est illustré à la figure 2.3b. On doit l'effectuer assez tôt pour permettre à la pression de N_2O de se stabiliser avant que le dépôt de la couche de PCCO ne commence. Néanmoins, comme le N_2O ne fournit pas de pression partielle d'oxygène réactif lorsque le laser est inactif, les atomes d'oxygène présents dans les couches déposées ont tendance à désorber ce qui provoque une lente décomposition des couches. Le changement d'atmosphère ne doit donc pas non plus être effectué trop tôt. Nous avons évalué qu'un changement de 5 à 15 s avant la fin de la pause constitue un bon compromis.

Aussitôt le dépôt de la seconde couche terminé, on coupe les entrées de gaz pour effectuer un refroidissement sous vide ce qui favorise les lacunes d'oxygène dans le PCCO et donc son caractère supraconducteur. Néanmoins, pour limiter l'interdiffusion qui pourrait avoir lieu à l'interface lors d'un long recuit, on refroidit rapidement l'échantillon en coupant l'alimentation de l'élément chauffant.

Chapitre 3

Théorie de la diffraction des rayons X

L'interaction de la lumière avec une structure périodique provoque un phénomène d'interférence : la diffraction. Lorsque cela se produit, la lumière est redirigée dans des directions particulières où l'interférence constructive le permet. Ce phénomène est important lorsque la longueur d'onde de la lumière est comparable à la périodicité de la structure. Par exemple, le réseau de diffraction permet de séparer les différentes longueurs d'onde d'une lumière polychromatique.

La structure atomique d'un cristal est un réseau périodique dont la grandeur caractéristique est de l'ordre de quelques Å. Pour observer la diffraction sur un tel réseau il est donc nécessaire d'utiliser des photons d'une longueur d'onde de l'ordre de 10^{-10} m : les rayons X.

L'objectif de ce chapitre est de couvrir les aspects théoriques qui nous permettront de comprendre le phénomène de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin, mais également d'interpréter les résultats de cette expérience.

Nous établirons d'abord quelques définitions mathématiques essentielles qui nous permettront de spécifier les conventions utilisées. Nous verrons ensuite comment la lumière interagit avec la matière via la théorie de la diffusion. Nous verrons que la diffraction de la lumière est liée à la transformée de Fourier (TF) de la densité de diffuseurs. Dans le cas de la diffraction des rayons X, les diffuseurs sont les électrons présents dans le cristal.

Cela nous amènera à devoir construire la fonction de densité électronique dans un cristal et à en calculer sa TF. Dans la perspective d'interpréter des résultats de mesure, nous étudierons comment la fonction de densité électronique est affectée par différentes caractéristiques du cristal. On s'intéressera en particulier à la taille du cristal, à son homogénéité et aux déformations du réseau cristallin.

Ces développements se transformeront plus tard en autant d'outils pour caractériser la qualité cristalline des bicouches de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. On pourra ainsi, interpréter nos résultats pour mesurer les épaisseurs de couches minces, mais également décrire leurs distributions d'épaisseurs sur toutes leurs surfaces. Une analyse plus poussée, basée sur un modèle de dislocations d'interface, nous permettra même de décrire le champ de déformation des structures cristallines aux alentours des interfaces entre les différentes couches.

Finalement, nous verrons comment l'appareil de mesure peut affecter l'interprétation de résul-

tats et comment on peut corriger son effet.

3.1 Considérations mathématiques

Dans ce qui suit, nous allons utiliser abondamment les concepts de transformée de Fourier et de produit de convolution. Établissons d'abord quelques définitions et conventions de notations.

3.1.1 Transformée de Fourier

On définit la transformée de Fourier d'une fonction $a(\mathbf{r})$ comme étant

$$\mathcal{F}[a](\mathbf{k}) \equiv \int d^3\mathbf{r} a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Cette transformée permet d'encoder l'information contenue dans une fonction de l'espace direct $\{\mathbf{r}\}$ dans une nouvelle fonction de l'espace réciproque $\{\mathbf{k}\}$. Pour distinguer les fonctions de l'espace direct (qui dépendent de \mathbf{r}) et de l'espace réciproque (qui dépendent de \mathbf{k}) elles seront identifiées par des lettres minuscules et majuscules respectivement. Par exemple, on écrira

$$a(\mathbf{r}) \quad \text{et} \quad A(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[a](\mathbf{k}).$$

3.1.2 Transformée inverse

La transformée de Fourier inverse permet de revenir à l'espace direct depuis l'espace réciproque. Elle est identique à la transformée de Fourier, à l'exception du signe de la phase complexe et d'un facteur 2π pour chacune des directions dans laquelle on intègre.

$$\mathcal{F}^{-1}[A](\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} A(\mathbf{k}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

Par construction, la transformée inverse de la transformée de Fourier d'une fonction devrait redonner la fonction originale.

$$a(\mathbf{r}) = \mathcal{F}^{-1}[\mathcal{F}[a]](\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \int d^3\mathbf{r}' a(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}$$

On en déduit alors la relation de fermeture suivante,

$$\int d^3\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{r}).$$

3.1.3 Produit de convolution

Le produit de convolution et ses propriétés en lien avec la transformée de Fourier sont également utilisés dans ce chapitre. La convolution entre deux fonctions est définie grâce à l'intégrale suivante,

$$c(\mathbf{r}) = a(\mathbf{r}) * b(\mathbf{r}) \equiv \int d^3\mathbf{r}' a(\mathbf{r} - \mathbf{r}') b(\mathbf{r}') .$$

Le théorème de la convolution dicte que la transformée de Fourier d'une convolution est égale au produit des transformées de Fourier. Par exemple, la transformée de Fourier de la fonction c de l'équation précédente est égale au produit des transformées de Fourier des fonctions a et b .

$$C(\mathbf{k}) = \mathcal{F}[c](\mathbf{k}) = \mathcal{F}[a](\mathbf{k}) \mathcal{F}[b](\mathbf{k}) = A(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) \quad (3.1)$$

On peut démontrer ce théorème en écrivant explicitement la transformée de Fourier de $c(\mathbf{r})$ à l'aide de $a(\mathbf{r})$ et $b(\mathbf{r})$,

$$C(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} c(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' a(\mathbf{r} - \mathbf{r}') b(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} ,$$

et en introduisant un facteur $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} = 1$ dans l'intégrand,

$$C(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' a(\mathbf{r} - \mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} b(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} .$$

Comme les bornes d'intégration se situent à l'infini, on peut effectuer le changement de variable $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{r}'$ pour obtenir l'expression du produit des deux transformées de Fourier,

$$C(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} a(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \int d^3\mathbf{r}' b(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'} = A(\mathbf{k}) B(\mathbf{k}) .$$

3.1.4 Symétries et transformées de Fourier

On peut toujours décomposer une fonction en ses parties symétriques et antisymétriques. Effectuons la transformée de Fourier d'une fonction ainsi décomposée. Pour nous aider à analyser le résultat, écrivons le terme de phase grâce à l'équation d'Euler,

$$\mathcal{F}[a_{\text{Sym}} + a_{\text{Anti}}](\mathbf{k}) \equiv \int d^3\mathbf{r} (a_{\text{Sym}}(\mathbf{r}) + a_{\text{Anti}}(\mathbf{r})) (\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) + i \sin(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})) .$$

Comme on intègre sur tout l'espace, seules les fonctions paires à l'intérieur de l'intégrale don-

neront un résultat non nul. On peut donc garder seulement les termes suivants,

$$\mathcal{F} [a_{\text{Sym}} + a_{\text{Anti}}] (\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} a_{\text{Sym}} (\mathbf{r}) \cos (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + i \int d^3\mathbf{r} a_{\text{Anti}} (\mathbf{r}) \sin (\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) .$$

On conclut donc que les parties symétrique et antisymétrique d'une fonction réelle $a(\mathbf{r})$ génèrent respectivement les parties réelle et imaginaire de la transformée de Fourier. La même conclusion peut être tirée de la transformation inverse ou encore des parties réelle et imaginaire d'une fonction.

3.2 Théorie de la diffusion

La diffraction des rayons X est fondamentalement rendue possible par la diffusion des photons par un nuage électronique. Cette diffusion est en fait le résultat des interactions fondamentales entre la lumière et la matière. En comprenant ces processus d'un point de vue microscopique, nous pourrions déterminer les conditions d'interférences constructives qui permettent la diffraction des rayons X par un cristal.

Nous utiliserons la règle d'or de Fermi pour des perturbations indépendantes du temps pour décrire le processus de diffusion,

$$T_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta (E_f - E_i) . \quad (3.2)$$

Dans le cas de la diffusion, l'état initial consiste en un nuage électronique représenté par la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ ainsi qu'un photon de vecteur d'onde \mathbf{k} . L'état final est caractérisé par le même nuage électronique, mais le photon se propage alors selon \mathbf{k}' . On écrit donc ces deux états ainsi :

$$|i\rangle = |\rho\rangle \otimes |\mathbf{k}\rangle \quad |f\rangle = |\rho\rangle \otimes |\mathbf{k}'\rangle .$$

Il faut donc trouver une interaction qui permet de relier ces deux états.

3.2.1 Interaction lumière matière

Pour traiter ce problème nous allons simplement poser que le potentiel d'interaction est parfaitement local et dépend uniquement de l'opérateur position \mathbf{R} et de la présence ou non d'un centre de diffusion. On doit cependant effectuer une somme sur les positions \mathbf{r}_i de tous les centres de diffusion possibles qui sont ici les positions des électrons. Cette interaction est également proportionnelle à un facteur d'interaction V_0 . On l'écrit donc ainsi :

$$\mathcal{H}_{\text{int}} (\mathbf{R}) = V_0 \sum_i \delta (\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) .$$

On exprime l'élément de matrice entre l'état initial et l'état final grâce à cette interaction :

$$\langle f | \mathcal{H}_{\text{int}} | i \rangle = V_0 \sum_i \langle \rho | \langle \mathbf{k}' | \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) | \mathbf{k} \rangle | \rho \rangle .$$

On peut évaluer l'élément entre \mathbf{k}' et \mathbf{k} en introduisant la relation de fermeture $\int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| = 1$ et en utilisant la projection $\langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}' | \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k}' | \int d^3\mathbf{r} |\mathbf{r}\rangle \langle \mathbf{r}| \delta(\mathbf{R} - \mathbf{r}_i) | \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} \langle \mathbf{k}' | \mathbf{r} \rangle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} \rangle \\ &= \int d^3\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \end{aligned}$$

En remplaçant ce résultat dans la règle d'or de Fermi on obtient

$$\begin{aligned} T(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 \left| \langle \rho | \sum_i \int d^3\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} | \rho \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 \left| \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \delta(E_f - E_i) \end{aligned}$$

où on a introduit la fonction de densité électronique spatiale,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) .$$

La conservation de l'énergie implique que la diffusion doit être élastique. La probabilité de diffusion dépend alors uniquement de la différence entre les vecteurs d'onde initial et final,

$$T(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} V_0^2 |P(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2$$

où l'on a défini la transformée de Fourier de la fonction de densité de diffuseurs,

$$P(\mathbf{k}) \equiv \int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} .$$

Notons finalement que la conservation de l'énergie implique également que la grandeur du vecteur d'onde doit être conservée,

$$|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'| .$$

3.2.2 Condition de diffraction

L'intensité du faisceau diffracté dans la direction \mathbf{k}' , depuis \mathbf{k} , sera donc proportionnelle au carré de la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique évaluée en $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$.

$$I(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \propto |P(\mathbf{k} - \mathbf{k}')|^2 \quad (3.3)$$

3.3 Fonction de densité électronique

Afin de pouvoir interpréter les résultats de mesure de la diffraction des rayons X, nous devons disposer d'un modèle théorique qui permet de construire la fonction de densité électronique du cristal sondé. Cela nous permettra, en particulier, d'obtenir la transformée de Fourier de cette fonction, qui est l'objet de cette mesure.

Les concepts de réseau de Bravais, réseau réciproque et de peigne de Dirac nous permettront d'atteindre cet objectif.

3.3.1 Réseau de Bravais et réseau réciproque

Fonction périodique et réseau de Bravais Un réseau de Bravais est construit à partir d'une base de vecteurs $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3\}$. Toute fonction de l'espace qui respecte la périodicité de ce réseau reste invariante sous translation d'un des vecteurs de la base. Une fonction périodique est définie par l'égalité suivante,

$$f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = f(\mathbf{r}) \quad (3.4)$$

où $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 = \sum_i n_i\mathbf{a}_i$ est un vecteur du réseau de Bravais et où les n_i sont des entiers. La transformée de Fourier de cette fonction est définie comme suit,

$$F(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}.$$

Comme la fonction f est périodique, le résultat de la TF ne devrait pas être affecté par une translation du domaine d'intégration par un vecteur \mathbf{R} . Or, l'application d'une telle translation sur f correspond à l'ajout d'un facteur de phase sur $F(\mathbf{k})$.

$$F(\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r} + \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \int d^3\mathbf{r} f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} F(\mathbf{k})$$

L'égalité entre le premier et le dernier terme de cette équation implique que $F(\mathbf{k})$ est nul partout, sauf aux points de l'espace réciproque où le facteur de phase est $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1$. On identifie ces points à l'aide des vecteurs \mathbf{G} . On déduit les composantes de ces vecteurs grâce à la condition sur le facteur

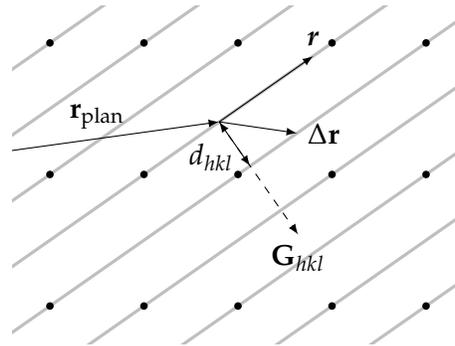


FIGURE 3.1 – Schématisation d’une famille de plans dans l’espace direct en 2 dimensions et de la construction géométrique qui permet de montrer que \mathbf{G} est perpendiculaire aux plans de cette famille et de calculer la distance entre ceux-ci. Le vecteur \mathbf{G} qui existe uniquement dans l’espace réciproque est tout de même illustré pour spécifier sa direction.

de phase :

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi p \quad \text{avec} \quad p \in \mathbb{Z}. \quad (3.5)$$

Réseau réciproque Comme les \mathbf{R} définissent un réseau périodique dans l’espace direct, les \mathbf{G} en définissent également un dans l’espace réciproque. On définit \mathbf{b}_j les vecteurs de base de ce réseau réciproque, de sorte que $\mathbf{G} = \sum_j m_j \mathbf{b}_j$ avec $m_j \in \mathbb{Z}$. La condition sur le facteur de phase (3.5) en termes des vecteurs de base des réseaux direct et réciproque prend la forme suivante,

$$\sum_{i,j} n_i m_j \mathbf{b}_j \cdot \mathbf{a}_i = 2\pi p.$$

Cette relation doit être respectée pour tous les n_i et m_j . Il est nécessaire que $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j$ soit un multiple de 2π . La base $\{\mathbf{b}_j\}$ n’est pas unique. En particulier, on peut imposer la condition

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (3.6)$$

pour fixer les vecteurs de base du réseau réciproque. Cette relation indique, par exemple, que \mathbf{b}_1 est orthogonal à \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 et que sa projection sur \mathbf{a}_1 est 2π . On obtient la direction de \mathbf{b}_1 grâce au produit vectoriel $\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$. On normalise ce produit pour respecter la relation précédente grâce au volume de la maille élémentaire ($V = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$). On peut appliquer la même méthode, de manière cyclique, pour déduire les vecteurs \mathbf{b}_2 et \mathbf{b}_3 . On construit donc la base du réseau réciproque grâce aux relations suivantes :

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1 \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \quad (3.7)$$

Interprétation des vecteurs \mathbf{G} Chaque vecteur \mathbf{G} définit une périodicité de la fonction f dans l’espace. Afin de visualiser cette périodicité, on trace généralement une famille de plans parallèles

dans l'espace direct qui passent par au moins 3 points du réseau de Bravais (2 points en deux dimensions sur la figure 3.1). Chacun de ces plans respecte alors la relation 3.5 pour un entier p différent. En écrivant chaque vecteur du réseau réciproque à l'aide d'un trio d'indices entiers,

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3 \quad (3.8)$$

on peut identifier la famille de plans hkl . Le vecteur qui permet de passer d'un plan à son voisin se trouve grâce à l'invariance sous translation. Par construction, la phase $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\text{plan}}$ est une constante sur un plan. Si \mathbf{r}_{plan} est sur le plan et que \mathbf{r} est un vecteur parallèle au plan, alors $\mathbf{r}_{\text{plan}} + \mathbf{r}$ est également sur le plan. Par conséquent,

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_{\text{plan}} = \mathbf{G}_{hkl} \cdot (\mathbf{r}_{\text{plan}} + \mathbf{r}) = \text{cte.}$$

Il en résulte que $\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r} = 0$ et donc que \mathbf{G}_{hkl} est perpendiculaire au plan hkl . Si on passe à un plan voisin avec un vecteur $\Delta\mathbf{r}$, la phase devrait être modifiée de 2π . La projection de $\Delta\mathbf{r}$ sur \mathbf{G} donne la distance d_{hkl} entre les plans de la famille de plans décrite par ce dernier :

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \Delta\mathbf{r} = |\mathbf{G}_{hkl}|d_{hkl} = 2\pi.$$

La distance interplan est donc l'inverse de la grandeur du vecteur \mathbf{G}_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}_{hkl}|} \quad (3.9)$$

En particulier, les dimensions de la maille élémentaire sont données par l'inverse des grandeurs des trois vecteurs du réseau réciproque d'ordre 1. Par exemple, la grandeur du paramètre de maille c est généralement associée au vecteur \mathbf{G}_{001} . La grandeur des vecteurs \mathbf{G}_{00l} sont simplement le $l^{\text{ième}}$ multiple de \mathbf{G}_{001} . On peut donc calculer la grandeur du paramètre c à partir de chacun de ces vecteurs :

$$c = \frac{2\pi l}{|\mathbf{G}_{00l}|}. \quad (3.10)$$

L'expérience de diffraction des rayons X par un cristal permet ainsi de déterminer la direction et la grandeur de ces vecteurs \mathbf{G} dans l'espace réciproque et donc de décrire les périodicités de sa structure.

3.3.2 Peigne de Dirac

Notre objectif est de construire la fonction de densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. Le peigne de Dirac est l'outil mathématique qui nous permettra de faire le lien entre le réseau de Bravais et cette fonction. On définit le peigne de Dirac comme une somme de pics δ de Dirac positionnés à tous les points

d'un réseau de Bravais :

$$\text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) . \quad (3.11)$$

On peut montrer que la TF du peigne de Dirac dans l'espace direct est un peigne de Dirac dans l'espace réciproque. Commençons par exprimer la transformée de Fourier du peigne de Dirac sous sa forme spectrale :

$$\mathcal{F}[\text{III}_{\mathbf{R}}](\mathbf{k}) = \int d^3\mathbf{r} \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{R}} \int d^3\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} . \quad (3.12)$$

Cette transformée de Fourier prend la forme d'une superposition infinie de fonctions oscillantes avec des fréquences \mathbf{R} . En général, la somme de toutes ces ondes interfère destructivement, à l'exception des points où $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n$ avec n un entier. En ces points, qu'on identifie aux vecteurs \mathbf{G} , la fonction diverge. En comparant cela à l'équation 3.5, on déduit que la transformée du peigne de Dirac dans l'espace réelle avec ses pics situés en \mathbf{R} est bien proportionnelle à un peigne de Dirac dans l'espace réciproque avec ses pics situés en \mathbf{G} ¹ :

$$\text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \xleftrightarrow{\mathcal{F}} \text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{k} - \mathbf{G}) .$$

Cette relation entre ces deux peignes de Dirac dans les espaces directe et réciproque est analogue à la relation entre les deux réseaux de Bravais $\{\mathbf{R}\}$ et $\{\mathbf{G}\}$.

Il est possible de générer n'importe quelle fonction périodique qui respecte l'équation 3.4 en effectuant une convolution

$$f(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' f_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \quad (3.13)$$

entre un peigne de Dirac qui possède la bonne périodicité et une fonction « locale » choisie f_0 . Cette représentation permet d'obtenir rapidement l'expression de la TF de $f(\mathbf{r})$. En effet, en exploitant le théorème de la convolution 3.1 on écrit immédiatement

$$\int d^3\mathbf{r}' f_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \xleftrightarrow{\mathcal{F}} F_0(\mathbf{k}) \text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) \quad (3.14)$$

avec la transformée de Fourier de la fonction locale,

$$F_0(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[f_0](\mathbf{k}) .$$

La fonction $F_0(\mathbf{k})$ agit donc comme une pondération sur l'amplitude des pics du peigne de Dirac $\text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$.

1. Il existe un facteur de proportionnalité devant le peigne de l'espace réciproque qui dépend de la dimensionnalité d et des dimensions du système. Comme nous ne nous intéresserons pas à l'amplitude absolue de ces fonctions et par souci de simplicité, nous cachons ce facteur dans la définition du peigne de l'espace réciproque.

3.3.3 Construction de la fonction de densité électronique

Par définition, un cristal est un solide dont les atomes qui le constituent sont disposés de manière périodique dans l'espace. On peut donc utiliser le concept de réseau de Bravais pour le décrire.

En particulier, la densité du nuage électronique suivra la disposition des noyaux atomiques et aura la même périodicité. Nous pouvons donc construire la fonction de densité électronique pour un cristal infini à partir de la fonction de densité électronique pour une cellule unité $\rho_0(\mathbf{r})$ et d'un peigne de Dirac ayant la périodicité du cristal :

$$\rho_{\text{cristal}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') . \quad (3.15)$$

L'opération de convolution entre ces deux distributions permet de répéter la fonction $\rho_0(\mathbf{r})$ de manière périodique dans l'espace et donc de reproduire la fonction de densité électronique pour un cristal.

3.4 Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique

La mesure de l'intensité d'un faisceau de rayons X diffracté par un cristal permet d'accéder, à un facteur près, à l'amplitude de la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique en fonction de \mathbf{k} (équation 3.3). Par cette mesure, on accède à de l'information sur la structure d'un cristal.

L'objectif des prochaines sections est de construire un modèle de la densité du nuage d'électrons dans un cristal afin de comprendre l'impact qu'auront différents paramètres sur sa transformée de Fourier. On introduira dans notre modèle, étape par étape, les paramètres suivants :

- Les paramètres du réseau cristallin;
- La structure intra cellule unité;
- Les dimensions de l'échantillon;
- Les inhomogénéités de taille pour un échantillon macroscopique;
- Les déformations du réseau cristallin.

3.4.1 Positions des pics de diffraction

On modélise d'abord la densité du nuage d'électrons pour un échantillon infini. On la construit en se basant sur l'équation 3.13, c'est-à-dire, comme la convolution de la fonction de densité pour une cellule unité avec un peigne de Dirac en 3 dimensions. La relation 3.14 nous permet d'exprimer immédiatement la TF de cette fonction de densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \quad \xrightarrow{\mathcal{F}} \quad P(\mathbf{k}) = P_0(\mathbf{k}) \text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}) . \quad (3.16)$$

La fonction $P(\mathbf{k})$ est la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique de l'échantillon. C'est la grandeur au carré de cette fonction complexe que l'on mesure dans une expérience de diffraction de rayons X (équation 3.3). On remarque qu'elle prend la forme d'un peigne de Dirac $\text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ avec ses pics situés sur les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G} ; c'est pourquoi on nomme ceux-ci *pics de diffraction*.

En mesurant la position de ces pics et en utilisant la relation 3.9 on pourra déduire les distances entre les plans d'atomes dans un cristal. En identifiant correctement les pics de diffraction, on peut donc obtenir les dimensions d'une cellule unité.

3.4.2 Amplitudes relatives

On remarque que l'amplitude de chacun des pics de diffraction est modulée par la fonction $P_0(\mathbf{k})$. Celle-ci est la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique intra cellule unité. En mesurant les amplitudes relatives des différents pics, il est donc possible de reconstruire la forme de densité électronique à l'intérieur de la cellule unité. Cela peut être utile pour positionner chacun des atomes qui constituent cette cellule unité. Cette méthode, appelée raffinement Rietveld ne sera pas traitée en détail ici, mais on en fait tout de même mention car on voudra s'affranchir de cette contribution.

3.4.3 Extinction des pics d'ordre impair dans les cuprates de structures T et T'

Les deux composés étudiés dans ce projet, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, sont des cuprates possédant des structures tétraogonales à corps centré. Bien que l'on représente le réseau de Bravais d'une telle structure par les vecteurs de base

$$\mathbf{a}_1 = a \hat{\mathbf{x}} \qquad \mathbf{a}_2 = a \hat{\mathbf{y}} \qquad \mathbf{a}_3 = c \hat{\mathbf{z}}$$

cette structure est également invariante sous la translation d'un vecteur plus court; celui qui relie un coin et le centre de la cellule unité. Ce vecteur est par définition le suivant,

$$\mathbf{R}_C \equiv \frac{1}{2} (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3) .$$

Cette invariance implique que la fonction de densité électronique pour cette structure à corps centré doit respecter l'égalité

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} - \mathbf{R}_C) .$$

Cette condition se traduit par un facteur de phase dans la transformée de Fourier de la densité électronique :

$$P(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_C} P(\mathbf{k}) .$$

De la même manière que l'on a construit les vecteurs du réseau réciproque (équation 3.5), ce

facteur de phase doit absolument être égale à 1 pour que P soit non nul. Cette condition appliquée sur les vecteurs du réseau réciproque (équation 3.8) impose les égalités suivantes,

$$\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{R}_C = 2\pi p \qquad h + k + l = 2p$$

où p est un entier.

On conclut donc que la transformée de Fourier de la densité électronique pour les structures à corps centré doit être nulle sur les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G}_{hkl} dont la somme des indices est un nombre impair. Autrement dit, on ne pourra observer que les pics de diffraction dont la somme des indices est paire.

3.4.4 Enveloppe des pics de diffraction

Il sera également intéressant d'étudier la forme des pics de diffraction. On définit l'enveloppe du pic de diffraction \mathbf{G} comme étant la fonction $\mathcal{P}_G(\boldsymbol{\kappa})$ avec $\boldsymbol{\kappa}$ le vecteur d'onde autour du centre du pic de diffraction situé en \mathbf{G} . L'expression pour l'enveloppe du pic \mathbf{G} d'un cristal infini est la suivante,

$$\mathcal{P}_G(\boldsymbol{\kappa}) \equiv P(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}) = P_0(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}) \sum_{\mathbf{G}'} \delta(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa} - \mathbf{G}') .$$

Comme on s'intéresse principalement à la forme de $P(\mathbf{k})$ autour de \mathbf{G} on peut considérer que $|\boldsymbol{\kappa}| < |\mathbf{G}|$. Cela nous permet d'effectuer deux approximations pour simplifier cette expression. D'abord, comme la fonction $\rho_0(\mathbf{r})$ varie sur des distances de l'ordre des distances entre les atomes, la fonction $P_0(\mathbf{k})$ est une fonction qui varie très lentement dans l'espace des \mathbf{k} . En particulier, si on considère cette fonction autour de \mathbf{G} on peut la considérer comme constante. Ainsi,

$$P_0(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}) \sim P_0(\mathbf{G}) .$$

Cette approximation a pour effet que $P_0(\mathbf{k})$ ne contribue pas à la forme de l'enveloppe, mais uniquement à son amplitude. Elle pourra cependant être différente d'un pic de diffraction à l'autre.

La seconde approximation découle du fait qu'il ne devrait pas y avoir de chevauchement entre les enveloppes des différents pics de diffraction. En particulier, dans le cas du cristal infini, cela n'est pas une approximation. On peut donc conserver uniquement le terme de la somme où $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$ pour obtenir,

$$\sum_{\mathbf{G}'} \delta(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa} - \mathbf{G}') \sim \delta(\boldsymbol{\kappa}) .$$

En appliquant ces deux approximations, on peut écrire la fonction qui décrit l'enveloppe du pic de diffraction \mathbf{G} . Pour un cristal infini on obtient un δ centré à $\boldsymbol{\kappa} = 0$:

$$\mathcal{P}_G(\boldsymbol{\kappa}) = P_0(\mathbf{G}) \delta(\boldsymbol{\kappa}) .$$

La mesure de diffraction des rayons X se fait en mesurant l'intensité des photons diffractés ; toute information de phase contenue dans les parties réelle et imaginaire de $P_0(\mathbf{G})$ est donc perdue. L'intensité est proportionnelle au carré de l'amplitude de la fonction $\mathcal{P}_G(\boldsymbol{\kappa})$:

$$I(\boldsymbol{\kappa}) \propto |P_0(\mathbf{G})|^2 |\delta(\boldsymbol{\kappa})|^2.$$

La forme du pic de diffraction est ici donnée par un simple $\delta(\boldsymbol{\kappa})$. En pratique, l'intensité diffractée en $\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}$ sera donnée par une fonction de $\boldsymbol{\kappa}$ qui pourra être différente pour chaque vecteur \mathbf{G} . On notera l'enveloppe du pic de diffraction $|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2$ de sorte que

$$I(\boldsymbol{\kappa}) \propto |P_0(\mathbf{G})|^2 |S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2. \quad (3.17)$$

Nous verrons aux sections 4.2 et 4.3, que l'on pourra balayer principalement l'espace réciproque dans les directions $\hat{\mathbf{z}}$ et $\hat{\mathbf{x}}$ grâce aux mesures $\theta - 2\theta$ et en balancement. On aura ainsi accès au profil des pics de diffraction dans ces deux directions.

3.4.5 Transformée de Fourier des enveloppes des pics de diffraction

On s'intéressera également à la transformée de Fourier (inverse) des enveloppes des pics de diffraction. On note

$$A_G(\mathbf{X}) \equiv \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\boldsymbol{\kappa} |S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{X}}, \quad (3.18)$$

la transformée de l'intensité mesurée d'un pic de diffraction.²

Comme nous le verrons, les enveloppes des pics de diffraction pour des échantillons réels seront affectées par différentes contributions comme les dimensions finies des cristaux et le champ de déformations du réseau cristallin. Ces contributions apparaîtront comme des fonctions qui viendront se multiplier à la fonction $A_G(\mathbf{X})$ originale qui, pour un cristal parfait infini, est simplement égale à 1.

Les pics de diffraction seront mesurés selon des spectres en ligne, comme cela sera expliqué à la section 4.1.4. Cela fait en sorte que l'enveloppe du pic sera donnée en fonction d'une seule composante de $\boldsymbol{\kappa}$. La TF de ce spectre sera donc évaluée dans cette seule direction de l'espace. Par exemple, pour une mesure selon κ_z du pic de diffraction situé en \mathbf{G} , nous évaluerons la TF suivante,

$$A_G(Z) = \frac{1}{2\pi} \int d\kappa_z |S_G(\kappa_z)|^2 e^{-i\kappa_z Z}.$$

L'objectif des prochains chapitres sera de déterminer comment la fonction $A_G(\mathbf{X})$ est affectée par la forme de l'échantillon et par son champ de déformation. On étudiera également le rôle de

2. On utilise une lettre majuscule pour la coordonnée \mathbf{X} pour insister sur le fait qu'il s'agit d'une coordonnée relative en opposition à une coordonnée absolue. La pertinence de cette distinction deviendra plus claire à la section 3.5.5 et avec l'annexe A.1. Il ne faut pas confondre \mathbf{X} avec les points du réseau direct \mathbf{R} .

la rugosité des surfaces et de la distribution d'orientation des cristallites qui forment les couches minces. De manière générale, on cherchera surtout à exprimer $A_G(\mathbf{X})$ comme le produit d'un certain nombre de fonctions, chacune représentant la contribution d'un effet en particulier. En particulier, l'effet des déformations aura une dépendance explicite avec \mathbf{G} ce qui permettra de distinguer cette contribution et la mettre en évidence.

3.5 Échantillon aux dimensions finies

Jusqu'à maintenant, nous avons traité les cristaux dans le régime théorique des dimensions infinies. Les échantillons réels, en particulier les couches minces, ne peuvent pas être considérés comme infinis et certains raffinements doivent être ajoutés au modèle de la fonction de densité électronique. Cela aura également un impact sur le spectre de diffraction et sa transformée de Fourier.

3.5.1 Fonction de densité électronique pour un échantillon aux dimensions finies

Pour représenter un échantillon aux dimensions finies dans l'espace, on limite l'étendue du peigne de Dirac $\text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ en le pondérant par une fonction boîte qui est nulle à l'extérieur de l'échantillon.

$$b(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \mathbf{r} \text{ à l'intérieur de l'échantillon} \\ 0 & \mathbf{r} \text{ à l'extérieur de l'échantillon} \end{cases}$$

On passe alors d'un peigne de Dirac infini à un peigne de Dirac limité dans l'espace. Cela a pour effet de limiter la somme sur les vecteurs \mathbf{R} qui se retrouvent à l'intérieur du volume V de l'échantillon :

$$\text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad \rightarrow \quad b(\mathbf{r}) \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R} \in V} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}) .$$

La fonction de densité électronique pour un échantillon fini se construit donc simplement en multipliant la fonction de densité électronique pour un cristal infini avec la fonction boîte qui définit les limites de l'échantillon,

$$\rho_{\text{échantillon}}(\mathbf{r}) \equiv b(\mathbf{r}) \rho_{\text{cristal}}(\mathbf{r}) ,$$

ce qui impose que la densité électronique soit nulle à l'extérieur du volume V de l'échantillon.

3.5.2 Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique

L'application de la fonction boîte $b(\mathbf{r})$ sur un intégrand revient à limiter le domaine d'intégration sur le volume de l'échantillon. Par exemple, la transformée de Fourier de la fonction boîte dépend

uniquement de la forme du volume de l'échantillon :

$$B(\mathbf{k}) \equiv \int d^3\mathbf{r} b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (3.19)$$

Le produit de cette fonction boîte avec le peigne de Dirac dans l'espace direct implique un produit de convolution entre sa transformée de Fourier $B(\mathbf{k})$ et le peigne de Dirac dans l'espace réciproque :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') b(\mathbf{r}') \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \quad \xleftrightarrow{\mathcal{F}} \quad P(\mathbf{k}) = P_0(\mathbf{k}) \int d^3\mathbf{k}' B(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k}').$$

La convolution entre $\text{III}_{\mathbf{G}}(\mathbf{k})$ et $B(\mathbf{k})$ est triviale. Pour un échantillon aux dimensions finies, chaque pic de Dirac de la fonction $P(\mathbf{k})$ situé en \mathbf{G} est remplacé par la fonction $B(\mathbf{k} - \mathbf{G})$.

3.5.3 Enveloppe du pic de diffraction

La forme de l'enveloppe du pic de diffraction situé en \mathbf{G} est obtenue en utilisant la substitution $\mathbf{k} = \mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}$:

$$\mathcal{P}_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = P_0(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}) \sum_{\mathbf{G}'} B(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa} - \mathbf{G}').$$

Comme la fonction $b(\mathbf{r})$ est réelle, sa transformée de Fourier est symétrique. Celle-ci prendra la forme d'un pic dont l'étendue dans chacune des directions est inversement proportionnelle aux dimensions de l'échantillon. Comme ces dimensions sont généralement plusieurs ordres de grandeur plus grandes que les dimensions d'une cellule unité, les pics de diffraction sont suffisamment espacés dans l'espace réciproque et on peut les étudier séparément. Comme pour le cristal infini, seul le terme de la somme où $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$ est pertinent. L'expression pour l'enveloppe d'un pic de diffraction sur un échantillon fini est donc la suivante,

$$\mathcal{P}_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = P_0(\mathbf{G}) B(\boldsymbol{\kappa}).$$

L'intensité de la lumière diffractée qui sera mesurée sera donc proportionnelle à l'amplitude de cette expression au carré :

$$I(\boldsymbol{\kappa}) \propto |P_0(\mathbf{G})|^2 |B(\boldsymbol{\kappa})|^2.$$

On identifie donc l'enveloppe du pic de diffraction pour un échantillon aux dimensions finies comme étant le module au carré de la TF de la fonction boîte qui définit les dimensions de celui-ci.

$$|S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa})|^2 = |B(\boldsymbol{\kappa})|^2$$

Pour un échantillon de taille finie cette fonction est indépendante de \mathbf{G} et tous les pics ont la même

enveloppe.

3.5.4 Définition de la fonction $A^T(\mathbf{X})$

Nous allons maintenant nous intéresser à la transformée de Fourier de l'enveloppe du pic de diffraction pour un échantillon aux dimensions finies. On note cette contribution à la fonction $A_G(\mathbf{r})$ avec une étiquette « T » car elle fait référence à la taille. Écrivons d'abord l'expression de l'intensité de la fonction $B(\boldsymbol{\kappa})$ grâce à l'équation 3.19, en rappelant que $b(\mathbf{r})$ est réel :

$$|B(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' b(\mathbf{r}) b(\mathbf{r}') e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} .$$

Les intégrales étant effectuées sur tout l'espace, on peut effectuer deux changements de variables successifs ($\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{X} + \mathbf{x}$ et $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{x} - \mathbf{X}$) pour obtenir l'expression suivante,

$$|B(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \int d^3\mathbf{X} \int d^3\mathbf{x} b(\mathbf{x}) b(\mathbf{x} - \mathbf{X}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{X}} ,$$

qui prend alors la forme d'un produit de convolution. On peut immédiatement identifier la transformée de Fourier de $|B(\boldsymbol{\kappa})|^2$ comme étant son contenu en fréquence. Celle-ci est simplement le produit de convolution de la fonction $b(\mathbf{r})$ avec $b(-\mathbf{r})$:

$$A^T(\mathbf{X}) \equiv \int d^3\mathbf{x} b(\mathbf{x}) b(\mathbf{x} - \mathbf{X}) . \quad (3.20)$$

Par définition, la fonction $b(\mathbf{r})$ est non nulle sur une région finie de l'espace \mathbf{r} . La fonction $A^T(\mathbf{X})$ sera alors non nulle sur une région dont les dimensions seront deux fois plus grandes dans chacune des directions.

Pour un échantillon parfait, mais comportant des dimensions finies, la fonction $A_G(\mathbf{X})$ est directement égale à $A^T(\mathbf{X})$.

3.5.5 Prisme rectangulaire

Illustrons l'impact des dimensions finies sur la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique en considérant un échantillon de la forme d'un prisme rectangulaire de dimensions L_1, L_2 et L_3 et de volume $V = L_1L_2L_3$. La transformée de Fourier de la fonction $b(\mathbf{r})$ se fait aisément :

$$B(\boldsymbol{\kappa}) = \int d^3\mathbf{r} b(\mathbf{r}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} = \prod_{n=1}^3 \int_{-L_n/2}^{L_n/2} dx_n e^{i\kappa_n x_n} = V \prod_{n=1}^3 \text{sinc}(\kappa_n L_n / 2) . \quad (3.21)$$

Les pics de la fonction $S_G(\boldsymbol{\kappa})$ ont donc la forme de fonctions sinc(x) dans les trois directions avec des largeurs inversement proportionnelles aux dimensions de l'échantillon. L'intensité du fais-

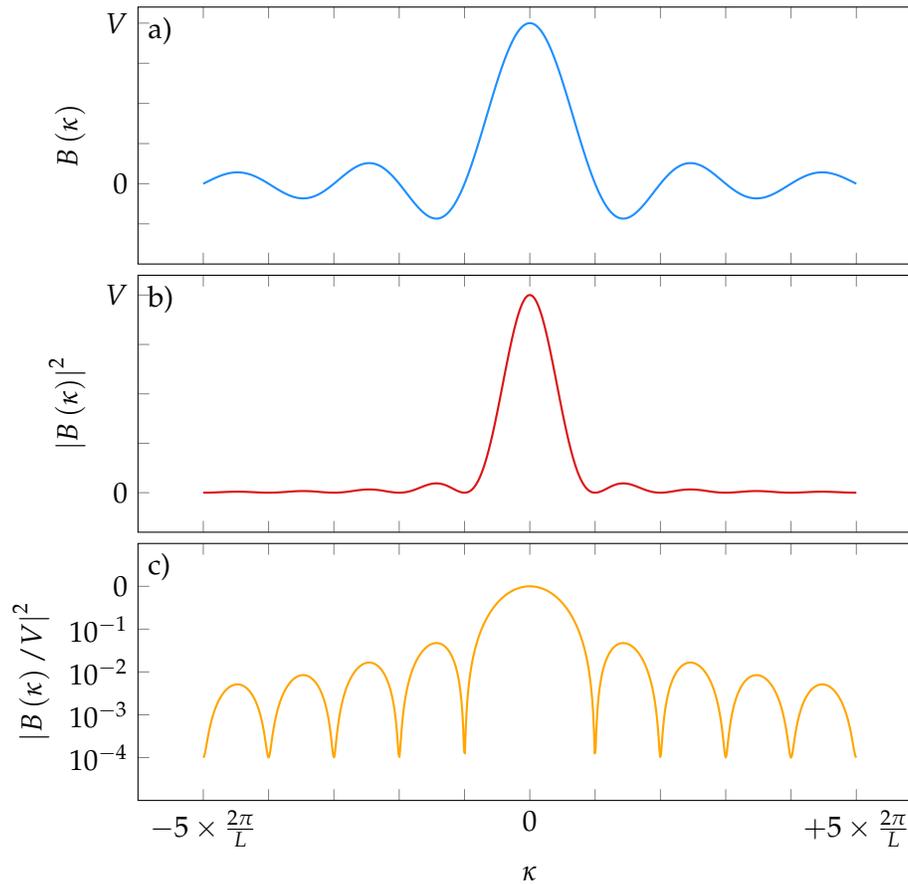


FIGURE 3.2 – Fonction enveloppe d’un échantillon aux dimensions finies. a) Fonction enveloppe $B(\kappa)$ théorique. b) L’intensité mesurée est proportionnelle à l’amplitude au carré de la fonction enveloppe. L’information de phase n’est donc pas accessible dans les résultats de la mesure. c) La représentation logarithmique du pic de diffraction permet de mieux distinguer les oscillations d’épaisseur.

ceau de rayons X mesuré est, comme toujours, le carré de l’amplitude du faisceau diffracté :

$$I(\boldsymbol{\kappa}) \propto |P_0(\mathbf{G})|^2 \prod_{n=1}^3 |S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa})|^2 = |P_0(\mathbf{G})|^2 V^2 \prod_{n=1}^3 \text{sinc}^2(\kappa_n L_n / 2). \quad (3.22)$$

En pratique, on mesure habituellement l’enveloppe des pics de diffraction sous la forme de spectre en ligne. On fixe donc, par exemple, $\kappa_x = \kappa_y = 0$ et on balaie l’espace réciproque selon κ_z . Seule la dimension dans cette direction sera impliquée dans la forme du spectre. Celui-ci prend alors la forme suivante,

$$|S_{\mathbf{G}}(\kappa_z)|^2 = V^2 \text{sinc}^2(\kappa_z L_z / 2). \quad (3.23)$$

La figure 3.2 illustre ce type de fonction enveloppe. Les sous-figures a à c sont trois représen-

tations de la même fonction : l'amplitude de $S_G(\kappa_z)$, l'intensité et l'intensité sur une échelle logarithmique. La forme de la fonction enveloppe pour un échantillon aux dimensions finies est donc un pic accompagné d'oscillations d'amplitude décroissantes, mais symétriques de chaque côté.

La période de ces oscillations est inversement proportionnelle à la taille de l'échantillon. Celles-ci seront observables pourvu que la dimension dans la direction du vecteur κ soit suffisamment petite. Dans le cas des couches minces, nous y ferons références comme étant des « oscillations d'épaisseur ».

Pour obtenir le contenu en fréquence de l'intensité mesurée, il est préférable de retourner à la définition de la fonction enveloppe sous la forme suivante,

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = |B(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \prod_{n=1}^3 \int_{-L_n/2}^{L_n/2} dx_n \int_{-L_n/2}^{L_n/2} dx'_n e^{i\kappa_n(x_n - x'_n)}.$$

On applique ensuite le changement de variable décrit à l'annexe A.1. Cela transforme la double intégrale en des intégrales sur une coordonnée absolue x_n et une coordonnée relative X_n :³

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \prod_{n=1}^3 \int_{-L_n}^{L_n} dX_n \int_{-\frac{L_n - |X_n|}{2}}^{\frac{L_n - |X_n|}{2}} dx_n e^{i\kappa_n X_n}.$$

On peut alors effectuer immédiatement l'intégrale sur la coordonnée absolue x_n . On obtient ainsi une expression qui fait apparaître le contenu en fréquence de l'enveloppe du pic de diffraction :

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \prod_{n=1}^3 \int_{-L_n}^{L_n} dX_n (L_n - |X_n|) e^{i\kappa_n X_n}.$$

Pour une mesure en ligne selon κ_z par exemple, on fixe $\kappa_x = \kappa_y = 0$. Cela nous permet d'évaluer 2 des 3 intégrales restantes. On montre donc que l'intensité de la fonction enveloppe est proportionnelle au carré de la surface $S_{xy} = V/L_z$ perpendiculaire à la direction de la mesure :

$$|S_G(\kappa_z)|^2 = S_{xy}^2 \int_{-L_z}^{L_z} dZ (L_z - |Z|) e^{i\kappa_z Z} = S_{xy}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dZ \Lambda_{L_z}(Z) e^{i\kappa_z Z}. \quad (3.24)$$

Dans la dernière équation, on a défini la fonction

$$\Lambda_L(X) \equiv \begin{cases} |L - X| & X \leq L \\ 0 & X > L \end{cases} \quad (3.25)$$

qui est nulle à l'extérieur du domaine d'intégration. Cela nous permet donc d'étendre le domaine d'intégration à l'infini. Cette dernière correspond à une fonction triangle dont la demi-base est L . Elle est illustrée à la figure 3.3.

On identifie donc la TF de la fonction enveloppe et la fonction liée à la taille de l'échantillon à

3. En général, on utilisera des lettres minuscules/majuscules pour identifier les coordonnées absolues/relatives.

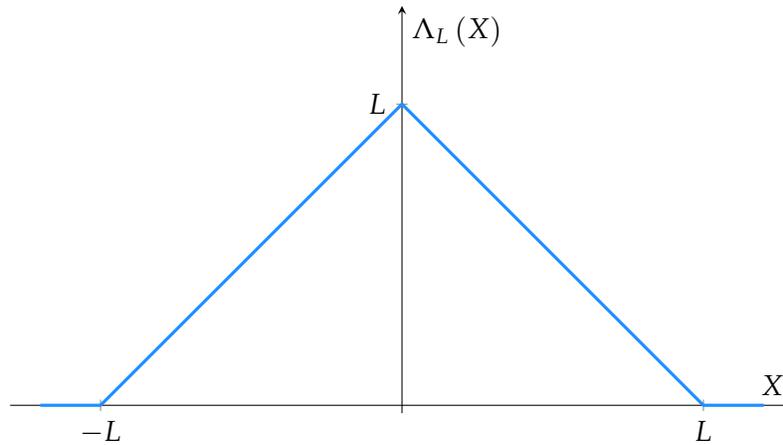


FIGURE 3.3 – La fonction $A_G(X)$ pour un échantillon de taille L prend la forme d'un triangle de demie-base L et d'amplitude L . La fonction est nulle à l'extérieur de ce domaine.

cette fonction triangle :

$$A_G(Z) = A^T(Z) = \Lambda_{L_z}(Z) .$$

Si on compare ce résultat à l'équation 3.20, on remarque que celle-ci est également le produit de convolution de deux fonctions boîtes symétriques de largeur L . Cela nous permet de donner une signification physique de la fonction $A^T(Z)$. De par sa construction, elle est proportionnelle au nombre de paires de plans dans l'échantillon qui sont distants d'une longueur Z . Le facteur de proportionnalité est L_z/N où N est le nombre de plans de l'échantillon. Par exemple, comme il y a N plans dans l'échantillon, il y a autant de paires de plans distants de $Z = 0$. À l'opposé, il y a une seule paire de plans qui sont distants de L_z et aucune au-delà.

Les dimensions finies d'un cristal modifient les pics de diffraction en $\delta(x)$ du cristal infini vers des pics élargis ayant la forme de fonctions $\text{sinc}^2(x)$. La conséquence directe de cet élargissement sur la fonction A_G est un rétrécissement du domaine sur lequel cette fonction est non nulle.

Ainsi, les profils des pics de diffraction selon la direction \hat{z} (mesure $\theta - 2\theta$, section 4.2) nous permettront de mesurer les épaisseurs des couches minces, alors que les profils selon la direction \hat{x} (mesure en balancement, section 4.3) décriront les dimensions typiques sur lesquelles la structure cristalline est cohérente dans le plan.

Notons finalement que l'on peut maintenant utiliser la fonction triangle pour définir les bornes des intégrales sur les coordonnées absolues. Cette fonction étant nulle au-delà de $X > L$, l'intégrale sur la coordonnées relative peut être étendue à l'infini. Par exemple,

$$\int_{-L}^L dX \int_{-\frac{L-|X|}{2}}^{\frac{L-|X|}{2}} dx \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{-\frac{\Lambda_L(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_L(X)}{2}} dx . \quad (3.26)$$

3.6 Mesure de l'homogénéité

Les développements de la section précédente nous permettent d'envisager l'utilisation de la diffraction des rayons X pour mesurer les dimensions caractéristiques des couches minces.

Néanmoins, une couche mince n'est généralement pas un seul monocristal, mais plutôt une mosaïque de monocristaux, plus petits, appelés cristallites. Ceux-ci sont reliés ensemble par des joints de grains. La mesure de taille par la diffraction des rayons X est donc sensible à la distribution des dimensions des cristallites. Nous noterons celle-ci $g(L)$.

Si cette mosaïque est formée d'une seule couche de cristallites, formant ainsi un pavé, la distribution des dimensions dans la direction de croissance (\hat{z}) sera également la distribution d'épaisseur de la couche. Si cette distribution est suffisamment piquée et étroite autour d'une valeur donnée, nous pourrions l'identifier à l'épaisseur de la couche mince. Cette mesure sera utile pour évaluer les taux de croissance des dépôts par PLD et sera une information importante pour les étapes de microfabrication.

Les distributions des dimensions dans les deux autres directions devraient être similaires et nous informeront sur les grandeurs caractéristiques dans le plan des cristallites qui forment les couches minces.

L'approche utilisée dans cette section, ainsi que dans la section 3.7, est inspirée de la méthode de la mesure des dimensions et des déformations de cristallites par la diffraction des rayons X [32–34]. Celle-ci est généralement appliquée à la caractérisation de métaux polycristallins ou de poudres [35–37]. Une description mathématique plus détaillée se retrouve dans le livre de B.E. Warren [38, p. 251]. Cette méthode a aussi déjà été utilisée pour la mesure des tailles caractéristiques de couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [39, 40].

3.6.1 Définition de la distribution de tailles

Considérons un échantillon constitué de N cristallites, ayant des volumes V_i , des sections S_i et une grandeur caractéristique dans la direction de la mesure L_i , de sorte que $V_i = S_i L_i$. La grandeur L_i définit la fonction enveloppe individuelle $S_{G_i}(\kappa)$. L'intensité mesurée par le diffractomètre est égale à la somme incohérente des intensités diffractées de chaque monocristal (équation 3.23). Cela nous permet de définir la fonction enveloppe totale

$$|S_G(\kappa)|^2 \equiv \sum_i^N |S_{G_i}(\kappa)|^2 \quad (3.27)$$

qui sera celle mesurée.

On peut exprimer chacune des enveloppes individuelles par leur contenu en fréquence (voir équation 3.24) qui dépend uniquement des dimensions des monocristaux :

$$|S_G(\kappa)|^2 = \sum_i^N S_i^2 \int_{-\infty}^{\infty} dX \Lambda_{L_i}(X) e^{i\kappa X}. \quad (3.28)$$

Rassemblons toutes les cristallites de grandeur L_j dans un groupe. Ce groupe comporte n_j cristallites qui sont toutes représentées par la même fonction $\Lambda_{L_j}(x)$. On peut former M de ces groupes. On note S_{jk} la surface du bloc k du groupe j . On peut alors transformer la somme sur les cristallites comme une somme sur les groupes de cristallites,

$$\sum_i^N S_i^2(\dots) = \sum_j^M \sum_k^{n_j} S_{jk}^2(\dots) .$$

Si on définit la surface au carré moyenne du groupe j comme $\langle S^2 \rangle_j$, on a que $\sum_k^{n_j} S_{jk}^2 = n_j \langle S^2 \rangle_j$ et on peut définir la fonction de distribution,

$$g(L) \equiv \frac{1}{\bar{S}^2} \sum_j^M n_j \langle S^2 \rangle_j \delta(L - L_j) = \sum_j^M p_j \delta(L - L_j) , \quad (3.29)$$

qui fait intervenir la contribution p_j du groupe de la longueur L_j à la fonction de distribution. Nous avons normalisé la fonction de distribution grâce à la définition de la section totale (rms) :

$$\bar{S}^2 \equiv \sum_j^M n_j \langle S^2 \rangle_j .$$

On peut finalement faire apparaître la distribution de tailles dans l'expression de $|S_G(\kappa)|^2$ en effectuant la substitution suivante,

$$\Lambda_{L_i}(X) \rightarrow \int dL \Lambda_L(X) \delta(L - L_i) ,$$

dans l'équation 3.28.

3.6.2 Transformée de Fourier de la fonction enveloppe

Étant donnée la distribution normalisée $g(L)$, l'enveloppe mesurée d'un pic de diffraction sera la superposition des enveloppes pour chacune des grandeurs L comprises dans la distribution. On exprime celle-ci grâce à la fonction triangle Λ_L pour la grandeur L (équation 3.25) :

$$|S_G(\kappa)|^2 = \bar{S}^2 \int dL g(L) \int_{-\infty}^{\infty} dX \Lambda_L(X) e^{i\kappa X} = \bar{S}^2 \int_{-\infty}^{\infty} dX \int dL g(L) \Lambda_L(X) e^{i\kappa X} . \quad (3.30)$$

On identifie alors la TF de $|S_G(\kappa)|^2$ comme étant l'intégrale sur la distribution de tailles :

$$A^T(X) = \int dL g(L) \Lambda_L(X) . \quad (3.31)$$

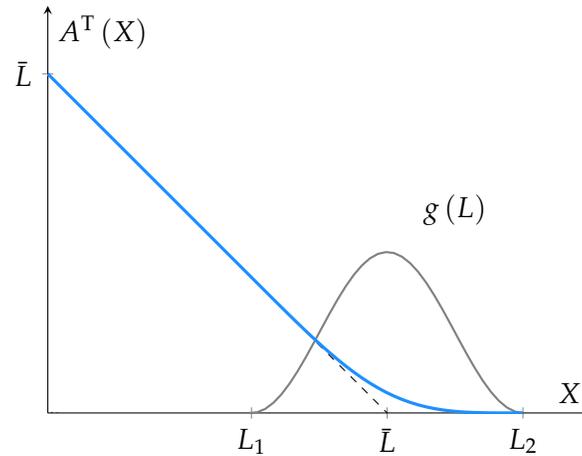


FIGURE 3.4 – La fonction $A^T(X)$ (—) pour un échantillon comportant une distribution de tailles $g(L)$ (—) caractérisée par une moyenne \bar{L} et des longueurs minimale, L_1 et maximale, L_2 . Cette distribution dévie de la fonction pour un échantillon de taille unique $\Lambda_L(X)$ (---) dans la région où la distribution n'est pas nulle.

La fonction caractéristique des tailles est alors la somme de fonctions triangles pour la distribution de tailles présente dans l'échantillon.

3.6.3 Description de la fonction $A^T(X)$

La distribution de tailles d'un échantillon va affecter la forme de la TF de la fonction enveloppe de ses pics de diffraction. La fonction $A^T(X)$ déviara de la fonction triangle 3.25 caractéristique d'un échantillon de taille uniforme et unique.

Nous allons montrer comment la distribution de tailles affecte $A^T(X)$. Parce que celle-ci est symétrique, nous ne considérerons que la région où $X \geq 0$. Nous utiliserons la figure 3.4 qui montre cette fonction pour un échantillon comportant une distribution de tailles $g(L)$.

Supposons que la distribution soit bornée par les longueurs L_1 et L_2 . Concentrons-nous d'abord sur le domaine $0 < X < L_1$. Dans cette région, on peut écrire $\Lambda_L = L - X$. La fonction $A^T(X)$ se comporte donc comme un échantillon ayant une taille égale à la moyenne de $g(L)$ que l'on note \bar{L} :

$$A^T(0 < X < L_1) = \int dL g(L) (L - X) = \bar{L} - X. \quad (3.32)$$

La fonction $A^T(X)$ est donc décroissante avec une pente constante -1 dans ce domaine. Ce résultat est indépendant de la forme de la distribution de tailles, outre sa valeur moyenne.

Dans la région au-dessus de L_1 , les contributions des longueurs $L < X$ sont nulles. On peut donc utiliser X comme borne inférieure de l'intégrale 3.31. De plus, il n'y aucune contribution au-delà de L_2 . On l'utilise comme borne supérieure. La fonction caractéristique des tailles, dans cette

région, prend donc la forme suivante,

$$A^T(L_1 < X < L_2) = \int_X^{L_2} dL g(L) (L - X) .$$

Le résultat de cette intégrale dépend de la forme spécifique de la distribution. On peut néanmoins utiliser le fait que X apparait comme borne pour écrire la dérivée de la fonction A dans cette région. On applique la règle de dérivation de Leibniz pour obtenir,

$$\begin{aligned} \frac{dA^T}{dX} \Big|_{L_1 < X < L_2} &= \frac{\partial}{\partial X} \left[- \int_{L_2}^X dL g(L) L + X \int_{L_2}^X dL g(L) \right] \\ &= -g(X) X + \int_{L_2}^X dL g(L) + Xg(X) \\ &= - \int_X^{L_2} dL g(L) . \end{aligned}$$

Comme la distribution est normalisée, la pente de $A^T(X = L_1)$ est de -1 . Cela la connecte continument à la fonction $\bar{L} - X$ à la longueur L_1 . Cette pente s'annule finalement à $X = L_2$ où la fonction $A^T(X)$ s'annule également.

Ainsi on pourra identifier les dimensions caractéristiques L_1 , L_2 et \bar{L} en étudiant la fonction $A^T(X)$. D'abord, cette fonction est égale à \bar{L} à $X = 0$ et devrait être de pente -1 sur la majeure partie de son domaine. Malheureusement, nous ne pouvons pas nous fier sur cette ordonnée à l'origine et cette pente pour identifier \bar{L} , car nous ne connaissons initialement $A^T(X)$ qu'à un facteur de proportionnalité près. Par contre, la prolongation de cette droite sur l'axe X est toujours égale à \bar{L} , peu importe la normalisation de la fonction.

Le point où $A^T(X)$ quitte la linéarité permet d'identifier la plus petite taille présente dans l'échantillon (L_1). La plus grande taille est donnée par le point où elle s'annule (L_2).

Finalement, on montre que la courbure de A dans la région $L_1 < X < L_2$ donne directement la distribution de tailles :

$$\frac{d^2 A^T}{dX^2} \Big|_{L_1 < X < L_2} = \frac{d}{dX} \int_{L_2}^X dL g(L) = g(X) .$$

Comme cette courbure est nulle partout ailleurs, on peut simplement écrire que la distribution de tailles est la dérivée seconde de $A^T(X)$:

$$\frac{d^2 A^T}{dX^2} = g(X) . \quad (3.33)$$

La distribution de tailles des monocristaux qui constituent un échantillon affecte la fonction $A_G(X)$ via $A^T(X)$. En particulier, celle-ci s'annule pour des valeurs de X plus grandes que la taille maximale que l'on retrouve dans la distribution. Ce raisonnement s'applique selon les trois directions de l'espace.

En première approximation, on pourra prendre en compte l'effet de la distribution de tailles en remplaçant simplement la fonction de taille unique $\Lambda_L(X)$ par la fonction associée à la distribution de tailles $A^T(X)$:

$$\Lambda_L(X) \rightarrow A^T(X) . \quad (3.34)$$

3.6.4 Distribution d'orientations

Supposons maintenant que les cristallites qui constituent la couche mince puissent avoir des orientations légèrement différentes les unes des autres. On distingue ces orientations grâce à l'angle α par rapport à la direction de référence défini par les pics de diffraction du substrat.⁴ Le réseau réciproque attaché à chaque cristallite fait également un angle α avec la direction de référence. On suppose que les orientations de l'ensemble des cristallites suivent une distribution normale ayant un écart type σ_α tel que,

$$P(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\alpha^2}} e^{-\frac{1}{2}(\alpha/\sigma_\alpha)^2} .$$

L'intensité totale diffractée est la somme incohérente des intensités diffractées par chacune des cristallites :

$$I_{\text{tot}}(\alpha) = \int d\alpha' P(\alpha') I(\alpha - \alpha') .$$

Concentrons-nous sur les pics de diffraction se trouvant sur l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ dans l'espace réciproque. La position moyenne ($\alpha = 0$) de ce vecteur est simplement $G\hat{\mathbf{z}}$. Pour une rotation d'un angle α autour de l'axe de rotation qu'on choisit comme étant $\hat{\mathbf{y}}$, les composantes de ce vecteur sont modifiées ainsi,

$$\mathbf{G}(\alpha) = G(\sin \alpha \hat{\mathbf{x}} + \cos \alpha \hat{\mathbf{z}}) .$$

Dans la limite où α est petit, cette rotation se traduit par une simple translation du pic de diffraction dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$. On représente cela comme une contribution à la composante x du vecteur $\boldsymbol{\kappa}$:

$$\Delta\kappa_x = G\alpha .$$

La distribution d'orientations aura que très peu d'impact sur les mesures selon κ_z , mais sera potentiellement importante pour les mesures selon κ_x (ou κ_y). Cela nous permet de réécrire la

4. Dans ce cas-ci, il s'agit du pic d'ordre 002 du STO et correspond à la direction de la croissance.

distribution d'orientations en fonction de $\Delta\kappa_x$:

$$P(\Delta\kappa_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\alpha^2}} e^{-\frac{1}{2}(\Delta\kappa_x/G\sigma_\alpha)^2}.$$

L'enveloppe du pic de diffraction mesuré est donc la somme des enveloppes pour chacune des translations κ'_x :

$$|S_{G\hat{z}}(\boldsymbol{\kappa})|_{\text{tot}}^2 = \int d\kappa'_x P(\kappa'_x) |S_{G\hat{z}}(\boldsymbol{\kappa} - \kappa'_x\hat{\mathbf{x}})|^2.$$

La transformée de Fourier de l'enveloppe totale sera le produit des transformées de Fourier de l'enveloppe originale et de la fonction de distribution d'orientations. Cette dernière est également une gaussienne.

$$A_{G\hat{z}\text{tot}}(X) = A_{G\hat{z}}(X) e^{-\frac{1}{2}(XG\sigma_\alpha)^2}$$

Comme la distribution de tailles, la distribution d'orientations agit donc comme un facteur à la fonction A_G . Elle modifie l'enveloppe des pics de diffraction $G\hat{z}$ uniquement dans les directions perpendiculaires à \hat{z} . Notons également que cette fonction dépend de la grandeur du vecteur \mathbf{G} et sera différente pour chacun des pics de diffraction. Elle est donc définie ainsi,

$$A^O(G, X) \equiv e^{-\frac{1}{2}(XG\sigma_\alpha)^2}. \quad (3.35)$$

La distribution d'orientations peut donc également limiter le domaine sur lequel la fonction $A_G(X)$ est non-nul. C'est le rapport entre L^{-1} et $G\sigma_\alpha$ qui détermine laquelle des fonctions, entre A^T et A^O , est la plus limitante. En pratique, la dépendance de A^O par rapport à G nous permettra de distinguer cet effet de celui de la distribution de tailles.

Comme pour la distribution de tailles, on pourra prendre en compte la distribution d'orientations, lorsque celle-ci sera pertinente, en multipliant simplement la fonction A_G par la fonction A^O . De manière similaire aux effets de tailles finies, la distribution d'orientations a donc tendance à élargir les pics de diffraction et, par conséquent, à limiter le domaine sur lequel sa TF est non-nulle. Notons finalement que dans le cas où la distribution d'orientations est très étroite (α petit), celle-ci agit uniquement sur les profils des pics de diffraction selon la direction $\hat{\mathbf{x}}$ via κ_x . Dans ce cas, cet effet ne sera donc pertinent que pour les mesures selon cette direction, c'est-à-dire les mesures en balancement (section 4.3).

3.6.5 Prisme rugueux

Nous venons de considérer le rôle des distributions de tailles et d'orientations sur les résultats d'une mesure de la diffraction des rayons X. Pour ce faire, nous avons simplement additionné les contributions d'un ensemble de prismes rectangulaires. Nous avons constaté que cela avait tendance à élargir les pics de diffraction.

Il est possible d'aborder les inhomogénéités des surfaces externes des cristallites elles-mêmes grâce à l'approche utilisée par Sinha [41]. Pour ce faire, on va transformer les intégrales sur le volume du cristal en une intégrale sur la surface. Cela nous permettra d'introduire directement la rugosité de ces surfaces et de séparer sa contribution de celle du volume. Cette rugosité aura un impact, en particulier, sur la forme des pics de diffraction mesurés selon κ_x (ou κ_y), c'est-à-dire en balancement.

L'enveloppe des pics de diffraction pour un échantillon aux dimensions finies de volume V est donnée par l'équation suivante,

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \iiint_V d^3\mathbf{r} \iiint_V d^3\mathbf{r}' e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \quad (3.36)$$

Il est possible de transformer les intégrales triples sur le volume en intégrale double sur la surface fermée autour du volume grâce au théorème de Green-Ostrogradski :

$$\iiint_V d^3\mathbf{r} \nabla \cdot \mathbf{F} = \oiint_S d^2\mathbf{S} \cdot \mathbf{F}.$$

En effet, si on pose un champ \mathbf{F} de la forme suivante,

$$\mathbf{F} = \frac{\mathbf{a}}{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{a}} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}}$$

où \mathbf{a} est un vecteur constant quelconque, le côté gauche de ce théorème permet de retrouver la même forme que celle de l'équation 3.36. On applique alors le théorème de Green-Ostrogradski pour réexprimer cette équation à l'aide d'intégrales sur la surface de l'échantillon.

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \frac{1}{(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{a})^2} \oiint_S (d^2\mathbf{S} \cdot \mathbf{a}) \oiint_S (d^2\mathbf{S}' \cdot \mathbf{a}) e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

On suppose que l'échantillon a une forme très proche de celle d'un prisme rectangulaire. Ainsi, en choisissant $\mathbf{a} = \hat{\mathbf{z}}$, seules les surfaces du haut (S_1) et du bas (S_2) contribueront aux intégrales fermées. En fait, ces deux surfaces contribueront avec des signes opposés aux intégrales fermées. On note cela de la manière suivante,

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \frac{1}{\kappa_z^2} \left(\iint_{S_1} - \iint_{S_2} \right) dx dy \left(\iint_{S_1} - \iint_{S_2} \right) dx' dy' e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}$$

On pose alors que la coordonnée z en fonction de x et de y pour les faces supérieure et inférieure est donnée par les $z_1(x, y)$ et $z_2(x, y)$. Étant donné que les domaines d'intégration pour les deux faces sont les mêmes dans le plan (x, y) , on peut mettre en évidence les facteurs de phase en κ_x et

κ_y :

$$\begin{aligned}
|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 &= \frac{1}{\kappa_z^2} \iint dx dy \iint dx' dy' e^{i\kappa_x(x-x')} e^{i\kappa_y(y-y')} \\
&\quad \left(e^{i\kappa_z z_1(x,y)} - e^{i\kappa_z z_2(x,y)} \right) \left(e^{-i\kappa_z z_1(x',y')} - e^{-i\kappa_z z_2(x',y')} \right) \\
&= \frac{1}{\kappa_z^2} \iint dx dy \iint dx' dy' e^{i\kappa_x(x-x')} e^{i\kappa_y(y-y')} \\
&\quad \left(e^{i\kappa_z(z_1(x,y)-z_1(x',y'))} + e^{i\kappa_z(z_2(x,y)-z_2(x',y'))} - e^{i\kappa_z(z_1(x,y)-z_2(x',y'))} - e^{i\kappa_z(z_2(x,y)-z_1(x',y'))} \right).
\end{aligned} \tag{3.37}$$

Les positions moyennes en z des deux faces sont $L_z/2$ et $-L_z/2$. On définit les profils $h_1(x, y)$ et $h_2(x, y)$ de manière à ce que leurs moyennes soient nulles :

$$z_1(x, y) = \frac{L_z}{2} + h_1(x, y) \quad z_2(x, y) = -\frac{L_z}{2} + h_2(x, y) .$$

On remplace ces définitions directement dans l'équation 3.37.

$$\begin{aligned}
|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 &= \frac{1}{\kappa_z^2} \iint dx dy \iint dx' dy' e^{i\kappa_x(x-x')} e^{i\kappa_y(y-y')} \\
&\quad \left(e^{i\kappa_z(h_1(x,y)-h_1(x',y'))} + e^{i\kappa_z(h_2(x,y)-h_2(x',y'))} \right. \\
&\quad \left. - e^{i\kappa_z L_z} e^{i\kappa_z(h_1(x,y)-h_2(x',y'))} - e^{-i\kappa_z L_z} e^{i\kappa_z(h_2(x,y)-h_1(x',y'))} \right)
\end{aligned} \tag{3.38}$$

On veut décrire la forme de $|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2$ en fonction des statistiques des profils h_1 et h_2 . Comme nous ne connaissons pas la forme exacte de ceux-ci, nous allons les décrire à l'aide de la variable aléatoire

$$\Delta_z^{(ij)}(x - x', y - y') \equiv h_i(x, y) - h_j(x', y') .$$

On pose que Δ_z suit une distribution normale de moyenne nulle et dont la variance dépend de la distance entre les points (x, y) et (x', y') donnée par les coordonnées relative $X = x - x'$ et $Y = y - y'$:

$$g^{(ij)}(X, Y) \equiv \langle \Delta_z^{(ij)2}(X, Y) \rangle .$$

Cette distribution nous permet de calculer la valeur moyenne suivante,

$$\langle e^{i\kappa_z \Delta_z(X, Y)} \rangle = \int d\Delta_z e^{i\kappa_z \Delta_z} \frac{e^{-\Delta_z^2/2g(X, Y)}}{\sqrt{2\pi g(X, Y)}} = e^{-\kappa_z^2 g(X, Y)/2} .$$

On écrit explicitement la variance g en fonction des profils h_1 et h_2 . On suppose que ceux-ci partagent la statistique d'un profil générique aléatoire h . On suppose également qu'il n'y a pas de

corrélation entre les profils :

$$\begin{aligned} g^{(ij)}(X, Y) &= \langle h_i^2 \rangle + \langle h_j^2 \rangle - \langle h_i(x, y) h_j(x - X, y - Y) \rangle - \langle h_j(x, y) h_i(x - X, y - Y) \rangle \\ &= 2 \langle h^2 \rangle - 2 \langle h(x, y) h(x - X, y - Y) \rangle \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Les valeurs moyennes sont calculées dans le plan xy . On définit l'écart type σ des profils de surface ainsi que la fonction de corrélation hauteur-hauteur.

$$\sigma^2 \equiv \langle h^2 \rangle \quad C(X, Y) \equiv \langle h(x, y) h(x - X, y - Y) \rangle$$

Ces considérations statistiques sur les profils des surfaces nous permettent de réécrire l'équation 3.38 sous la forme suivante,

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \frac{2}{\kappa_z^2} \iint dx dy \iint dx' dy' e^{i\kappa_x X} e^{i\kappa_y Y} e^{-\kappa_z^2 \sigma^2} \left[e^{\kappa_z^2 C(X, Y)} - \left(1 - 2 \sin^2 \left(\frac{\kappa_z L_z}{2} \right) \right) \right],$$

où on a utilisé l'identité trigonométrique suivante,

$$\cos(\kappa_z L_z) = 1 - 2 \sin^2 \left(\frac{\kappa_z L_z}{2} \right).$$

L'intégrand dépend maintenant des variables relatives. On complète le changement de variables de l'annexe A.1 en modifiant les variables sur lesquelles on intègre. Comme l'intégrand devient indépendant des variables absolues x et y , on peut immédiatement effectuer les intégrales sur celles-ci. Cela fait apparaître les fonctions triangles dans les directions x et y :

$$|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2 = L_z^2 e^{-\kappa_z^2 \sigma^2} \int dX \int dY \Lambda_{L_x}(X) \Lambda_{L_y}(Y) e^{i\kappa_x X} e^{i\kappa_y Y} \left[\text{sinc}^2 \left(\frac{\kappa_z L_z}{2} \right) + \frac{2e^{\kappa_z^2 C(X, Y)} - 2}{\kappa_z^2 L_z^2} \right].$$

On distingue alors deux contributions à la forme de $|S_G(\boldsymbol{\kappa})|^2$. D'abord, la contribution de la réflexion spéculaire qui reprend la forme d'un sinc^2 . Son amplitude est néanmoins légèrement atténuée par le terme $e^{-\kappa_z^2 \sigma^2}$ qui implique la variance qui caractérise les profils des surfaces. La seconde contribution est liée à la diffusion incohérente. Cette dernière s'annule pour $C(X, Y) = 0$. Ce serait le cas si les surfaces étaient parfaitement planes.

On identifie ensuite la forme de la fonction $A_G(X)$ en imposant $\kappa_y = \kappa_z = 0$. On doit d'ailleurs utiliser la règle de l'Hôpital pour évaluer le terme diffusif. On normalise cette fonction de sorte qu'elle soit égale à L_x pour $X = 0$. La TF de la fonction enveloppe s'exprime alors comme le produit de deux contributions,

$$A_G(X) = \Lambda_{L_x}(X) A^R(X),$$

où $\Lambda_{L_x}(X)$ est la fonction caractéristique des tailles et où on a défini la fonction caractéristique de

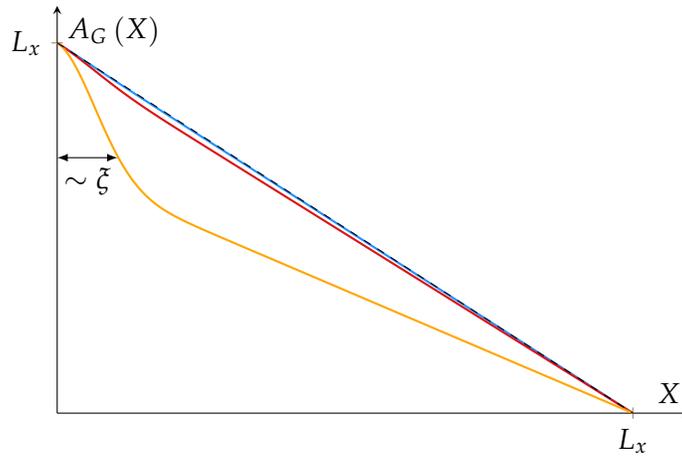


FIGURE 3.5 – Fonction $A^G(X)$ pour une couche mince aux surfaces rugueuses. Comparaison des cas sans rugosité (---) ou avec des rugosités σ/L_z , de 0.1 (—), 0.3 (—) et 1 (—). Un rapport de 1 n'est pas réaliste, mais permet de mieux visualiser la forme de la déviation.

la rugosité des surfaces comme ceci,

$$A^R(X) \equiv \frac{\int_{-L_y}^{L_y} dY \Lambda_{L_y}(Y) \left(1 + \frac{2C(X,Y)}{L_z^2}\right)}{\int_{-L_y}^{L_y} dY \Lambda_{L_y}(Y) \left(1 + \frac{2C(0,Y)}{L_z^2}\right)}. \quad (3.39)$$

La fonction de corrélation liée à la rugosité est posée comme ayant la forme gaussienne suivante [41],

$$C_{\tilde{\zeta}}(X, Y) = \sigma^2 \exp \left[- \left(\frac{X^2 + Y^2}{\tilde{\zeta}^2} \right)^n \right] \quad \text{avec} \quad 0 < n \leq 1. \quad (3.40)$$

L'exposant n varie en fonction de la rugosité de la surface. Il peut être relié à la dimension fractale du profil de $h(x, y)$. Plus la surface est lisse et plus la fonction $h(x, y)$ varie de manière continue, plus l'exposant n tend vers 1. Pour plus de détails, on peut consulter les ouvrages de Mandelbrot et Voss [42–44].

Dans le cas particulier où $n = 1$, on peut séparer les dépendances en X et en Y . En général, la fonction de corrélation est petite devant L_z^2 car l'amplitude de $h(x, y)$ est petite devant la grandeur L_z . Cela nous permet alors de simplifier l'expression 3.39 :

$$A^R(X) = 1 - \frac{\sigma^2}{L_z^2} \left[1 - \exp \left(- \frac{X^2}{\tilde{\zeta}^2} \right) \right] \frac{2}{L_y^2} \int dY \Lambda_{L_y}(Y) \exp \left(- \frac{Y^2}{\tilde{\zeta}^2} \right). \quad (3.41)$$

La grandeur de la déviation due à la rugosité des surfaces va comme le carré du rapport σ/L_z entre l'amplitude typique du profil des surfaces et l'épaisseur de la couche. Il faut donc que la

rugosité de la couche soit de l'ordre de son épaisseur pour observer un effet important.

La figure 3.5 illustre l'effet de la rugosité des surfaces sur la fonction $A_G(X)$ qu'on pourra obtenir à partir de la TF des mesures en balancement (section 4.3). On remarque qu'une rugosité (σ/L_z) de l'ordre de 10 % n'entraîne pas d'effet notable.

En supposant une rugosité de 100 %, qui dépasse largement l'approximation faite plus tôt, on peut apprécier davantage la forme spécifique de $A_G(X)$ pour le prisme rugueux. Elle est généralement maximale à l'origine et décroît plus rapidement que $A^T(X)$ sur une longueur caractéristique ζ . Au-delà, elle est simplement proportionnelle à $A^T(X)$ et s'annule au même point. On peut s'attendre à une courbe similaire pour un exposant n différent. Seule la région entre $X = 0$ et ζ changera qualitativement de forme.

3.7 Effet des déformations

On aimerait connaître l'effet des déformations du réseau cristallin sur la mesure de diffraction des rayons X. Nous devons d'abord trouver une méthode mathématique pour représenter les déformations. Celles-ci auront un impact sur la fonction de densité électronique ainsi que sur sa transformée de Fourier. Nous traiterons ici de l'effet des déformations sur un seul monocristal sans distribution de tailles. Nous généraliserons pour un échantillon inhomogène à la section 3.7.10.

L'étude des déformations par la mesure de la diffraction des rayons X va généralement de pair avec la mesure de la distribution de tailles décrite à la section précédente. Les développements de la présente section sont donc également inspirés du livre de B.E Warren [38].

3.7.1 Modélisation des déformations

Une déformation est principalement caractérisée par un déplacement relatif des atomes d'un cristal par rapport à leurs positions lorsque celui-ci n'est pas contraint. Ce déplacement va nécessairement entraîner avec lui le nuage électronique, ce qui devrait affecter la mesure de diffraction des rayons X.

Nous avons vu qu'il est possible de construire un cristal régulier, en particulier sa fonction de densité électronique, à l'aide d'un peigne de Dirac. Notre approche pour représenter un cristal déformé consistera principalement à construire un peigne de Dirac « déformé » ($\text{III}'_{\mathbf{R}}$) où les pics de Dirac ne sont pas espacés régulièrement.

Tentons d'abord de déplacer les pics de Dirac grâce à la convolution suivante,

$$\int d^3\mathbf{r}' \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{u}) .$$

Cette opération permet de déplacer tous les pics de Dirac d'un vecteur \mathbf{u} ; le pic situé en \mathbf{R} se retrouve en $\mathbf{R} + \mathbf{u}$. Tous les atomes subissent donc la même translation et il n'y a pas de déplacement relatif entre eux. Cela ne représente pas une déformation, mais une simple translation du cristal en entier.

Pour générer une déformation, il est nécessaire que le déplacement soit différent d'un atome à

l'autre. Le vecteur \mathbf{u} doit donc dépendre de la position. Le peigne de Dirac déformé qui permet de construire un cristal déformé peut donc s'écrire ainsi,

$$\text{III}'_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{u}(\mathbf{r}')) .$$

On nommera ce genre de fonction un peigne de Dirac déformé, par opposition au peigne de Dirac conventionnel. Le vecteur $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ est le champ de déplacement.

On peut utiliser le peigne de Dirac déformé pour exprimer la fonction de densité électronique pour un cristal déformé :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \text{III}'_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}')$$

En première approximation, nous considérons que la déformation n'affecte pas la fonction locale $\rho_0(\mathbf{r})$.

3.7.2 Déplacement, déformation et paramètre de maille

Lorsqu'un champ de déformation affecte le réseau de Bravais, les paramètres de maille du cristal varient avec la position. Avant la déformation, deux points voisins du réseau cristallin sont liés par les vecteurs de base \mathbf{a}_i qui définissent la cellule unité. Ces vecteurs sont les mêmes partout dans le cristal, car toutes les cellules unités sont identiques. Une fois le cristal déformé, toutes les cellules unités ont des dimensions et des formes différentes. On note donc les vecteurs qui les forment $\mathbf{a}'_i(\mathbf{R})$ pour la cellule unité située en \mathbf{R} . Les points \mathbf{R} et $\mathbf{R} + \mathbf{a}_i$ sont déplacés différemment par la déformation :

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) \qquad \mathbf{R}' + \mathbf{a}'_i(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{a}_i + \mathbf{u}(\mathbf{R} + \mathbf{a}_i) .$$

La distance entre ces deux points après la déformation est donnée par la différence entre ces deux expressions,

$$\mathbf{a}'_i(\mathbf{R}) = \mathbf{a}_i + \mathbf{u}(\mathbf{R} + \mathbf{a}_i) - \mathbf{u}(\mathbf{R}) .$$

On peut écrire la composante j du déplacement en $\mathbf{R} + \mathbf{a}_i$ par rapport à sa valeur en \mathbf{R} grâce au gradient de u_j ,

$$u_j(\mathbf{R} + \mathbf{a}_i) = u_j(\mathbf{R}) + \sum_{k=1}^3 a_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = u_j(\mathbf{R}) + \mathbf{a}_i \cdot \nabla u_j$$

et en exprimant la composante j du vecteur \mathbf{a}'_i ,

$$a'_{ij} = a_{ij} + \sum_{k=1}^3 a_{ik} \frac{\partial u_j}{\partial x_k} = \sum_{k=1}^3 a_{ik} \left(\delta_{kj} + \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \right) .$$

Les vecteurs qui définissent individuellement les cellules unités avec les déformations sont donc donnés par les dérivées du champ de déplacement dans les directions respectives. On reconnaît dans ces dérivées l'expression d'une déformation telle qu'elle est définie dans la théorie des milieux continus élastiques [45] :

$$\epsilon_{ij} \equiv \frac{\partial u_i}{\partial x_j} . \quad (3.42)$$

Pour un système orthorhombique, tétragonal ou cubique, les vecteurs de base sont orthogonaux et peuvent s'écrire $a_{ij} = c_i \delta_{ij}$ où c_i est le paramètre de maille dans la direction i . De plus, on va s'intéresser particulièrement au changement de longueur des vecteurs de base et non aux cisaillements. On considère donc uniquement les composantes a'_{ii} . Cela permet de simplifier la dernière équation et d'exprimer les nouveaux paramètres de maille c'_i en fonction des anciens c_i . Pour un champ de déformation qui dépend de la position, les paramètres de maille dans chacune des directions pour chacune des cellules unité du réseau déformé sont donnés par l'équation suivante,

$$c'_i(\mathbf{r}) = c_i (1 + \epsilon_{ii}(\mathbf{r})) . \quad (3.43)$$

Il est important de constater ici que le choix des paramètres de maille c_i n'est pas unique, car il peut être compensé par un champ de déformation uniforme. Il sera néanmoins plus pratique de choisir celui-ci de manière à ce que le champ de déformation moyen s'annule. Un champ de déformation moyen nul implique que le déplacement aux extrémités de l'échantillon soit le même. Par exemple, dans la direction z cela se traduit ainsi,

$$\langle \epsilon_{zz}(z) \rangle = \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} dz \frac{\partial u_z}{\partial z} = \frac{u_z(L/2) - u_z(-L/2)}{L} = 0 ,$$

et donc,

$$u_z(L/2) = u_z(-L/2) . \quad (3.44)$$

3.7.3 Transformée de Fourier de la fonction de densité électronique

La transformée de Fourier du peigne de Dirac déformé n'est plus un peigne de Dirac dans l'espace réciproque. On note cette fonction

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[\text{III}'](\mathbf{k}) .$$

Celle-ci va influencer l'enveloppe des pics de diffraction. Pour un échantillon fini déformé, la transformée de la fonction de densité électronique est donnée par la convolution entre la fonction B et le peigne de Dirac déformé :

$$\rho(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{r}') b(\mathbf{r}') \text{III}'_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \xrightarrow{\mathcal{F}} P(\mathbf{k}) = P_0(\mathbf{k}) \int d^3\mathbf{k}' B(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \mathcal{D}(\mathbf{k}').$$

On désire donc obtenir une expression pour la transformée de Fourier du peigne de Dirac déformé. On peut facilement montrer qu'elle est égale à la somme suivante,

$$\mathcal{D}(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[\text{III}'_{\mathbf{R}}](\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}))}. \quad (3.45)$$

En comparant ce résultat à la transformée de Fourier d'un peigne de Dirac régulier (équation 3.12), on remarque que les vecteurs du réseau direct ont simplement été déplacés. Le point qui était situé en \mathbf{R} est déplacé en

$$\mathbf{R} \rightarrow \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}).$$

Le champ de déplacement ne peut s'appliquer qu'à un échantillon fini. On s'intéressera donc particulièrement à la transformée de Fourier du produit de la fonction boîte avec le peigne de Dirac déformé. On note cette fonction

$$\begin{aligned} D(\mathbf{k}) \equiv \mathcal{F}[b \text{III}'_{\mathbf{R}}](\mathbf{k}) &= \int_V d^3\mathbf{r}' \text{III}_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}') \int d^3\mathbf{r} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{u}(\mathbf{r}')) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \\ &= \sum_{\mathbf{R} \in V} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}))}. \end{aligned}$$

Il s'agit d'une généralisation de la fonction $B(\mathbf{k})$ pour le cristal fini non déformé.

Lorsque \mathbf{u} est constant ou linéaire en \mathbf{R} , on peut effectuer cette somme en faisant appel aux séries géométriques. Dans tous les autres cas, cela n'est pas possible. Pour continuer notre analyse, il est nécessaire de transformer la somme discrète en une intégrale. Justifions le passage à l'intégrale suivant,

$$\sum_{\mathbf{R} \in V} \rightarrow \int_V d^3\mathbf{r}.$$

L'équivalent physique du passage à l'intégrale est de faire tendre les dimensions d'une cellule unité vers zéro, tout en conservant les dimensions extérieures du cristal et le champ de déplacement. On passe d'un cristal formé de blocs discrets à un cristal « continu ». La compression des paramètres de maille a pour effet de repousser tous les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G} vers l'infini à l'exception du point situé à l'origine. Il est donc possible d'obtenir une expression intégrale

de la fonction $D(\mathbf{k})$ pour le pic de diffraction situé à l'origine :

$$D(\mathbf{k}) = \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{u}(\mathbf{r}))}.$$

Cette dernière expression permet d'accéder uniquement à l'enveloppe du pic situé en $\mathbf{G} = 0$ car tous les autres sont repoussés à l'infini. Il est néanmoins possible d'accéder aux enveloppes des autres pics de diffraction en effectuant un changement de variable de manière à déplacer le pic initialement situé en \mathbf{G} vers l'origine. On utilise la variable $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{G}$ pour sonder l'espace autour du pic situé en \mathbf{G} . On identifie la fonction de $\boldsymbol{\kappa}$ comme étant l'enveloppe du pic de diffraction pour un échantillon déformé (voir équation 3.17) :

$$S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) \equiv D(\mathbf{G} + \boldsymbol{\kappa}) = \sum_{\mathbf{R} \in V} e^{i(\mathbf{G}+\boldsymbol{\kappa})\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{u}(\mathbf{R}))}.$$

Avant de convertir la somme en intégrale, il est possible d'appliquer une simplification et une approximation. D'abord la relation entre les vecteurs \mathbf{R} et \mathbf{G} (3.5) implique que le facteur de phase $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{R}}$ est toujours 1.

Ensuite, nous pouvons négliger le facteur $e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})}$. Pour justifier cela, considérons d'abord le produit $\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{L}$ où \mathbf{L} est le vecteur des dimensions typiques de l'échantillon. La largeur d'un pic de diffraction dans une direction est inversement proportionnel à la dimension de l'échantillon dans cette même direction. L'espace à sonder autour d'un pic de diffraction pour bien couvrir l'étendu de son enveloppe est caractérisé par $|\boldsymbol{\kappa}_{\max}|$ et devrait être de l'ordre

$$|\boldsymbol{\kappa}_{\max}| \cdot \mathbf{L} \sim 2\pi.$$

On peut facilement admettre que le déplacement des atomes dû aux déformations sera très petit par rapport aux dimensions de l'échantillon $|\mathbf{u}| \ll |\mathbf{L}|$. Par conséquent,

$$\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{u} \ll 2\pi,$$

ce qui justifie de prendre $e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})} \sim 1$. L'application de cette approximation ainsi que le passage à l'intégrale permettent finalement d'obtenir l'expression de la fonction $S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa})$ comme la transformée de Fourier de la fonction $b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})}$:

$$S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})} = \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} b(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})}. \quad (3.46)$$

On remarque qu'en absence d'un champ de déplacement ($\mathbf{u} = 0$) on retrouve $S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = B(\boldsymbol{\kappa})$. L'enveloppe du pic de diffraction situé en \mathbf{G} pour un échantillon fini sera donc affectée par le champ de déplacement. La première conclusion importante qu'on peut tirer de cette relation est que chacun des pics de diffraction sera affecté différemment par les déformations.

L'intensité mesurée au détecteur sera proportionnelle au carré de la fonction enveloppe :

$$|S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{i\mathbf{G}\cdot(\mathbf{u}(\mathbf{r})-\mathbf{u}(\mathbf{r}'))}. \quad (3.47)$$

On remarque que c'est le déplacement relatif des différents points \mathbf{r} du cristal qui modifie la forme de l'enveloppe du pic de diffraction. Un déplacement uniforme de l'échantillon n'a donc pas d'impact, comme on pouvait s'y attendre.

3.7.4 Transformée de Fourier de la fonction enveloppe

La plupart des mesures de diffraction des rayons X effectués dans le cadre de ce projet sont faites pour les pics d'ordre \mathbf{G}_{00l} . Comme le sujet des déformations devient rapidement lourd, nous l'aborderons dans ce cas particulier où $\mathbf{G} = G\hat{\mathbf{z}}$. Le produit scalaire $\mathbf{G} \cdot \mathbf{u}$ fait donc intervenir uniquement les déplacements dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$. Nous noterons ceux-ci simplement $u_z(\mathbf{r})$.⁵ Appliquons ceci dans l'équation 3.47 :

$$|S_{G\hat{\mathbf{z}}}(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \int_V d^3\mathbf{r} \int_V d^3\mathbf{r}' e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} e^{iG(u_z(\mathbf{r})-u_z(\mathbf{r}'))}. \quad (3.48)$$

On définit le déplacement relatif à l'aide des variables issues du changement de variable décrit à l'annexe A.1,

$$\begin{aligned} w_z(x, y, z, X, Y, Z) &\equiv u_z\left(x + \frac{X}{2}, y + \frac{Y}{2}, z + \frac{Z}{2}\right) - u_z\left(x - \frac{X}{2}, y - \frac{Y}{2}, z - \frac{Z}{2}\right) \\ &= u_z\left(\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}\right) - u_z\left(\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}\right). \end{aligned} \quad (3.49)$$

Suite à ce changement de variables, l'enveloppe du pic de diffraction s'écrit comme ceci :

$$|S_{G\hat{\mathbf{z}}}(\boldsymbol{\kappa})|^2 = \int d^3\mathbf{X} \int_{\Lambda(\mathbf{X})} d^3\mathbf{x} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{X}} e^{iGw_z(x,y,z,X,Y,Z)}, \quad (3.50)$$

où a utilisé la notation suivante,

$$\int d^3\mathbf{X} \int_{\Lambda(\mathbf{X})} d^3\mathbf{x} (\dots) \equiv \int dX \int_{-\frac{\Lambda(X)}{2}}^{\frac{\Lambda(X)}{2}} dx \int dY \int_{-\frac{\Lambda(Y)}{2}}^{\frac{\Lambda(Y)}{2}} dy \int dZ \int_{-\frac{\Lambda(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda(Z)}{2}} dz (\dots)$$

pour écrire les domaines d'intégration de manière compacte. On y utilise la fonction triangle dans les bornes d'intégration, comme cela est expliqué à l'équation 3.26.

Pour un spectre en ligne, une seule composante du vecteur $\boldsymbol{\kappa}$ balaie l'espace réciproque alors que les deux autres sont gardées nulles. Par exemple, pour une mesure du type $\theta - 2\theta$ (section 4.2),

5. Pour étudier l'impact des déformations dans les autres directions, on doit choisir un pic d'ordre non nul dans ces directions.

on écrit $\boldsymbol{\kappa} = \kappa_z \hat{\mathbf{z}}$. Dans ce cas, l'équation 3.50 peut s'écrire de la manière suivante,⁶

$$|S_{G\hat{\mathbf{z}}}(\kappa_z \hat{\mathbf{z}})|^2 = \int d^3\mathbf{X} \int_{\Lambda(\mathbf{X})} d^3\mathbf{x} e^{i\kappa_z Z} e^{iGw_z(x,y,z,X,Y,Z)}. \quad (3.51)$$

On peut ensuite mettre en évidence l'intégrale sur Z et écrire $|S_{G\hat{\mathbf{z}}}(\kappa_z \hat{\mathbf{z}})|^2$ comme la transformée de Fourier d'une certaine fonction :

$$|S_{G\hat{\mathbf{z}}}(\kappa_z \hat{\mathbf{z}})|^2 = \int dZ e^{i\kappa_z Z} \iint dX dY \int_{\Lambda(\mathbf{X})} d^3\mathbf{x} e^{iGw_z(x,y,z,X,Y,Z)}. \quad (3.52)$$

La quintuple intégrale sur X, Y, x, y et z peut être exprimée grâce à la valeur moyenne de la phase e^{iGw_z} calculée sur ces coordonnées :

$$\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle \equiv \langle e^{iGw_z(Z)} \rangle_{xyzXY} = \frac{1}{L_x^2 L_y^2 \Lambda_{L_z}(Z)} \iint dX dY \int_{\Lambda(\mathbf{X})} d^3\mathbf{x} e^{iGw_z(x,y,z,X,Y,Z)}. \quad (3.53)$$

On identifie la transformée de Fourier de la fonction enveloppe au carré comme étant le facteur de $e^{i\kappa_z Z}$ dans l'intégrale sur Z de l'équation 3.52. Comme à l'équation 3.30, on définit cette transformée de Fourier à un facteur près, de manière à ce que $A_{G=0}(Z=0) = L_z$. On obtient ainsi que

$$A_{G\hat{\mathbf{z}}}(Z) \equiv \Lambda_{L_z}(Z) \langle e^{iGw_z(Z)} \rangle. \quad (3.54)$$

La transformée de Fourier des enveloppes des pics de diffraction est donc toujours le produit de deux contributions : la taille finie de l'échantillon dans la direction de mesure, représentée par la fonction A^T définie à la section 3.6.2 et les déformations du réseau, également dans la direction de la mesure, que l'on représente par la fonction A^D . On écrit $A(G, Z)$ comme le produit de ces deux contributions :

$$A(G, Z) = A^T(Z) A^D(G, Z) \quad \text{avec} \quad A^D(G, Z) \equiv \langle e^{iGw_z(Z)} \rangle. \quad (3.55)$$

La contribution des déformations à la fonction $A(G, Z)$ apparaît comme la valeur moyenne de l'exponentielle complexe du déplacement relatif $w_z(x, y, z, X, Y, Z)$ entre deux plans séparés d'une distance Z .

Cette séparation est également valable pour les mesures selon l'axe x . Dans ce cas, la fonction caractéristique des déformations est encore une valeur moyenne de l'exponentielle des déformations relatives, mais prises sur des variables différentes :

$$A^D(G, X) = \langle e^{iGw_x(X)} \rangle. \quad (3.56)$$

6. Pour une mesure en balancement (section 4.3), on utilise $\boldsymbol{\kappa} = \kappa_x \hat{\mathbf{x}}$.

3.7.5 Distribution statistique de $w_z(Z)$

L'effet des déformations est donc décrit par $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle$. On reconnaît dans cette valeur moyenne la fonction génératrice des moments statistiques du champ de déformation relatif. En effet, en développant la série de Taylor à l'intérieur de la valeur moyenne, on fait apparaître une combinaison linéaire de tous les moments de w_z ,

$$A^D(G, Z) \approx 1 + iG\langle w_z(Z) \rangle - \frac{G^2}{2}\langle w_z^2(Z) \rangle - i\frac{G^3}{6}\langle w_z^3(Z) \rangle + \frac{G^4}{24}\langle w_z^4(Z) \rangle + \dots, \quad (3.57)$$

où on a défini chacun des moments de la manière suivante,

$$\langle w_z^n(Z) \rangle \equiv \langle w_z^n(x, y, z, X, Y, Z) \rangle_{xyzXY}. \quad (3.58)$$

La partie réelle de $A^D(G, Z)$ fait intervenir les moments pairs de w_z , alors que la partie imaginaire fait intervenir les moments impairs. En théorie, si on a accès à tous les moments de w_z on peut reconstruire sa distribution statistique. Néanmoins, le nombre de termes significatifs dans ce développement dépend globalement du rapport entre le déplacement relatif et la distance interplan décrite par G . Pour le vecteur \mathbf{G}_{00l} ce rapport dépend donc de l'ordre du pic de diffraction :

$$Gw_z(x, y, z, X, Y, Z) = \frac{2\pi l}{c} \left[u_z\left(x + \frac{X}{2}, y + \frac{Y}{2}, z + \frac{Z}{2}\right) - u_z\left(x - \frac{X}{2}, y - \frac{Y}{2}, z - \frac{Z}{2}\right) \right]. \quad (3.59)$$

En fonction de ce rapport, un certain nombre de moments seront nécessaires pour décrire l'effet des déformations. Les pics de diffraction d'ordre supérieur seront également sensibles à un plus grand nombre de ces moments.

Ce genre de développement est également applicable pour les mesures dans la direction x . Dans ce cas, les valeurs moyennes doivent être calculées sur les variables x, y, z, Y et Z . Cependant, pour celles-ci, on s'attend à ce que les profils des pics de diffraction soient symétriques. Les termes d'ordre impairs devraient donc être nuls :

$$A^D(G, X) \approx 1 - \frac{G^2}{2}\langle w_z^2(X) \rangle + \frac{G^4}{24}\langle w_z^4(X) \rangle + \dots \quad (3.60)$$

$$\langle w_z^n(X) \rangle \equiv \langle w_z^n(x, y, z, X, Y, Z) \rangle_{xyzYZ}.$$

3.7.6 Champ de déformation $\bar{\epsilon}_z$

Le déplacement relatif w_z peut être mis en relation directe avec le champ de déformation ϵ_z . On divise simplement la définition 3.49 par la distance Z pour définir la déformation moyenne entre deux points séparés de \mathbf{X} :

$$\bar{\epsilon}_z(x, y, z, X, Y, Z) \equiv \frac{w_z(x, y, z, X, Y, Z)}{Z} = \frac{u_z\left(\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}\right) - u_z\left(\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}\right)}{Z}.$$

Le déplacement relatif entre deux points est le résultat de toutes les déformations entre ceux-

ci. Ainsi, si on parcourt un chemin qui relie les points $\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}$ et $\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}$, la signification de $\bar{\epsilon}_z$ est la déformation moyenne dans la direction z pondérée par la projection du chemin sur la direction $\hat{\mathbf{z}}$:

$$\bar{\epsilon}_z(x, y, z, X, Y, Z) = \frac{\int_{\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}}^{\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}} \mathbf{dr} \cdot \hat{\mathbf{z}} \epsilon_z(\mathbf{r})}{\int_{\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}}^{\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}} \mathbf{dr} \cdot \hat{\mathbf{z}}} = \frac{1}{Z} \int_{\mathbf{x} - \frac{\mathbf{X}}{2}}^{\mathbf{x} + \frac{\mathbf{X}}{2}} \mathbf{dr} \cdot \hat{\mathbf{z}} \epsilon_z(\mathbf{r}) . \quad (3.61)$$

Étant donnée cette définition, les moments du champ de déformation sont en relation directe avec les moments du champ de déplacement relatif via une simple puissance de Z :

$$\langle \bar{\epsilon}_z^n(Z) \rangle = \frac{\langle w_z^n(Z) \rangle}{Z^n} . \quad (3.62)$$

Cette définition permet de réécrire la fonction caractéristique des déformations (équation 3.57) sous la forme suivante,

$$A^D(G, Z) \approx 1 + iGZ \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle - \frac{G^2 Z^2}{2} \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle - i \frac{G^3 Z^3}{6} \langle \bar{\epsilon}_z^3(Z) \rangle + \frac{G^4 Z^4}{24} \langle \bar{\epsilon}_z^4(Z) \rangle + \dots \quad (3.63)$$

où chaque terme est proportionnel à une puissance de GZ . L'équation 3.55 peut donc être réécrite en termes de la déformation moyenne :

$$A(G, Z) = A^T(Z) A^D(G, Z) \quad A^D(G, Z) = \langle e^{iGZ\bar{\epsilon}_z(Z)} \rangle . \quad (3.64)$$

Il est pertinent de considérer la signification du premier moment de $\bar{\epsilon}_z$ en $Z = 0$. Pour ce faire, on l'écrit explicitement en utilisant les coordonnées absolues dans le plan xy :

$$\langle \bar{\epsilon}_z(0) \rangle = \lim_{Z \rightarrow 0} \frac{1}{Z} \frac{1}{L_x^2 L_y^2 L_z} \iint_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} dx dx' \iint_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} dy dy' \int_{-\frac{L_z-Z}{2}}^{\frac{L_z-Z}{2}} dz (u_z(x, y, z + \frac{Z}{2}) - u_z(x', y', z - \frac{Z}{2})) .$$

On peut changer le rôle des variables primées et non primées dans le deuxième terme. L'intégrand devient alors indépendant de x' et y' . Cela fait également apparaître la définition de la dérivée du déplacement par rapport à z , qui n'est rien d'autre que la déformation :

$$\langle \bar{\epsilon}_z(0) \rangle = \frac{1}{V} \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} dx \int_{-\frac{L_y}{2}}^{\frac{L_y}{2}} dy \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} dz \epsilon_z(x, y, z) .$$

On obtient ainsi l'expression de la déformation moyenne dans la direction z sur tout le volume de l'échantillon. Comme nous l'avons mentionné à la section 3.7.2, cette valeur moyenne est déterminée par le choix du paramètre c .

Le champ de déformation $\epsilon_z(x, y, z)$ peut être influencé par plusieurs contributions. Dans le cas d'une couche mince épitaxiale, les contraintes appliquées par le substrat, en particulier s'il y a un désaccord de mailles, constitueront la principale cause de déformation du réseau cristallin. Il est

possible de construire un modèle pour représenter un tel champ de déformation et d'en extraire les différents moments $\langle \bar{\epsilon}_z \rangle$. C'est ce que nous ferons à la section 3.9.

La présence de défauts dans le réseau cristallin qui prennent généralement la forme de dislocations engendre également des déformations. Cette question a été traitée par Krivoglaz [46] et Wilkens [47]. Aussi, le modèle théorique de Groma et Ungar [48, 49] permet même d'expliquer des pics de diffraction asymétriques. Ces approches ont été considérées pour l'analyse des résultats de la diffraction des rayons X de ce projet. Cependant, ils ne permettent pas de reproduire les observations expérimentales. De plus, comme celles-ci nécessitent des développements mathématiques assez lourds, nous préférons ne pas les exposer ici.

Néanmoins, on peut utiliser une approximation de l'effet des défauts du réseau cristallin en considérant les déformations qu'elles engendrent comme étant purement aléatoires et non corrélées. Nous verrons à la section suivante que ces déformations aléatoires introduisent simplement une constante additive dans le second moment de $\bar{\epsilon}_z$.

3.7.7 Déformations aléatoires

Dans l'équation, 3.61 le champ $\epsilon_z(\mathbf{r})$ peut être séparé en deux contributions : une « macroscopique » et une aléatoire. D'abord, le champ de déformation « macroscopique » est le résultat des contraintes appliquées sur la couche mince par le substrat par exemple. On peut imaginer décrire celui-ci grâce à une expression analytique qui dépend explicitement des coordonnées x , y et z .

Il existe néanmoins une contribution aléatoire à ϵ_z . La présence de défauts ponctuels ou encore de dopants peut effectivement déformer le réseau cristallin. Cette seconde contribution ne peut être décrite que d'une manière statistique.

Pour prendre en compte ces deux phénomènes, ajoutons une contribution aléatoire au champ de déformation,

$$\epsilon_z(x, y, z) \rightarrow \epsilon_z(x, y, z) + \epsilon_{\text{aléa}},$$

et décrivons celle-ci par une distribution normale de valeur moyenne nulle et d'écart-type $\sigma_{\text{aléa}}$:

$$P(\delta_z) = \frac{1}{(2\pi\sigma_{\text{aléa}}^2)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}(\delta/\sigma_{\text{aléa}})^2}.$$

On peut montrer assez facilement que cela n'affecte pas le premier moment de $\bar{\epsilon}_z$, mais ajoute une contribution constante à son second.

$$\langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle \rightarrow \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle \quad \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle \rightarrow \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle + \sigma_{\text{aléa}}^2$$

3.7.8 Profil selon \hat{z}

Nous allons maintenant décrire l'impact des déformations sur la mesure d'un spectre en $\theta - 2\theta$ (section 4.2). On s'intéressera, en particulier, à la forme typique de la fonction $A_G(Z)$ de ce type de spectre en présence de déformations.

On va d'abord évaluer la contribution des déformations en $Z = 0$. On évalue l'équation 3.53 à cette valeur. Pour ce faire, il est plus pratique de retourner aux coordonnées absolues x, y, x' et y' ainsi qu'au champ de déplacement u_z :

$$\langle e^{iGw_z(Z=0)} \rangle = \frac{1}{L_x^2 L_y^2 L_z} \iint dx dy \iint dx' dy' \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} dz e^{iGu_z(x,y,z)} e^{-iGu_z(x',y',z)}. \quad (3.65)$$

On a donc besoin d'évaluer la valeur moyenne de l'exponentielle complexe du déplacement dans le plan situé en z définie comme suit,

$$\langle e^{iGu_z(z)} \rangle_{xy} \equiv \frac{1}{L_x L_y} \iint dx dy e^{iGu_z(x,y,z)}. \quad (3.66)$$

On peut mettre en évidence le facteur de phase associé au déplacement moyen pour ce plan $\langle u_z(z) \rangle_{xy}$ et effectuer un développement de l'exponentielle restante. Celui-ci fait intervenir les moments centrés de u_z . Le premier terme correctif est donc la variance du déplacement pour le plan xy situé en z :

$$\langle e^{iGu_z(z)} \rangle_{xy} = e^{iG\langle u_z(z) \rangle_{xy}} \langle e^{iG[u_z(x,y,z) - \langle u_z(z) \rangle_{xy}]} \rangle_{xy} = e^{iG\langle u_z(z) \rangle_{xy}} \left[1 - \frac{1}{2} G^2 \sigma_{u_z,xy}^2(z) + \dots \right].$$

Si on réintroduit ce résultat dans l'équation 3.65, la valeur moyenne du déplacement u_z n'intervient plus. On obtient ainsi qu'en $Z = 0$, la contribution des déformations est légèrement plus petite que 1. La correction est égale au produit de G^2 avec la valeur moyenne des variances des déplacement pour les plans xy :

$$\begin{aligned} \langle e^{iGw_z(Z=0)} \rangle &= 1 - \frac{G^2}{L_z} \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} dz \sigma_{u_z,xy}^2(z) + \dots \\ &= 1 - G^2 \langle \sigma_{u_z,xy}^2 \rangle_z. \end{aligned} \quad (3.67)$$

On peut estimer que le premier terme correctif est très petit. En effet, le déplacement relatif sur un même plan situé en z reste toujours petit par rapport au paramètre de maille c . Autrement, la couche n'est pas épitaxiale ou la structure n'est pas cohérente. Cela nous permet d'affirmer que $G\sigma_{u_z} \ll 1$ et que les déformations n'affectent par la valeur de $A_G(Z = 0)$. Par conséquent,

$$\langle e^{iGw_z(Z=0)} \rangle \approx 1.$$

Ainsi, la fonction $A_{G\hat{z}}(Z)$ évaluée en $Z = 0$ est toujours égale à L_z , indépendamment de la grandeur de G . Comme les fonctions $A_{G\hat{z}}(Z)$ sont connues, en pratique, à un facteur de proportionnalité près, cette propriété nous permettra de normaliser les courbes pour chaque valeur de G de manière à pouvoir les comparer sur une même échelle. En pratique, on normalisera $A_{G\hat{z}}(Z) / L_z$ de sorte que cette fonction soit égale à 1 en $Z = 0$.

Cela nous permettra de considérer les $A_{G\hat{z}}(Z)$ comme une seule fonction continue $A(G, Z)$,

plutôt qu'une série de fonctions de Z pour chaque valeur de G . On se servira éventuellement de cette propriété à la section 5.7 pour séparer les contributions des déformations et de la distribution de tailles.

Pour des valeurs non nulles de Z , les valeurs moyennes de $e^{\pm iGu_z(z)}$ sont évaluées en $z + \frac{Z}{2}$ et $z - \frac{Z}{2}$ et les valeurs moyennes de u_z ne s'annulent pas. Ainsi, en appliquant à nouveau le fait que $G\sigma_{u_z}(z) \ll 1$, on obtient l'expression suivante,

$$\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle \approx \frac{1}{\Lambda_{L_z}(Z)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}} dz e^{iG[\langle u_z(z+\frac{Z}{2}) \rangle_{xy} - \langle u_z(z-\frac{Z}{2}) \rangle_{xy}]}.$$

Si le champ de déplacement est non uniforme, cette expression est égale à un nombre complexe dont le module est toujours inférieur à 1. Il sera d'autant plus petit que G est grand.⁷ La valeur exacte de ce module ainsi que la phase dépendent de la forme particulière du champ de déplacement.

Finalement, on peut évaluer cette fonction en $Z = L_z$. Si on tente de faire cette évaluation, on obtient une indétermination. On applique donc la règle de L'Hôpital sur $\Lambda_{L_z} \rightarrow 0$. Cela nécessite d'utiliser la règle de dérivation de Leibniz sur le numérateur. Le dénominateur est simplement égale à $\frac{\partial \Lambda}{\partial \Lambda} = 1$.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \Lambda} \int_{-\frac{\Lambda}{2}}^{\frac{\Lambda}{2}} dz e^{iG[\langle u_z(z+\frac{Z}{2}) \rangle_{xy} - \langle u_z(z-\frac{Z}{2}) \rangle_{xy}]} \\ = \frac{1}{2} e^{iG[\langle u_z(\frac{\Lambda+Z}{2}) \rangle_{xy} - \langle u_z(\frac{\Lambda-Z}{2}) \rangle_{xy}]} + \frac{1}{2} e^{iG[\langle u_z(\frac{-\Lambda+Z}{2}) \rangle_{xy} - \langle u_z(\frac{-\Lambda-Z}{2}) \rangle_{xy}]} \end{aligned}$$

Si on évalue cette quantité pour $Z = L_z$, donc pour $\Lambda = 0$, on trouve l'expression suivante,

$$\lim_{Z \rightarrow L_z} \frac{1}{\Lambda_{L_z}(Z)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}} dz e^{iG[\langle u_z(z+\frac{Z}{2}) \rangle_{xy} - \langle u_z(z-\frac{Z}{2}) \rangle_{xy}]} = e^{iG[\langle u_z(L_z/2) \rangle_{xy} - \langle u_z(-L_z/2) \rangle_{xy}]}$$

qui dépend du déplacement relatif moyen entre les faces supérieures et inférieure de la couche mince. Pour un échantillon de taille unique cela est directement donné par la déformation moyenne dans l'échantillon (équation 3.44) :

$$\langle u_z(L_z/2) \rangle_{xy} - \langle u_z(-L_z/2) \rangle_{xy} = L_z \langle \epsilon_z \rangle.$$

Le résultat est donc que cette fonction évaluée en $Z = L_z$ est une simple phase qui dépend de la déformation moyenne dans l'échantillon :

$$\langle e^{iGw_z(Z=L_z)} \rangle = e^{iGL_z \langle \epsilon_z \rangle}. \quad (3.68)$$

Néanmoins, la fonction $\Lambda_{L_z}(Z)$ s'annule à ce point, ce qui annule également $A_G(Z)$.

7. Du moins, dans la limite où $Gu_z \ll 1$.

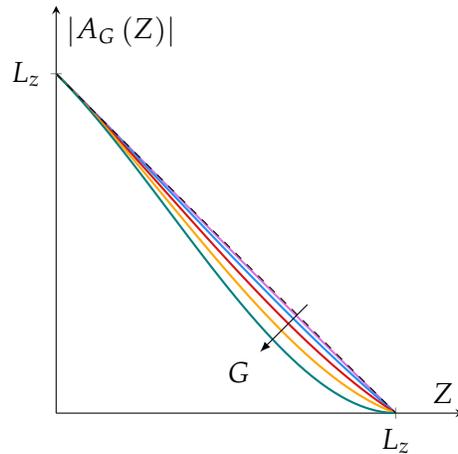


FIGURE 3.6 – La fonction $A_G(Z)$ pour un échantillon de taille unique comportant des déformations dévie de la fonction $A^T(Z)$ (---) proportionnellement à G^2 mais s’y rattache en $Z = 0$ et L_z .

Cette description de $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle$ nous permet finalement de représenter, à la figure 3.6, le module de la fonction $A_G(Z)$ pour un échantillon de taille unique comportant un champ de déformation. Cette fonction sera éventuellement obtenue en effectuant la TF du profil selon \hat{z} , donc du spectre $\theta - 2\theta$ (section 4.2) du pic de diffraction situé en G .

La phase de $A_G(Z)$ dépend spécifiquement de la forme du champ de déformation. On peut néanmoins affirmer qu’elle est asymétrique, car l’intensité des rayons X est réelle, et donc nulle en $Z = 0$. De plus, bien que $A_G(Z = L_z)$ soit nulle, sa phase tend vers une valeur qui dépend de la déformation moyenne dans l’échantillon (équation 3.68).

On peut généraliser cette description à un échantillon comportant une distribution de tailles en utilisant $A^T(Z)$ au lieu de $\Lambda_{L_z}(Z)$. Le comportement de la contribution des déformations $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle$ autour de $Z = L_z$ n’est cependant pas aussi simple et peut entraîner plusieurs complications, notamment dans le champ de déplacement. Il faut donc utiliser les résultats de cette section avec prudence dans cette région.

3.7.9 Profil selon \hat{x}

La forme des profils pour les mesures en balancement (section 4.3), qui balayent l’espace réciproque selon la direction \hat{x} , est un peu plus difficile à décrire. En effet, les courbes pour les différents G ne convergent pas toutes vers la même valeur en $X = 0$ ce qui limite grandement l’application de facteurs de normalisation. Nous allons aborder ce type de spectre d’une manière plus générale que ceux en \hat{z} .

En utilisant des développements similaires à ceux de la section précédente, on peut écrire la

contribution des déformations sous la forme suivante,

$$\langle e^{iGw_z(X)} \rangle = \frac{1}{L_y^2 L_z^2 \Lambda_{L_x}(X)} \iint dy dz \iint dy' dz' \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx e^{iGu_z(x+\frac{X}{2},y,z)} e^{-iGu_z(x-\frac{X}{2},y',z')}. \quad (3.69)$$

Il est alors pertinent de définir la valeur moyenne de l'exponentielle du déplacement pour le plan situé en $x + \frac{X}{2}$,

$$\langle e^{iGu_z(x \pm \frac{X}{2})} \rangle_{yz} \equiv \frac{1}{L_y L_z} \iint dy dz e^{iGu_z(x \pm \frac{X}{2}, y, z)},$$

ce qui nous permet d'écrire la fonction caractéristique des déformations sous la forme d'une auto-corrélation :

$$\langle e^{iGw_z(X)} \rangle = \frac{1}{\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \langle e^{iGu_z(x+\frac{X}{2})} \rangle_{yz} \langle e^{iGu_z(x-\frac{X}{2})} \rangle_{yz}. \quad (3.70)$$

On veut faire intervenir les corrélations du champ de déplacement directement. On développe donc les séries de Taylor des exponentielles. On choisit aussi de se limiter aux termes de second ordre :

$$\begin{aligned} \langle e^{iGw_z(X)} \rangle &= \frac{1}{\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \left[1 + iG \langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} - \frac{1}{2} G^2 \langle u_z^2(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} + \dots \right] \\ &\quad \times \left[1 - iG \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} - \frac{1}{2} G^2 \langle u_z^2(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} + \dots \right]. \end{aligned} \quad (3.71)$$

On effectue ensuite le produit des séries de Taylor,

$$\begin{aligned} \langle e^{iGw_z(X)} \rangle &= 1 + i \frac{G}{\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \left[\langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} - \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \right] \\ &\quad - \frac{G^2}{2\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \left[\langle u_z^2(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} + \langle u_z^2(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \right. \\ &\quad \left. - 2 \langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \right] + \dots \end{aligned} \quad (3.72)$$

Nous allons maintenant tenter de traiter chacun des termes non triviaux de cette expression.

Comme les échantillons en couche mince ont généralement des dimensions dans le plan très grandes, les intégrales suivantes nous donnent les deux premiers moments du champ de déplace-

ment :

$$\frac{1}{\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \langle u_z(x \pm \frac{X}{2}) \rangle_{yz} = \langle u_z \rangle$$

$$\frac{1}{\Lambda_{L_x}(X)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_x}(X)}{2}} dx \langle u_z^2(x \pm \frac{X}{2}) \rangle_{yz} = \langle u_z^2 \rangle.$$

Le terme linéaire en G de l'équation 3.72 s'annule donc en général, peu importe la valeur de X . Le terme en G^2 décrit l'autocorrélation des déplacements moyens pour des plans séparés d'une distance X ,

$$\text{AC} [\langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz}, \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz}] \equiv 2\langle u_z^2 \rangle - 2\langle \langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \rangle_x.$$

On exprime le second moment du champ de déplacement à l'aide de la variance des déplacements pour les plans yz .

$$\langle u_z^2 \rangle = \langle \langle u_z^2 \rangle_{yz} \rangle_x \equiv \langle \sigma_{u_z, yz}^2 + \langle u_z \rangle_{yz}^2 \rangle_x = \langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \langle \langle u_z \rangle_{yz}^2 \rangle_x$$

Nous allons tenter de donner une forme au second terme de AC. D'abord, on sait que pour $X = 0$ celui-ci est égale à $2\langle \langle u_z \rangle_{yz}^2 \rangle_x$. Pour des X suffisamment grands, on s'attend à ce qu'il n'y ait plus de corrélations dans le champ de déplacement. Il devrait alors être égale à $2\langle u_z \rangle^2$. Si ζ représente la longueur caractéristique sur laquelle l'autocorrélation dans le champ de déplacement disparaît dans le plan, on peut donc poser que ce terme a la forme suivante,

$$\langle \langle u_z(x + \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \langle u_z(x - \frac{X}{2}) \rangle_{yz} \rangle_x \equiv [\langle \langle u_z \rangle_{yz}^2 \rangle_x - \langle u_z \rangle^2] \text{Cor}_\zeta(X) + \langle u_z \rangle^2, \quad (3.73)$$

où la fonction $\text{Cor}_\zeta(X)$ doit être égale à 1 en $X = 0$ et tendre vers zéro sur une distance caractéristique ζ . Cette fonction s'obtient directement de l'autocorrélation dans le plan $C_\zeta(X, Y)$ en moyennant la dépendance en Y :

$$\text{Cor}_\zeta(X) = \frac{1}{L_y^2} \int dY \Lambda_{L_y}(Y) C_\zeta(X, Y).$$

La fonction d'autocorrélation dans le plan $C_\zeta(X, Y)$ décrit la rugosité moyenne des plans à z fixe. Il s'agit ici d'une rugosité « interne » en opposition à la rugosité des surfaces externes. La précédente fonction s'apparente néanmoins à la fonction 3.40 qui décrit la rugosité des surfaces en fonction de leur dimension fractale que nous avons utilisée à la section 3.6.5. Elle pourrait donc prendre une forme similaire. Néanmoins, il est possible que la forme du champ de déplacement prenne des formes spécifiques dont l'autocorrélation ne suit pas une description fractale. Le champ de contraintes dû à un désaccord de maille en est un bon exemple comme nous le verrons à la section 3.9.

On identifie également, dans l'expression 3.73, la variance de la déformation moyenne pour les

plans yz :

$$\sigma_{\langle u_z \rangle_{yz}, x}^2 \equiv \langle \langle u_z \rangle_{yz}^2 \rangle_x - \langle u_z \rangle^2.$$

Si on rassemble ces termes, on obtient la forme suivante pour la fonction caractéristique des déformations,

$$\langle e^{iGw_z(X)} \rangle = 1 - \frac{G^2}{2} \left[\langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \sigma_{\langle u_z \rangle_{yz}, x}^2 [1 - \text{Cor}_\zeta(X)] \right] + \dots \quad (3.74)$$

Ainsi, en $X = 0$, la valeur de la fonction $A_G(X)$ dépend explicitement de G via la valeur moyenne de la variance du déplacement des plans xy :

$$\langle e^{iGw_z(X=0)} \rangle = 1 - \frac{G^2}{2} \langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \dots$$

Cette variance peut être arbitrairement grande devant le paramètre de maille c . Par exemple, pour une déformation uniforme, le déplacement relatif croît linéairement avec l'épaisseur, tout comme la largeur de cette distribution. On ne peut donc pas faire l'hypothèse que $G^2 \langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle$ est petit devant 1.

Contrairement au profil en \hat{z} , l'évaluation de $\langle e^{iGw_z(X=0)} \rangle$ sera différente pour chacun des pics de diffraction situés à chaque valeur de G . La valeur de $A_{G\hat{z}}(X)$ dépend alors explicitement de la grandeur de G , même en $X = 0$. Dans ce cas, on devra continuer à considérer ces fonctions de manière indépendante. Cela nous limitera dans la séparation des contributions de tailles finies et des déformations.

Pour des valeurs de X plus grandes que la longueur caractéristique des corrélations ζ dans le plan du champ de déplacement, la fonction $A_G(X)$ sera proportionnelle à une fraction de sa valeur en $X = 0$. Cette fraction sera d'autant plus grande que G sera grand. Ce facteur dépend également de la variance du déplacement moyen dans les plans xy :

$$\langle e^{iGw_z(X > \zeta)} \rangle = 1 - \frac{G^2}{2} \left[\langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \sigma_{\langle u_z \rangle_{yz}, x}^2 \right] + \dots$$

La forme du changement entre $X = 0$ et ζ dépend d'une manière plus fine des détails du champ de déplacement via la fonction $\text{Cor}_\zeta(X)$. Si on suppose que cette fonction a une forme gaussienne, on peut alors représenter la fonction $A_G(X)$ comme à la figure 3.7. Comme pour la mesure selon \hat{z} , la déviation par rapport à la fonction $A^T(X)$ croît avec G . On observe cependant ici deux régimes distincts en fonction du rapport entre X et ζ .

Il est important de noter que les mesures des spectres en balancement, dans la direction \hat{x} , sont également sujettes à trois autres contributions qui ne sont pas incluses sur la figure 3.7. D'abord, la distribution de tailles peut être considérée de la même manière que pour la mesure en \hat{z} (section 3.6.3). Ensuite, la distribution d'orientations, si elle est limitante annulera la fonction $A^G(X)$ pour des valeurs de X inversement proportionnelles à G (section 3.6.4). Finalement, la rugosité des surfaces jouera un rôle similaire à celui de la longueur d'autocorrélation ζ . Celui-ci sera cependant

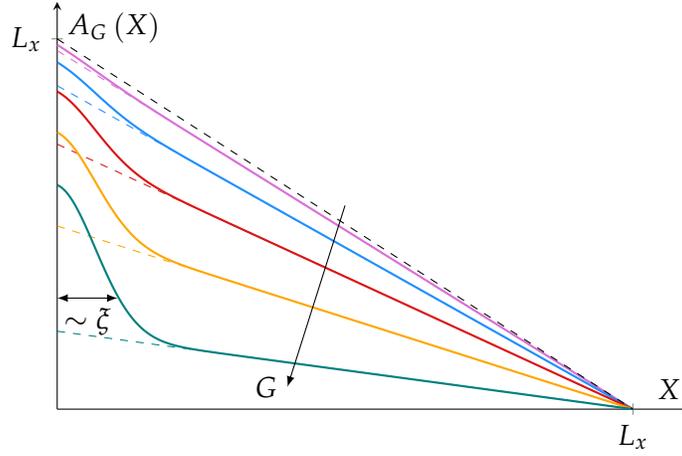


FIGURE 3.7 – La fonction $A_G(X)$ pour un échantillon comportant des déformations dévie de la fonction $A^T(X)$ (---) proportionnellement à G^2 .

indépendant de G (section 3.6.5).

Le fait que la fonction $\langle e^{iGw_z(X)} \rangle$ soit dépendante de G en $X = 0$ limite notre capacité d'analyse. Néanmoins, on pourra s'affranchir partiellement de ce problème grâce à l'observation suivante. On voit, sur la figure 3.7, que dans le régime $X \gg \xi$, la fonction $A^G(X)$ est une droite descendante et donc simplement proportionnelle à $A^T(X)$. Il est alors intéressant de projeter cette droite jusqu'en $Z = 0$.

Le rapport de la fonction $A^G(X)$ et de cette projection en $X = 0$ nous permet d'obtenir une expression qui sera indépendante du facteur de normalisation de $A^G(X)$. Celui-ci devrait permettre, en théorie, de vérifier la dépendance suivante,

$$\frac{A^T(X) \langle e^{iGw_z(X)} \rangle}{A^T(X) \langle e^{iGw_z(X > \xi)} \rangle} \Big|_{X=0} = \frac{1 - \frac{G^2}{2} \langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \dots}{1 - \frac{G^2}{2} [\langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \sigma_{\langle u_z \rangle_{yz, x}}^2] + \dots} \approx 1 + \frac{G^2}{2} \sigma_{\langle u_z \rangle_{yz, x}}^2 + \dots \quad (3.75)$$

Avant de terminer cette section écrivons de manière explicite la signification des deux termes impliqués dans $\langle e^{iGw_z(X)} \rangle$ pour insister sur ce qu'ils représentent :

$$\langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x = \frac{1}{L_x L_y L_z} \int_{L_x} dx \int_{L_y} dy \int_{L_z} dz [u_z(x, y, z) - \langle u_z(x) \rangle_{yz}]^2$$

$$\sigma_{\langle u_z \rangle_{yz, x}}^2 = \frac{1}{L_x} \int_{L_x} dx [\langle u_z(x) \rangle_{yz} - \langle u_z \rangle]^2.$$

3.7.10 Déformations pour un échantillon inhomogène

La généralisation aux échantillons constitués d'un ensemble de cristallites ayant une distribution de tailles donnée demande de modifier légèrement la définition de $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle$. Écrivons expli-

citement cette valeur moyenne en y ajoutant une distribution de tailles en z :

$$\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle = \frac{1}{L_x^2 L_y^2} \iint dX dY \iint dx dy \int_0^\infty dL_z g(L_z) \frac{1}{\Lambda_{L_z}(Z)} \int_{-\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda_{L_z}(Z)}{2}} dz e^{iGw_z(x,y,z,X,Y,Z)}.$$

On note $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle_{L_z}$ la contribution au terme des déformations pour les cristallites de taille L_z . L'ordre des intégrales étant parfaitement interchangeable, cela nous permet d'écrire ce terme, pour un échantillon comportant une distribution de tailles, comme une simple valeur moyenne pondérée :

$$\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle = \int_0^\infty dL_z g(L_z) \langle e^{iGw_z(Z)} \rangle_{L_z}. \quad (3.76)$$

Évidemment cette relation s'applique au développement de $\langle e^{iGw_z(Z)} \rangle_{L_z}$ en série des puissances de G . Cela permet donc d'écrire les deux relations suivantes :

$$\langle w_z^n(Z) \rangle = \int_0^\infty dL_z g(L_z) \langle w_z^n(Z) \rangle_{L_z} \quad \langle \bar{\epsilon}_z^n(Z) \rangle = \int_0^\infty dL_z g(L_z) \langle \bar{\epsilon}_z^n(Z) \rangle_{L_z}. \quad (3.77)$$

3.7.11 Séparation des effets de tailles et des déformations

On a vu que la distribution de tailles dans l'échantillon ainsi que le champ de déformation modifient la forme de la fonction $A(G, Z)$. Il est possible de distinguer entre ces deux contributions, car seule les déformations engendrent des modifications qui changent en fonction de G . Le but de cette section est d'effectuer cette séparation.

Une première approche à la séparation des effets de taille et de déformation a été proposée par Warren et Averbach [50]. En prenant le logarithme de la partie réelle de $A(G, Z)$ et en faisant le développement de $A^D(G, Z)$, on peut séparer les deux contributions :

$$\ln[\operatorname{Re}\{A(G, Z)\}] = \ln[A^T(Z)] - \frac{G^2 Z^2}{2} \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle + \dots \quad (3.78)$$

Cette méthode a l'avantage d'être exacte, à l'ordre 2, pour des distributions de déformations suivant une loi normale; les moments d'ordres différents de 2 étant nuls [38, 51].

La méthode de séparation proposée par Delhez et Mittemeijer [52] est plus générale. Elle se base sur les développements en série de Taylor des parties réelle et imaginaire de $A(G, Z)$:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{A(G, Z)\} &= A^T(Z) \left[1 - \frac{G^2 Z^2}{2} \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle + \frac{G^4 Z^4}{24} \langle \bar{\epsilon}_z^4(Z) \rangle + \dots \right] \\ \operatorname{Im}\{A(G, Z)\} &= A^T(Z) \left[GZ \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle - \frac{G^3 Z^3}{6} \langle \bar{\epsilon}_z^3(Z) \rangle + \dots \right] \end{aligned}$$

Celles-ci apparaissent comme des polynômes de G et font intervenir les différents moments de $\bar{\epsilon}_z$.

On peut donc effectuer des ajustement de paramètre sur les parties réelle et imaginaire de $A(G, Z)$ en fonction de G . L'ordonnée à l'origine de la partie réelle nous permet de retrouver directement la fonction des tailles A^T , alors que les autres coefficients sont tous liés aux différents moments de la distribution du champ de déformation.

Une approche similaire sur la représentation polaire de $A(G, Z)$ fait directement intervenir les moments centrés de $\bar{\varepsilon}_z$ [49, 51]. On reconnaît effectivement les expressions des deuxième et troisième moments centrés dans les expressions suivantes :

$$|A(G, Z)| = A^T(Z) \left[1 - \frac{G^2 Z^2}{2} \left(\langle \bar{\varepsilon}_z^2(Z) \rangle - \langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle^2 \right) + \dots \right] \quad (3.79)$$

$$\arg \{A(G, Z)\} = GZ \langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle - \frac{G^3 Z^3}{6} \left(\langle \bar{\varepsilon}_z^3(Z) \rangle - 3 \langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle \langle \bar{\varepsilon}_z^2(Z) \rangle + 2 \langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle^3 \right) + \dots \quad (3.80)$$

La méthode de séparation des effets de taille et de déformation que nous avons utilisée s'appuie sur le développement en série de Taylor du logarithme naturel de $A(G, Z)$. D'abord, l'application du logarithme permet de séparer immédiatement les deux contributions de l'équation 3.64,

$$\ln [A(G, Z)] = \ln [A^T(Z)] + \ln \left[\langle e^{iGZ\bar{\varepsilon}_z(Z)} \rangle \right].$$

Le second terme peut être identifié à la fonction génératrice des cumulants $\langle \langle \bar{\varepsilon}_z^n \rangle \rangle$ du champ de déformation. Son développement en série de Taylor autour de $GZ = 0$ fait donc intervenir tous les cumulants de $\bar{\varepsilon}_z$,

$$\ln \left[\langle e^{iGZ\bar{\varepsilon}_z(Z)} \rangle \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(iGZ)^n}{n!} \langle \langle \bar{\varepsilon}_z^n \rangle \rangle \quad \langle \langle \bar{\varepsilon}_z^n \rangle \rangle \equiv \frac{1}{i^n} \frac{\partial^n}{\partial (GZ)^n} \ln \left[\langle e^{iGZ\bar{\varepsilon}_z(Z)} \rangle \right]$$

alors que le terme d'ordre 0 est nul. Le premier cumulant est égal à la valeur moyenne, alors que ceux d'ordre 2 et 3 sont identiques aux moments centrés du même ordre :

$$\langle \langle \bar{\varepsilon}_z \rangle \rangle = \langle \bar{\varepsilon}_z \rangle \quad \text{et} \quad \langle \langle \bar{\varepsilon}_z^n \rangle \rangle = \langle [\bar{\varepsilon}_z(Z) - \langle \bar{\varepsilon}_z \rangle]^n \rangle \quad \text{pour} \quad n = 2, 3.$$

On peut associer les parties réelle et imaginaire du logarithme de $A(G, Z)$ directement à son module et à sa phase. La première fait intervenir la fonction A^T ainsi que tous les cumulants pairs de $\bar{\varepsilon}_z$, alors que la seconde fait intervenir les cumulants impairs.

$$\ln |A(G, Z)| = \text{Re} [\ln [A(G, Z)]] = \ln [A^T(Z)] + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{2n!} \langle \langle \bar{\varepsilon}_z^{2n} \rangle \rangle \quad (3.81)$$

$$\arg [A(G, Z)] = \text{Im} [\ln [A(G, Z)]] = GZ \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{(2n+1)!} \langle \langle \bar{\varepsilon}_z^{2n+1} \rangle \rangle \quad (3.82)$$

Traitement de $\ln |A(G, Z)|$

On remarque que $\ln |A(G, Z)|$ est un polynôme en G^2 . On peut donc effectuer une extrapolation linéaire de cette expression en fonction de G^2 pour chacune des valeurs de Z :

$$\ln |A(G, Z)| \approx p_0(Z) + p_2(Z) G^2. \quad (3.83)$$

Les expressions des paramètres de cette extrapolation sont les suivantes :

$$p_0(Z) = \ln [A^T(Z)] \quad p_2(Z) = -\frac{Z^2}{2} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle \rangle. \quad (3.84)$$

L'ordonnée à l'origine de cette extrapolation nous permet donc de reconstruire la fonction $A^T(Z)$ qui nous informera sur la distribution de tailles de l'échantillon. La pente $p_2(Z)$ permet quant à elle d'obtenir le deuxième cumulant de la déformation qui n'est rien d'autre que la variance de la déformation moyenne entre les plans séparés d'une distance Z :

$$\sigma_{\bar{\epsilon}_z}^2(Z) = \langle [\bar{\epsilon}_z(Z) - \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle]^2 \rangle = \langle \langle \bar{\epsilon}_z^2(Z) \rangle \rangle.$$

Il est important de noter que cette opération d'extrapolation suppose qu'on est en mesure de reconstruire la fonction $A(G, Z)$ à partir des $A_G(Z)$. Comme on l'a vu aux sections 3.7.8 et 3.7.9, cela est possible uniquement pour les mesures des profils selon la direction \hat{z} . Rappelons que pour ceux-ci, toutes les fonctions $A_G(Z)$ sont égales en $Z = 0$. Cela permet d'identifier les constantes de proportionnalité relatives pour chacune de ces courbes et de reconstruire la fonction $A(G, Z)$. C'est pour cette même raison qu'on ne pourra pas appliquer ce traitement aux fonctions $A_G(X)$.

Traitement de $\arg [A(G, Z)]$

La partie imaginaire de $\ln [A(G, Z)]$ donne la phase de $A(G, Z)$ et est entièrement déterminée par les déformations. Il n'y a donc pas de séparation des effets de tailles et des déformations à faire. Sans déformation, elle est simplement nulle pour toutes les valeurs de G et Z . De plus, comme on l'a vu à la section 3.1.4 l'existence d'une partie imaginaire dans $A(G, Z)$, et donc d'une phase, implique une asymétrie des pics de diffraction. Pour extraire les cumulants impairs, on divise la partie imaginaire par GZ :

$$\frac{1}{GZ} \arg [A(G, Z)] = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{(2n+1)!} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^{2n+1}(Z) \rangle \rangle. \quad (3.85)$$

On appellera cette quantité la partie imaginaire réduite.

De la même manière que pour la partie réelle on peut alors effectuer une extrapolation linéaire en fonction de G^2 pour chaque valeur de Z :

$$\frac{1}{GZ} \arg [A(G, Z)] \approx p_1(Z) + p_3(Z) G^2. \quad (3.86)$$

Ces deux paramètres sont liés aux deux premiers cumulants impairs de la déformation : la moyenne et la dissymétrie (*skewness*) :

$$\begin{aligned} p_0(Z) &= \langle \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle \rangle = \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle \\ p_1(Z) &= -\frac{Z^2}{6} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^3(Z) \rangle \rangle = -\frac{Z^2}{6} \gamma_{\bar{\epsilon}_z}^3(Z) \end{aligned} \quad (3.87)$$

où nous notons le troisième moment centré comme ceci :

$$\gamma_{\bar{\epsilon}_z}^3(Z) = \langle [\bar{\epsilon}_z(Z) - \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle]^3 \rangle .$$

3.8 Forme générale de la fonction $A(\mathbf{G}, \mathbf{X})$

À travers les deux sections précédentes, nous avons étudié spécifiquement les contributions des dimensions finies, de la rugosité, de la distribution d'orientation et des déformations structurales sur la fonction $A(\mathbf{G}, \mathbf{X})$. D'un point de vue complètement général, il est donc possible d'écrire cette fonction comme le produit de ces différentes contributions,

$$A(\mathbf{G}, \mathbf{X}) = A^T(\mathbf{X}) A^R(\mathbf{X}) A^D(\mathbf{G}, \mathbf{X}) A^O(\mathbf{G}, \mathbf{X}) .$$

Il est intéressant de revoir la raison pour laquelle les déformations du réseau et la distribution d'orientation sont des contributions qui dépendent explicitement de \mathbf{G} , alors que ce n'est pas le cas de la distribution de taille et de la rugosité des surfaces. Notons d'abord que l'on pourrait représenter une rotation du réseau par un champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$. La distribution d'orientations et le champ de déformation sont similaires sous ce point de vue. En contrepartie, la distribution de tailles et la rugosité des surfaces se combinent pour décrire en détail les frontières extérieures de l'échantillon.

Ainsi, lorsqu'on retourne à l'expression explicite de l'enveloppe d'un pic de diffraction (équation 3.46),

$$S_{\mathbf{G}}(\boldsymbol{\kappa}) = \int_V d^3\mathbf{r} e^{i\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{r})} ,$$

on constate que l'orientation du cristal ainsi que le champ de déformation contribuent via le champ de déplacement $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ qui est directement couplé au vecteur \mathbf{G} . La taille et la rugosité jouent sur cette expression plutôt à travers le volume V de l'échantillon et ce même sans champ de déplacement. C'est ce qui explique que ces contributions ne dépendent pas explicitement de \mathbf{G} .

Notons également qu'au premier ordre significatif, les pics de diffraction mesurés selon $\hat{\mathbf{z}}$ (mesures $\theta - 2\theta$) sont principalement influencés par la distribution de taille et par le champ de déformation. Les mesures selon $\hat{\mathbf{x}}$ (mesures en balancement) sont affectés, en plus, par la distribution d'orientation et par la rugosité des surfaces.

3.9 Modèle de déformations basé sur les dislocations d'interface

Les dislocations à l'interface sont un phénomène inhérent à la croissance épitaxiale de couches minces affectées par des contraintes. Celles-ci entraînent généralement des déformations dans les réseaux cristallins de part et d'autre de l'interface. En supposant que ces contraintes et ces dislocations soient les causes les plus importantes de déformations dans nos couches minces, nous allons décrire comment elles affectent les spectres de diffraction des rayons X.

Nous allons d'abord décrire les dislocations d'interface, de quelle manière elles apparaissent et comment elles déforment le réseau cristallin. Nous établirons ensuite le lien avec les valeurs de diffraction des rayons X en exprimant les différents moments de la distribution de déplacements relatifs et de déformations.

3.9.1 Dislocation d'interface

La croissance épitaxiale d'une couche mince sur un substrat qui possède un paramètre de maille différent implique un désaccord de maille. La couche déposée adapte généralement son paramètre de maille à celui du substrat pour permettre la croissance. Cette déformation entraîne un coût en énergie élastique qui est proportionnelle à l'aire de l'interface. Si ce coût est trop important, des dislocations apparaîtront à l'interface.

Les liaisons entre les atomes qui permettent aux deux matériaux de s'unir tendent à aligner les colonnes de mailles élémentaires. Il est possible de lier les deux réseaux localement en les déformant légèrement proche de l'interface. Néanmoins, l'énergie élastique de ces déformations croît linéairement avec le nombre de liens successifs. Pour limiter cela, une cellule unité s'insère entre deux liens du côté où le paramètre de maille est le plus court.

Ainsi, pour un nombre donné de mailles élémentaires, une dislocation doit apparaître pour permettre de relâcher les contraintes élastiques. Dans des conditions idéales, les dislocations sont périodiques et forment un réseau à l'interface. Si a_1 et a_2 représentent les paramètres de maille parallèles à l'interface de chacun des matériaux, la distance moyenne entre ces dislocations est donnée par le rapport suivant,

$$\bar{\ell} = \frac{a_1 a_2}{a_2 - a_1}. \quad (3.88)$$

La figure 3.8 illustre de telles dislocations à l'interface entre deux matériaux. D'abord, les quadrillages représentent les positions des mailles élémentaires en l'absence de déformation. Les points colorés indiquent les positions de ces mailles en présence des dislocations d'interface. Finalement, les dislocations elles-mêmes sont représentées par des « T » au niveau de l'interface.

Les contraintes relâchées par les dislocations dans le plan de la figure 3.8 doivent également l'être dans tous les plans parallèles à celui-ci. Pour des considérations d'énergie élastique, celles-ci auront tendance à s'aligner entre les plans et formeront des lignes de dislocations [53]. De plus, s'il existe un désaccord de maille dans la direction restante entre b_1 et b_2 , des dislocations périodiques devraient également être présentes dans cette direction. Les lignes de dislocations devraient alors former une grille à l'interface entre les deux matériaux.

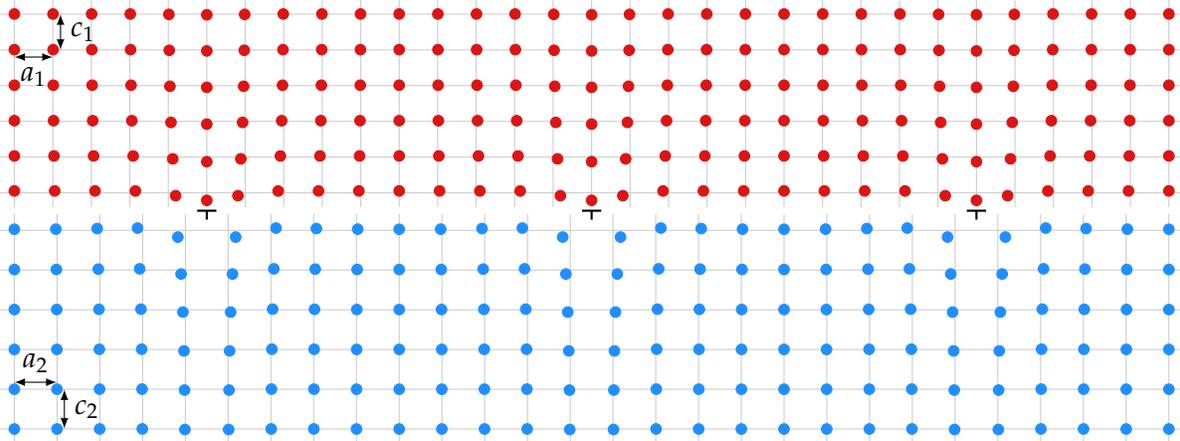


FIGURE 3.8 – Schématisation en plan des dislocations périodiques à une interface entre deux matériaux qui partagent un désaccord de maille. Les dislocations sont représentées par des « T » au niveau de l'interface.

Dans le présent exemple, la couche du haut possède un paramètre de maille dans le plan (a_1) plus petit que celui de la couche du bas (a_2). Cela fait en sorte que, sur la largeur de la section illustrée qui comporte trois dislocations, on compte autant de mailles supplémentaires pour la couche du haut. Ainsi, la couche du haut subit globalement une contrainte en tension dans le plan à cause de son paramètre de maille plus petit. C'est l'inverse pour la couche du bas. Pour des coefficients de Poisson conventionnels (positifs), cela tend à diminuer le paramètre de maille perpendiculaire à l'interface pour la couche du haut (c_1), et à augmenter celui de la couche du bas (c_2). Ces variations des paramètres de maille seront donc détectables dans une mesure de diffraction des rayons X des pics de diffraction d'ordre $00l$.

Il est important de noter que les déformations autour des dislocations suivent des tendances opposées aux déformations globales. Par exemple, l'introduction d'une maille élémentaire supplémentaire dans la couche du haut provoque localement une contrainte en compression.

3.9.2 Champ de déplacement à proximité de l'interface

Les déplacements en z à l'interface suivent donc un profil qui changent de signe, proche et loin des dislocations. La forme de celui-ci sera donnée par la fonction sans dimensions suivante,

$$f(x, y) .$$

La distance moyenne entre les dislocations dans les directions x et y doit être $\bar{\ell}$ pour que les déformations s'annulent loin de l'interface. Néanmoins, il est possible d'imaginer que la distance entre chacune des dislocations puisse varier autour de cette valeur moyenne. En ce sens, on décrira la fonction $f(x, y)$ comme étant périodique avec gigue (*jitter*).

Le profil de déformation se relâche graduellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface. La distance caractéristique λ sur laquelle cela se produit dépend uniquement des constantes élastiques du

matériau [54, 55]. Cela implique qu'elle est indépendante de la nature de l'interface.

La théorie de l'élasticité dans les solides permet de calculer la forme attendue du champ de déformation en fonction de la position. On se contentera d'une forme empirique pour la composante en z uniquement :

$$u_z(x, y, z) = -\lambda f(x, y) e^{-z/\lambda} + Cz. \quad (3.89)$$

Notons que celle-ci est néanmoins en accord avec les théories plus élaborées [53, 55]. Le déplacement proportionnel à la constante C est permis par la solution des équations de l'élasticité et représente une déformation uniforme. Dans notre cas, celui-ci permettra de compenser pour une mauvaise évaluation du paramètre de maille c à l'équilibre qui joue également le rôle d'une déformation uniforme.

On a multiplié le premier terme par la longueur caractéristique λ pour que celui-ci ait des unités de distance, alors que $f(x, y)$ reste sans dimension. Ainsi, la déformation est directement donnée par le profil :

$$\epsilon_z(x, y, z) = \frac{du_z}{dz} = f(x, y) e^{-z/\lambda} + C.$$

Sous cette forme la signification de $f(x, y)$ est la déformation cristalline à la hauteur du plan situé en $z = 0$. Pour obtenir le profil de déformation à la surface située en $-L/2$, on doit multiplier $f(x, y)$ par un facteur de proportionnalité :

$$f^{\text{Interface}}(x, y) = e^{L/2\lambda} f(x, y).$$

3.9.3 Champ de déplacement entre deux interfaces

La solution proposée à la section précédente s'applique à une couche mince unique déposée sur un substrat et donc contrainte d'un seul côté. Si on considère une hétérostructure, les couches (sauf celle du dessus) sont contraintes via leurs deux interfaces. En première approximation, on suppose que le champ de déplacement total est le résultat de la somme des deux interfaces :

$$u_z(x, y, z) = \lambda \left(-f_1(x, y) e^{-z/\lambda} + f_2(x, y) e^{z/\lambda} \right) + Cz. \quad (3.90)$$

Les profils de déformations aux interfaces situées en $\pm L/2$ sont donnés par les deux expressions suivantes,

$$\begin{aligned} f_1^{\text{Interface}}(x, y) &= e^{L/2\lambda} f_1(x, y) + e^{-L/2\lambda} f_2(x, y) \\ f_2^{\text{Interface}}(x, y) &= e^{L/2\lambda} f_2(x, y) + e^{-L/2\lambda} f_1(x, y). \end{aligned}$$

Si L est grand devant λ , les interfaces sont suffisamment espacées pour que leurs profils ne s'influencent pas mutuellement.

3.9.4 Calcul des $\langle \bar{\varepsilon}_z^n(Z) \rangle$

On établit le lien entre ce modèle et la diffraction des rayons X en calculant les différents moments du champ de déformation $\langle \bar{\varepsilon}_z^n(Z) \rangle$. On effectue cela en appliquant l'équation 3.58 sur le champ de déplacement 3.90. On doit également utiliser la relation 3.62 pour convertir les moments de w_z en ceux de $\bar{\varepsilon}_z$.

Les calculs pour un échantillon de taille unique L contraint par deux interfaces sont détaillés à l'annexe B. Ceux-ci nous permettent d'abord d'exprimer à l'équation B.5 la forme de la moyenne de la déformation entre les paires de plans séparés d'une distance Z . Celle-ci fait intervenir la fonction $\text{sinhc}(x) = \sinh(x)/x$. On la retranscrit ici, exprimée en fonction des profils de déformation aux interfaces f_1^I et f_2^I :

$$\langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle = (\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle) e^{-L/2\lambda} \text{sinhc}\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) + C. \quad (3.91)$$

On remarque que cette fonction est symétrique par rapport à $Z = L/2$. Elle permet d'extraire la valeur moyenne de la somme des profils de déformation.

L'expression de la variance du champ de déformation fait intervenir 5 combinaisons des moments statistiques des profils de déformation f_1^I et f_2^I ainsi que la covariance entre ceux-ci :

$$\begin{aligned} \sigma_{\bar{\varepsilon}_z, L}^2(Z) = & \frac{2\lambda^2}{Z^2} (\sigma_{f_1^I}^2 + \sigma_{f_2^I}^2) e^{-L/\lambda} \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ & + (\langle f_1^{I2} \rangle + \langle f_2^{I2} \rangle) e^{-L/\lambda} \text{sinhc}^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ & - (\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle)^2 e^{-L/\lambda} \text{sinhc}^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}^2\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ & + 2\langle f_1^I \rangle \langle f_2^I \rangle e^{-L/\lambda} \text{sinhc}^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) - \frac{4\lambda^2}{Z^2} e^{-L/\lambda} \text{Cov}[f_1^I, f_2^I] + \sigma_{\text{aléa}}^2. \end{aligned} \quad (3.92)$$

Les 5 différentes fonctions de Z impliquées ne sont pas linéairement indépendantes, certaines sont même très semblables. Cela rendra difficile l'extraction des différents coefficients à partir des données expérimentales. Le dernier terme dans l'expression de la variance représente les contributions des déformations aléatoires (section 3.7.7).

L'expression du troisième moment centré est également obtenue en annexe et se retrouve à l'équation B.16. Elle prend la forme d'une combinaison de 8 fonctions de Z . Curieusement, une d'entre elles est proportionnelle à la fonction de Z qui se retrouve dans l'expression du premier moment 3.91.

Soulignons qu'on peut obtenir les expressions pour une couche mince contrainte d'un seul côté en imposant $f_2 = 0$ dans les équations 3.91, 3.92 et B.16.

Finalement, on peut tenter de généraliser ces expressions pour un échantillon comportant une distribution non uniforme de tailles en appliquant la substitution suggérée à la section 3.7.10, dans les expressions de différents moments.

3.9.5 Forme de la fonction $A_G(X)$

Grâce à la forme spécifique que nous avons donnée au champ de déplacement, il est maintenant possible de décrire la forme de la fonction $A_G(X)$ pour la mesure en balancement. Rappelons qu'à la section 3.7.9 (équation 3.74) nous avons obtenu la forme suivante,

$$\langle e^{iGw_z(X)} \rangle = 1 - \frac{G^2}{2} \left[\langle \sigma_{u_z, yz}^2 \rangle_x + \sigma_{\langle u_z \rangle_{yz, x}}^2 [1 - \text{Cor}_\xi(X)] \right] + \dots$$

La fonction $A_G(X)$ est proportionnelle à cette expression, mais fait intervenir d'autres facteurs (A^T , A^O et A^R) qui varient tous relativement lentement avec X .

La fonction de corrélation $\text{Cor}_\xi(X)$ décrit l'autocorrélation entre deux points séparés d'une distance X dans le champ de déformation. Étant donnée la forme périodique du champ causé par des dislocations d'interface, on devrait s'attendre à observer des maxima dans la fonction $A_G(X)$ à tous les multiples de cette période. Cela requiert néanmoins deux conditions. D'abord, la structure de l'interface doit être suffisamment cohérente pour réellement présenter des dislocations périodiques. En d'autres mots, il faut que la longueur des corrélations ξ soit plus grande que la distance entre les dislocations. Ensuite, la résolution de la fonction $A_G(X)$ qui est déterminée par la largeur en k des spectres de diffraction doit permettre de résoudre la longueur caractéristique de la distance entre les dislocations.

3.10 Considérations théoriques liées à l'appareil de mesure sur les fonctions A_G

Les fonctions $A_G(Z)$ et $A_G(X)$ seront évaluées à partir de données expérimentales qui seront obtenues grâce à un diffractomètre. Sans couvrir les aspects techniques de cette mesure, qui seront décrits au chapitre suivant, nous devons aborder les limitations fondamentales de celle-ci. D'abord, nous verrons que le diffractomètre sonde l'espace réciproque avec une fenêtre d'une certaine largeur liée aux dimensions de la source de rayons X et du détecteur. Cela entraînera un élargissement des pics de diffraction.

Ensuite, les fonctions A_G sont le résultat de la transformée de Fourier des pics de diffraction. En théorie on devrait connaître ces spectres sur un domaine infini. En pratique, le rapport signal sur bruit limite ce domaine. Nous verrons que cela affecte les fonctions A_G via ce que l'on appelle l'effet de « crochet ». Cet effet compliquera la normalisation des transformées de Fourier.

Finalement, la position absolue dans l'espace réciproque sondée par le diffractomètre peut être influencée par des erreurs d'alignement de l'appareil. Une translation dans l'espace réciproque introduit une phase linéaire avec Z dans $A(G, Z)$. Nous devons tenir compte de celle-ci dans l'analyse de la partie imaginaire de $\ln[A(G, Z)]$.

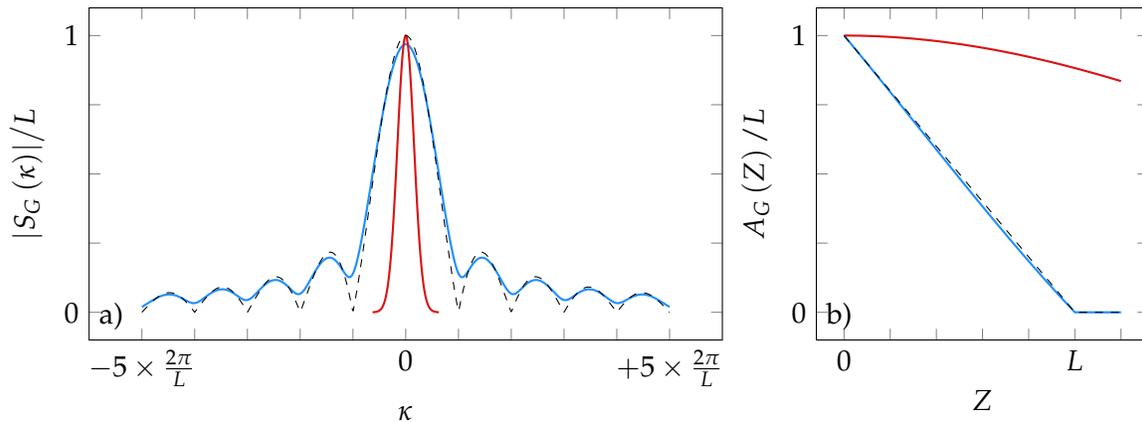


FIGURE 3.9 – Effet de la résolution de la mesure sur l’enveloppe d’un pic de diffraction. a) Le spectre en - - - est le spectre théorique pour un échantillon de taille L . La courbe — est le résultat de la convolution de la fonction $\text{sinc}^2(\kappa L/2)$ et d’une fonction normale (—) avec un écart type $\Delta\kappa = \pi/L$ qui représente la résolution de l’appareil. b) Représentation des mêmes fonctions dans l’espace directe en fonction de Z . On remarque que l’effet de la résolution de l’appareil s’apparente à celui associé aux déformations.

3.10.1 Effet de la résolution de l’appareil

Nous verrons, à la section 4.4, que la résolution de l’appareil de mesure engendre un élargissement systématique des spectres de diffraction. Ceci entraîne une modification des pics de diffraction qu’on veut éviter de confondre avec les effets étudiés précédemment dans ce chapitre. Nous allons voir comment corriger cet élargissement.

Celui-ci peut être décrit comme le résultat d’un produit de convolution entre une fonction de distribution propre à l’appareil de mesure ($p_{\Delta\kappa}(\kappa)$) et le spectre de diffraction de l’échantillon :

$$|S_G(\kappa)|_{\text{mes}}^2 = \int d\kappa' |S_G(\kappa')|^2 p_{\Delta\kappa}(\kappa - \kappa') . \quad (3.93)$$

La distribution agit donc comme un lissage des données. La figure 3.9a montre un exemple de l’application de la relation 3.93 à l’enveloppe d’un pic de diffraction d’ordre $00l$ mesuré dans la direction \hat{z} dans l’espace réciproque. La fonction utilisée (—) pour simuler la distribution caractéristique de l’appareil est une distribution normale. On voit que la résolution de l’appareil tend à arrondir les signatures très abruptes et étroites dans les spectres de diffraction.

Ce produit de convolution dans l’espace réciproque est un produit dans l’espace direct. Ainsi, la fonction A_G telle que mesurée est le résultat du produit entre la vraie fonction A_G avec la transformée de Fourier de la distribution due à la résolution de l’appareil de mesure. Par exemple, pour une mesure selon la direction \hat{z} nous aurons le produit suivant,

$$A_{G,\text{mes}}(Z) = A_G(Z) \mathcal{F}[p_{\Delta\kappa}](Z) . \quad (3.94)$$

Cela est illustré à la figure 3.9b. La résolution limitée de l’appareil tend à sous-évaluer les contri-

butions à hautes fréquences dans le signal $S_G(\kappa)$. Cet effet agit également sur la fonction $A_G(Z)$ de manière similaire à celle d'une déformation du réseau (voir figure 3.6). Afin d'éviter d'attribuer cet effet aux déformations, il est important de le corriger.

On peut, en théorie, corriger cet effet grâce au théorème de la convolution. Il suffit de diviser la transformée de Fourier de l'enveloppe mesurée $A_{G,\text{mes}}(Z)$ par la transformée de Fourier de la distribution $p_{\Delta\kappa}$:

$$A_G(Z) = \frac{A_{G,\text{mes}}(Z)}{\mathcal{F}[p_{\Delta\kappa}](Z)}. \quad (3.95)$$

Cela nous permet d'obtenir une estimation plus juste de la fonction $A_G(Z)$.

Il est important de noter que la largeur de la distribution $p_{\Delta\kappa}(\kappa)$ va généralement dépendre de la position \mathbf{k} dans l'espace réciproque. Elle sera donc différente pour des pics de diffraction situés à des vecteurs \mathbf{G} différents. De plus, cette dépendance est différente si on balaie l'espace réciproque selon la direction $\hat{\mathbf{z}}$ (mesure $\theta - 2\theta$) ou selon $\hat{\mathbf{x}}$ (mesure en balancement). En particulier, pour cette dernière, la largeur de $p_{\Delta\kappa}(\kappa)$ sera linéaire avec \mathbf{G} :

$$\Delta\kappa = mG$$

où m est un simple facteur de proportionnalité.

Il est alors intéressant de noter que si on pose que la distribution $p_{\Delta\kappa}(\kappa)$ est normale, l'effet d'élargissement dû à la résolution de l'appareil a exactement le même comportement que celui lié à une distribution d'orientations dans l'échantillon A^O tel que nous l'avons vue à la section 3.6.4 :

$$\mathcal{F}[p_{mG}](X) = e^{-\frac{1}{2}(XGm)^2} \quad A^O(G, X) = e^{-\frac{1}{2}(XG\sigma_\kappa)^2}.$$

3.10.2 Largeur des spectres et effet de « crochet »

En théorie, l'enveloppe des pics de diffraction s'étend à l'infini, ce n'est pas le cas des mesures expérimentales. En effet, le domaine effectif d'un pic de diffraction se termine généralement là où le bruit de la mesure dépasse l'amplitude du signal. On coupe donc le spectre là où le bruit devient important. D'un point de vue mathématique cela correspond à une discontinuité dans la fonction $S_G(\kappa)$ dont nous voulons calculer la transformée de Fourier. Ce genre de discontinuité introduit généralement des oscillations indésirables dans la transformée de Fourier. Pour éviter cela on devra multiplier chacun des spectres mesurés par une fonction fenêtre de type Hamming, notée $h(\kappa)$. Cette multiplication dans l'espace réciproque équivaut à un produit de convolution de la fonction A_G avec la transformée de Fourier de la fonction Hamming :

$$A_G(Z) = \int dZ' H(Z - Z') A_G(Z'). \quad (3.96)$$

Cette dernière ($H(Z)$) est nécessairement normalisée.

La fonction Hamming et sa transformée de Fourier $H(Z)$ sont représentées en — sur les fi-

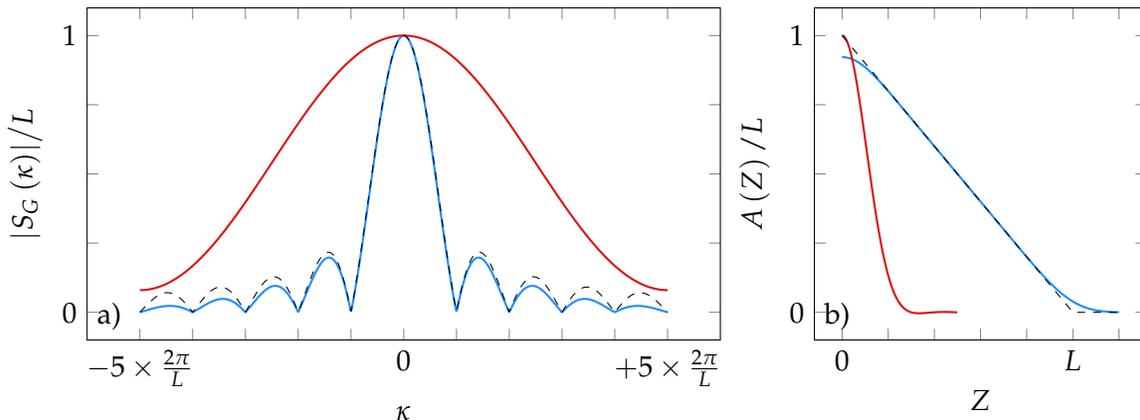


FIGURE 3.10 – Effet de la fenêtre de la mesure sur l’enveloppe d’un pic de diffraction et l’effet de « crochet ». Le spectre en - - - est le spectre avant la multiplication du spectre par une fonction hamming —. La courbe — est le résultat de cette multiplication dans l’espace réciproque (κ) et de la convolution associée dans l’espace direct (Z).

gures 3.10a et b. Le résultat de cette multiplication/convolution sur l’enveloppe du pic de diffraction est représenté en —. Comme la fonction $A_G(Z)$ est piquée en $Z = 0$, ce produit de convolution tend à l’arrondir à ce point et provoque la forme en crochet visible à la figure 3.10b.

Cela a un impact sur l’opération de normalisation décrite à la section 3.7.8. En effet, celle-ci se base sur le fait que toutes les fonctions $A_G(Z)$ sont égales en $Z = 0$. Or cet effet de crochet va affecter chacune de ces fonctions de manière différente à ce point, introduisant une erreur dans le facteur de normalisation. Selon l’équation 3.79, la dépendance en Z du module de $A_G(Z)$ autour de $Z = 0$ suit la forme suivante. On considère que la variance $\sigma_{\hat{\epsilon}_z}$ varie très peu avec Z dans cette région :

$$|A_G^{\text{mes}}(Z \sim 0)| = L_z - |Z| - \frac{L_z G^2 Z^2}{2} \sigma_{\hat{\epsilon}_z}^2(Z = 0) + \dots \quad (3.97)$$

On peut alors évaluer de quelle manière l’opération de convolution avec $H(Z)$ affecte le module de $A_G(Z)$ en $Z = 0$ en insérant la dépendance en Z de l’équation 3.97 dans 3.96 :

$$\begin{aligned} |A_G^{\text{mes}}(Z = 0)| &= L_z - \int dZ' H(Z') |Z'| - G^2 \frac{L_z \sigma_{\hat{\epsilon}_z}^2(Z = 0)}{2} \int dZ' H(Z') Z'^2 \\ &= L_z (1 - \Delta p_0 - \Delta p_2 G^2) \end{aligned}$$

où on a séparé l’effet de deux termes correctifs. Le premier terme est indépendant de G et affecte toutes les fonctions $A_G(Z)$ de la même manière. Il fait intervenir la constante suivante,

$$\Delta p_0 \equiv \frac{1}{L_z} \int dZ' H(Z') |Z'|. \quad (3.98)$$

Le second nous donne la correction que l'on devrait considérer pour effectuer plus précisément la normalisation de ces courbes et se résume au facteur suivant,

$$\Delta p_2 \equiv \frac{\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2 (Z=0)}{2} \int dZ' H(Z') Z'^2. \quad (3.99)$$

Les constantes Δp_0 et Δp_2 sont définies positives et seront les mêmes pour tous les spectres si ceux-ci sont mesurés sur des domaines de largeurs identiques.

On cherche à connaître l'erreur commise par la normalisation de $A_G^{\text{mes}}(Z)$ à partir de sa valeur en $Z=0$ en tenant compte de l'effet de crochet. On peut établir le lien entre la fonction mesurée normalisée avec la fonction réelle normalisée en supposant que $\Delta p_0, \Delta p_2 G^2 \ll 1$. Ainsi,

$$|A_G^{\text{norm,mes}}(Z)| = \frac{|A_G^{\text{mes}}(Z)|}{|A_G^{\text{mes}}(Z=0)|} \approx \frac{|A_G^{\text{mes}}(Z)|}{L_z} (1 + \Delta p_0 + \Delta p_2 G^2).$$

Dans la région loin de $Z=0$, la fonction mesurée devrait bien décrire la vraie fonction $A_G(Z)$.

$$A_G^{\text{mes}}(Z) = A_G(Z) \quad \text{pour } Z \text{ loin de } 0$$

En normalisant les courbes affectées par l'effet de crochet, on a donc tendance à surestimer la valeur réelle de $A_G(Z)$:

$$A_G^{\text{mes}}(Z) = \beta(G) A_G(Z)$$

où

$$\beta(G) \equiv (1 + \Delta p_0 + \Delta p_2 G^2)$$

est le facteur de normalisation affecté par l'effet de crochet. Cette erreur systématique modifie légèrement l'opération de séparation des effets de tailles et des déformations décrites à la section 3.7.11. En effet, réécrivons l'équation 3.81 en introduisant cette fois, le facteur de normalisation $\beta(G)$:

$$\text{Re} [\ln [\beta(G) A(G, Z)]] \approx \ln [e^{\Delta p_0} A^T(Z)] + \Delta p_2 G^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{2n!} \langle \langle \tilde{\epsilon}_z^{2n}(Z) \rangle \rangle,$$

où nous avons utilisé les deux relations suivantes :

$$\ln [\beta(G)] \approx \Delta p_0 + \Delta p_2 G^2 \quad A^T(Z) + \Delta p_0 = \ln [e^{\Delta p_0} A^T(Z)].$$

Les facteurs présents dans l'équation 3.83 sont modifiés par l'erreur de normalisation des ma-

nières suivantes :

$$p_0(Z) = \ln \left[e^{\Delta p_0} A^T(Z) \right] \quad \text{et} \quad p_2(Z) = -\frac{Z^2}{2} \sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) + \Delta p_2. \quad (3.100)$$

Le terme Δp_0 n'entraîne pas de complication supplémentaire car il ne fait que renormaliser la fonction $A^T(Z)$. La forme de celle-ci est donc robuste à l'erreur commise par la normalisation des courbes affectées par l'effet de crochet. Le second terme, devra cependant être pris en compte dans l'étude des déformations car il entraîne un terme supplémentaire en $1/Z^2$ dans la dépendance de $\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2$. En particulier, celui-ci se confondra avec le terme proportionnel à $\text{Cov}[f_1, f_2]$ dans l'équation 3.92.

3.10.3 Erreur d'alignement

La section 3.1.4, nous montre que la partie imaginaire de $A(G, Z)$, ou de son logarithme, est directement reliée à l'asymétrie des pics de diffraction. Comme cette asymétrie est typiquement extrêmement subtile, il faut éviter d'en introduire artificiellement. Il y a deux principales causes d'asymétries parasites qui ne sont pas liées aux déformations et que l'on veut éviter : la proximité d'un autre pic de diffraction et le décalage du centre du pic de diffraction dû à des erreurs d'alignement de l'appareil. Celles-ci compliquent l'extraction des cumulants impairs.

Il est difficile de corriger ou de prendre en compte l'asymétrie introduite par la proximité d'un second pic de diffraction. On préférera éviter d'utiliser les données qui comportent ce problème. On pourra appliquer l'analyse de la partie imaginaire de la transformée de Fourier de l'enveloppe des pics de diffractions, uniquement pour les pics qui seront suffisamment isolés des autres.

Les erreurs d'alignement de l'appareil font en sorte que la définition du centre du pic de diffraction, qui détermine la définition du vecteur relatif κ , est arbitraire. Une translation du centre du pic fait intervenir un terme linéaire en Z dans la phase. En effet, supposons que le centre du pic de diffraction \mathbf{G} ait été choisi avec un décalage de grandeur $G\delta_G$ dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$. D'après l'équation 3.18 la fonction erronée $A^E(G, Z)$ sera liée à la vraie fonction $A(G, Z)$ par un facteur de phase :

$$\begin{aligned} A^E(G, Z) &= \frac{1}{2\pi} \int d\kappa_z |S_G(\kappa_z)|^2 e^{-i(\kappa - G\delta_G)Z} \\ &= A(G, Z) e^{iGZ\delta_G}. \end{aligned}$$

Cette phase n'a pas d'impact sur la partie réelle de $\ln[A(G, Z)]$, mais agit comme une constante additionnelle au premier cumulant :

$$\frac{1}{GZ} \arg[A(G, Z)] = \langle\langle \tilde{\epsilon}_z(Z) \rangle\rangle + \delta_G + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{(2n+1)!} \langle\langle \tilde{\epsilon}_z^{2n+1}(Z) \rangle\rangle.$$

Cette constante peut être différente pour chacun des pics de diffraction ce qui complique l'interprétation des résultats de l'extrapolation de la partie imaginaire. L'annexe A.4 montre que l'on peut néanmoins effectuer une extrapolation linéaire de cette fonction. Les paramètres $p_1(Z)$ et $p_3(Z)$

sont alors simplement décalés par des constantes qui dépendent des δ_G . Comme celles-ci sont indépendantes de Z , les formes des cumulants d'ordre 1 et 3 sont néanmoins préservées :

$$p_1(Z) = \langle \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle \rangle + \Delta p_1 \qquad p_3(Z) = -\frac{Z^2}{6} \gamma_{\bar{\epsilon}_z}^3(Z) + \Delta p_3.$$

Si le champ de déformation $\epsilon_z(\mathbf{r})$ comporte une déformation uniforme (constante), celle-ci sera confondue avec Δp_1 . Il sera alors impossible d'extraire avec certitude cette déformation uniforme.

3.11 Application du formalisme

Pour compléter ce chapitre, mais surtout pour donner une vision d'ensemble de ce que nous avons accompli ici, survolons rapidement la manière avec laquelle le formalisme que nous avons développé pourra s'appliquer aux données expérimentales. Le traitement décrit ici s'applique autant aux profils dans les directions $\hat{\mathbf{z}}$ et $\hat{\mathbf{x}}$ (mesures $\theta - 2\theta$ et en balancement respectivement) à l'exception où la distinction est faite explicitement.

La première étape du traitement consiste à évaluer les transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction (section 3.4.5). On peut ensuite appliquer la correction décrite à la section 3.10.1 pour compenser l'élargissement des pics par la résolution limitée de l'appareil de mesure. On obtient ainsi une série de fonctions $A_G(Z)$ ou $A_G(X)$ pour chacun des pics de diffraction associé aux vecteurs $\mathbf{G} = G\hat{\mathbf{z}}$.

Dans le cas de profils dans la direction $\hat{\mathbf{z}}$ (mesure $\theta - 2\theta$), ces fonctions sont principalement décrites comme le produit des fonctions caractéristiques des tailles et des déformations.

$$A_G(Z) = A^T(Z) A^D(G, Z)$$

Il est possible de renormaliser ces fonctions les unes par rapport aux autres de manière à obtenir un échantillonnage d'une seule fonction $A(G, Z)$. Celle-ci peut être utilisée pour appliquer la séparation des effets de tailles et des déformations décrite à la section 3.7.11. Cela nous permettra, d'une part, d'obtenir la fonction $A^T(Z)$ et donc de décrire la distribution d'épaisseurs des couches minces (section 5.7.1), et d'autre part, d'extraire les premiers moments $\langle \bar{\epsilon}_z^n(Z) \rangle$ du champ de déformation (section 5.8.1). Ceux-ci pourront finalement être comparés au modèle du champ de déformation causé par des dislocations d'interface que nous avons élaboré à la section 3.9. Dans l'éventualité d'un bon accord avec les données expérimentales et ce modèle, nous serons en mesure d'extraire certains paramètres importants du champ de déformation.

Les profils dans la direction $\hat{\mathbf{x}}$ sont obtenus par des mesures en balancement. Nous avons montré que ceux-ci sont affectés par deux contributions supplémentaires, c'est-à-dire, la rugosité des surfaces et la distribution d'orientation des cristallites qui forment la couche mince.

$$A_G(X) = A^T(X) A^D(G, X) A^R(X) A^O(G, X)$$

Malheureusement, pour des raisons évoquées à la section 3.7.9, il n'est pas possible ici d'effectuer d'opération de normalisation. Cela fait en sorte qu'il n'est pas possible non plus de séparer

les contributions qui sont dépendantes et indépendantes de G . L'extraction d'information de ces transformées de Fourier ne s'effectue pas de manière systématique. On pourra néanmoins s'attarder à certaines signatures. Par exemple, la position maximale en X où ces fonctions seront non nulles, hors de la limite du bruit, nous informera sur les dimensions maximales des cristallites dans le plan de la couche. De plus, la dépendance de cette position avec le vecteur G nous donnera une indication de la distribution d'orientation des cristallites (section 3.6.4). On doit néanmoins ici être prudents, car cette distribution aura un effet analogue à la résolution limitée de l'appareil de mesure (section 3.10.1). En caractérisant cette résolution, on sera bien placés pour distinguer le facteur le plus limitant sur nos mesures. En effet, un appareil de mesure ne pourrait pas distinguer la distribution d'orientation d'un échantillon si elle est plus étroite que sa résolution.

Finalement, nous avons vu aux sections 3.6.5 et 3.7.9 que les fonctions $A_G(X)$ peuvent être caractérisées par deux régimes. Le premier régime montre une décroissance rapide de A_G en fonction de X jusqu'à une longueur caractéristique ξ . Cette longueur peut être dans un cas, caractéristique des corrélations dans la rugosité des surfaces des couches minces, et dans l'autre cas, de la rugosité des plans d'atomes à l'intérieur des couches. Ces longueurs ne sont pas nécessairement les mêmes. De plus, nous avons montré que seul le second effet dépend explicitement de G , ce qui devrait nous permettre de les distinguer. Cela nous permettra de caractériser, d'une part, la rugosité des couches minces et, d'autre part, la dépendance dans le plan du champ de déformation.

Chapitre 4

Méthode expérimentale de la diffraction des rayons X

Ce chapitre traite de la méthode expérimentale principale pour la caractérisation des aspects structuraux des échantillons dans ce projet de recherche. Nous débuterons par décrire brièvement l'expérience de la mesure des rayons X. Nous définirons les systèmes de coordonnées utiles à la prise de mesures et à l'interprétation des résultats. En particulier, on établira le lien entre le système de coordonnées de l'appareil, qui prend la forme d'angles, et l'espace réciproque.

On décrira ensuite les deux types de mesures que nous avons utilisés dans ce projet : la mesure en $\theta - 2\theta$ et la mesure en balancement.

On terminera ce chapitre en établissant un modèle pour décrire les possibles erreurs d'alignement de l'appareil. Cela nous fournira les outils pour pouvoir corriger en partie les effets de ces erreurs.

4.1 Mesure de la diffraction des rayons X

Afin de sonder l'espace réciproque via l'équation 3.3, il est nécessaire d'avoir une source de rayons X qui permet d'émettre des photons avec un vecteur d'onde \mathbf{k} et un détecteur capable de mesurer le nombre de photons diffractés dans la direction \mathbf{k}' .

4.1.1 Système de coordonnées de l'appareil

Dans une mesure de diffraction des rayons X (voir la figure 4.1) une source est positionnée à un angle θ au-dessus de l'horizontal. Cette source émet des rayons X, idéalement d'une seule longueur d'onde, vers l'échantillon avec un vecteur d'onde \mathbf{k} . Un détecteur est positionné de l'autre côté de l'échantillon à un angle θ' au-dessus de l'horizon. Positionné ainsi, celui-ci peut détecter des rayons X diffractés avec un vecteur d'onde \mathbf{k}' .

On considère que la diffraction est un processus élastique, les faisceaux incidents et diffractés

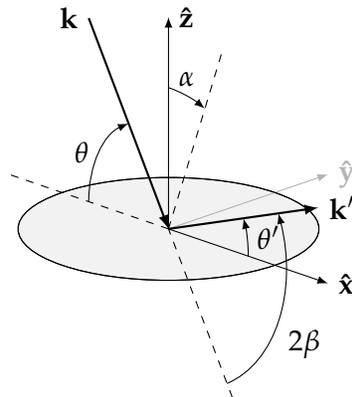


FIGURE 4.1 – Schéma de mesure de la diffraction des rayons X. L'échantillon est situé à l'origine.

vers le détecteur ont donc la même longueur d'onde. On peut écrire les vecteurs d'ondes de ces faisceaux en fonction des angles θ et θ' et de la longueur d'onde λ des rayons X. On exprime ceux-ci dans une base fixée à l'appareil tel qu'illustré en 4.1 :

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta \hat{\mathbf{x}} - \sin \theta \hat{\mathbf{z}}) \quad \mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \theta' \hat{\mathbf{x}} + \sin \theta' \hat{\mathbf{z}}) .$$

On définit également α comme l'angle que fait la bissectrice entre les vecteurs d'onde incident et diffracté avec la verticale. L'angle entre les faisceaux incident et diffracté est noté 2β .

$$\alpha = \frac{\theta - \theta'}{2} \quad \beta = \frac{\theta + \theta'}{2} \quad (4.1)$$

Ces relations permettront d'établir le lien entre deux systèmes de coordonnées : celui de l'appareil et celui de l'espace réciproque lié à l'échantillon.

4.1.2 Mesure dans l'espace réciproque

La différence entre les vecteurs d'onde initial et diffracté dépend des angles θ et θ' et prend la forme suivante,

$$\mathbf{g}(\theta, \theta') = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} [(\cos \theta - \cos \theta') \hat{\mathbf{x}} + (\sin \theta + \sin \theta') \hat{\mathbf{z}}] . \quad (4.2)$$

Comme nous l'avons vu à la section précédente, l'intensité des rayons X diffractés dépend de $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ via la transformée de Fourier de la densité électronique $P(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ (voir l'équation 3.3). Autrement dit, le balayage des angles θ et θ' permet de mesurer la fonction $P(\mathbf{g})$ dans l'espace réciproque via l'équation 4.2. L'intensité au détecteur en fonction des angles θ et θ' est donc donnée

par l'équation suivante,

$$I(\mathbf{g}(\theta, \theta')) \propto |P(\mathbf{g}(\theta, \theta'))|^2. \quad (4.3)$$

L'équation (3.16) montre que la fonction $P(\mathbf{g})$ est nulle pratiquement partout dans l'espace réciproque, excepté aux alentours des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G}_{hkl} . La condition d'interférence constructive exige donc que le changement de vecteur d'onde \mathbf{g} des rayons X soit un vecteur du réseau réciproque de l'échantillon :

$$\mathbf{g}(\theta, \theta') = \mathbf{G}_{hkl} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}.$$

Lorsque cette condition est remplie, la diffraction des rayons X par l'échantillon provoquera un phénomène d'interférence constructive dans la direction de \mathbf{k}' qui pourra être mesuré avec le détecteur.

En exprimant le carré de la norme de \mathbf{k} et en utilisant le fait que $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$, on obtient la condition de Bragg :

$$|\mathbf{G}_{hkl}|^2 = -2\mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{k}. \quad (4.4)$$

4.1.3 Orientation de l'échantillon

Jusqu'à maintenant, nous n'avons fait aucune hypothèse quant à l'orientation relative de l'appareil et de l'échantillon. Le système d'axes de l'appareil est défini selon $(\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}, \hat{\mathbf{z}})$ et permet de décrire directement les valeurs \mathbf{k} et \mathbf{k}' . Le système d'axes de l'échantillon est attaché aux vecteurs de base des réseaux direct \mathbf{a}_i et réciproque \mathbf{b}_i (équation 3.7) et permet, entre autres, de décrire les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G}_{hkl} .

Afin de simplifier la description des mesures et leur interprétation, on impose généralement que l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ de l'appareil soit parallèle à un axe du réseau réciproque. Dans le cas des couches minces de cuprates, on utilise le vecteur \mathbf{b}_3 qui pointe dans la direction de croissance. Si ces deux vecteurs sont parallèles, cela implique que les vecteurs de la famille \mathbf{G}_{00l} se retrouvent tous sur l'axe $\hat{\mathbf{z}}$. Il est également possible d'orienter les vecteurs \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 par rapport aux axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$. Cette réorientation s'effectue simplement en tournant l'échantillon dans l'appareil autour de l'axe $\hat{\mathbf{z}}$.

C'est pourquoi l'appareil est muni d'un porte-échantillon motorisé qui permet d'ajuster avec précision trois angles : ϕ , ζ et ξ . La figure 4.2 illustre ces angles. L'angle ϕ permet d'effectuer des rotations autour de $\hat{\mathbf{z}}$ sur 360° . Les angles ζ et ξ permettent de faire de légères rotations de quelques degrés autour des axes $\hat{\mathbf{y}}'$ et $\hat{\mathbf{x}}'$ respectivement.

Ces deux derniers angles sont particulièrement utiles pour la mesure des échantillons en couches minces. En effet, les couches minces sont généralement déposées sur un substrat dont la face utilisée pour la croissance possède une orientation cristalline bien définie. En déposant l'échantillon sur le porte-échantillon, couche mince vers le haut, on obtient grossièrement que la surface de l'échantillon est à l'horizontale. Ainsi, nous avons approximativement que,

$$\hat{\mathbf{z}} \sim \mathbf{b}_3.$$

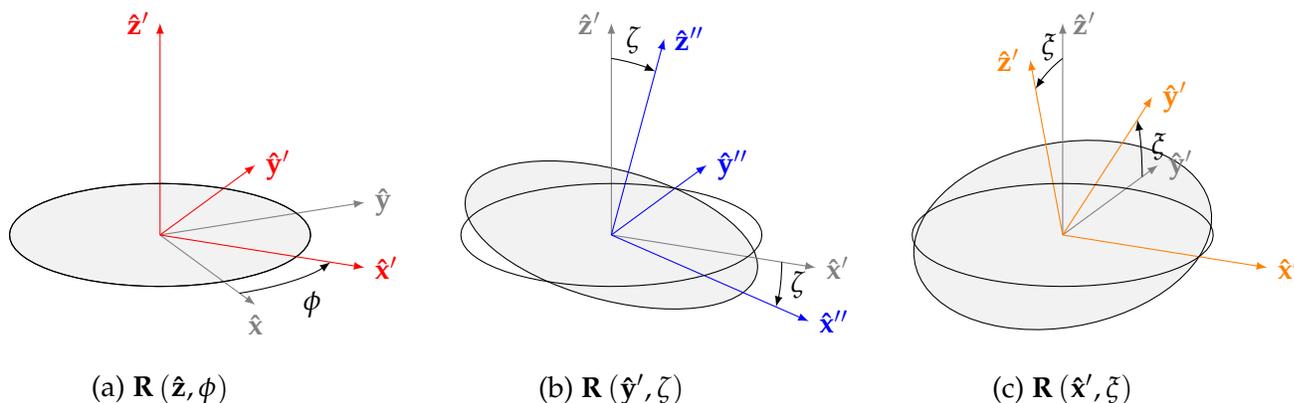


FIGURE 4.2 – Schémas des angles du porte-échantillon

L'angle entre ces deux vecteurs est généralement de l'ordre de 1° . Comme la résolution angulaire de l'appareil est 3 ordres de grandeur plus petite, on doit être en mesure d'améliorer le parallélisme de \mathbf{b}_3 avec $\hat{\mathbf{z}}$. Les angles ζ et ξ permettent justement de faire ceci et de faire concorder cette direction de l'espace réciproque de l'échantillon avec l'axe $\hat{\mathbf{z}}$ de l'appareil.

Une fois cet alignement effectué, il est possible d'orienter les autres dimensions de l'espace réciproque avec les axes $\hat{\mathbf{x}}$ et $\hat{\mathbf{y}}$ grâce à l'angle ϕ .

Cette procédure d'alignement est généralement réalisée grâce à des mesures en balancement (section 4.3) sur les pics de diffraction connus du substrat. Les mesures de la structure cristalline de la couche mince qu'on effectue ensuite sont donc relatives à l'orientation du substrat.

4.1.4 Balayer l'espace réciproque

La mesure de la diffraction des rayons X prend souvent la forme d'un spectre de ligne, c'est-à-dire qu'on parcourt l'espace réciproque selon une droite et on trace l'intensité du signal diffracté en fonction de la position sur cette ligne. Typiquement cette ligne passe par un ou plusieurs pics de diffraction.

La figure 4.3 illustre la tranche de l'espace réciproque accessible par un diffractomètre. Les points distribués sur un réseau représentent les vecteurs du réseau réciproque \mathbf{G} pour un matériau donné. Dans le cadre de ce projet, nous balayerons cet espace principalement de deux manières. D'abord, en suivant l'axe $\hat{\mathbf{z}}$, le spectre passera par tous les pics de diffraction de la famille \mathbf{G}_{00l} de tous les matériaux constituant l'échantillon (\leftrightarrow). Ce type de spectre est appelé mesure $\theta - 2\theta$ et sera décrit à la section 4.2. Ensuite, chacun de ces pics peut également être balayé dans une trajectoire perpendiculaire à la première en effectuant une mesure en balancement (section 4.3). En pratique, on balaye l'espace réciproque selon un arc de cercle centré sur l'origine et qui passe par le pic de diffraction (\leftrightarrow).

Notons également que tout l'espace réciproque n'est pas accessible. En effet, si on exprime le vecteur qui explore l'espace réciproque en fonction des angles α et β (équation 4.1), on obtient une

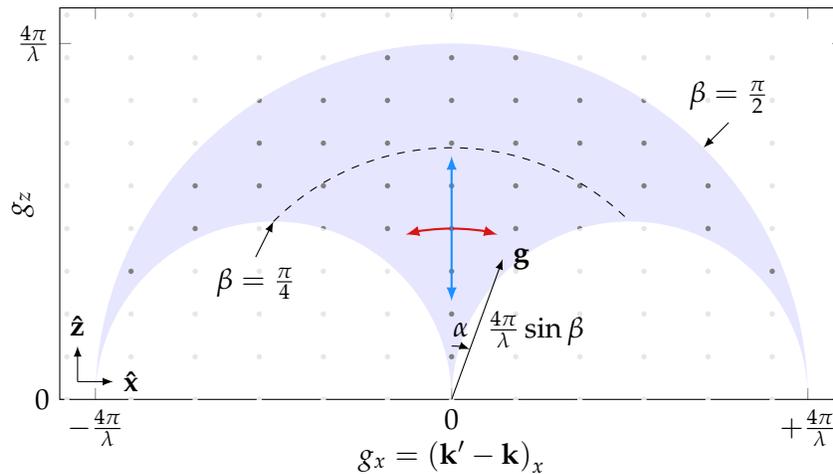


FIGURE 4.3 – Domaine de l'espace réciproque accessible par la diffraction des rayons X. La surface pleine (■) représente le domaine théoriquement accessible pour l'angle β allant jusqu'à $\pi/2$ et l'angle α situé entre $\pm\beta$. Le trait circulaire pointillé (- - -) représente la limite pratique $\beta = \pi/4$. Les points distribués sur une grille représentent les vecteurs \mathbf{G} pour un matériau donné. Sont également illustrées, les trajectoires dans l'espace réciproque pour des mesures du type $\theta - 2\theta$ (\leftrightarrow) et en balancement (\leftrightarrow) ainsi qu'un vecteur \mathbf{g} pour des angles α et β données.

forme qui s'apparente à des coordonnées polaires :

$$\mathbf{g}(\alpha, \beta) = \frac{4\pi \sin \beta}{\lambda} (\sin \alpha \hat{\mathbf{x}} + \cos \alpha \hat{\mathbf{z}}) . \quad (4.5)$$

Comme cela est illustré sur la figure 4.3, le facteur $4\pi \sin \beta / \lambda$ joue le rôle du rayon alors que α joue le rôle de l'angle par rapport à la verticale. Le domaine de l'espace réciproque visible est donc limité par la longueur d'onde utilisée. Le plus grand échange de quantité de mouvement qu'un photon puisse effectuer, lors d'une diffusion élastique, est égal à deux fois sa grandeur, ce qui correspond à un changement de direction d'un angle π . Le domaine théorique de l'angle β va donc de 0 à π .

Les angles θ et θ' sont également bornées. En effet, comme la source et le détecteur doivent se situer au-dessus de la surface de l'échantillon, ces angles doivent être positifs. Ils se situent entre 0 et β . Le domaine de l'angle α se situe donc entre $-\beta$ et β . Ces conditions engendrent un domaine mesurable d'une forme bien particulière illustrée par la région pleine sur la figure 4.3.

En pratique, et à cause des dimensions de la source et du détecteur, β dépasse rarement $\pi/4$. Cela est représenté par la limite pointillée (- - -) sur la figure.

4.1.5 L'appareil de mesure

L'appareil utilisé dans ce projet pour les mesures de diffraction des rayons X est un diffractomètre du modèle D8 Discover de la marque Bruker. Une photographie de l'intérieur de l'appareil

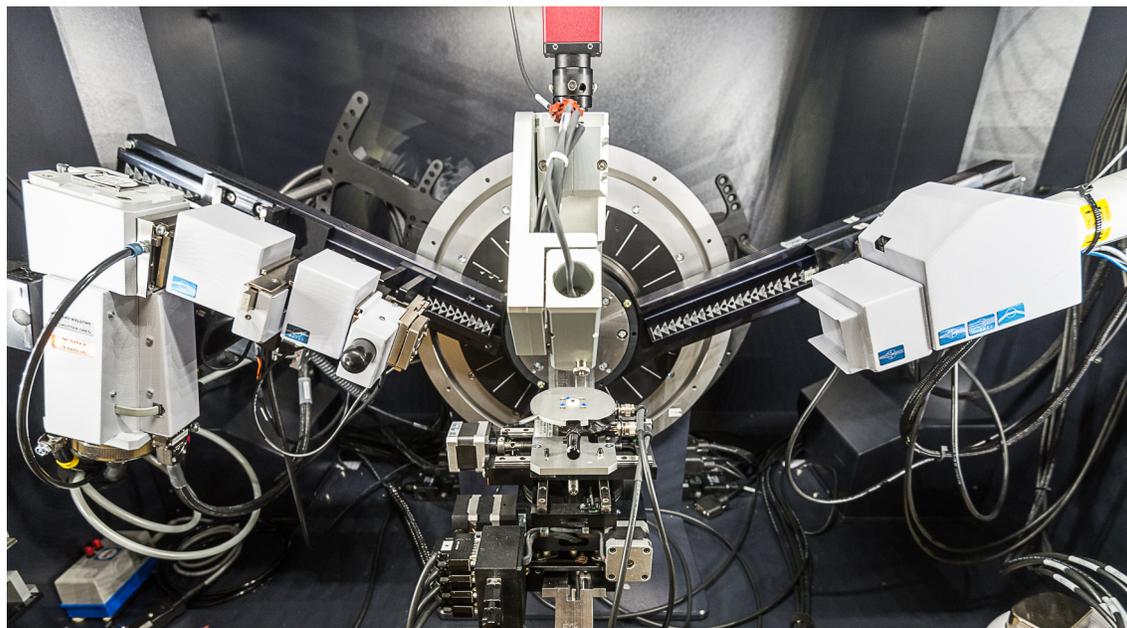


FIGURE 4.4 – Photo de l’intérieur du diffractomètre Bruker. La source des rayons X se situe à gauche, le détecteur à droite. L’échantillon est placé en plein centre du porte-échantillon sur une pastille de teflon.

est présentée à la figure 4.4.

Celui-ci est muni d’une source qui utilise le cuivre pour émettre des rayons X. Cette source émet normalement sur trois longueurs d’onde différentes. Un miroir de Göbel ainsi qu’un monochromateur sont utilisés pour obtenir un faisceau pur, isolant la raie $K\alpha_1$ (longueur d’onde 0.154 056 nm) de la $K\alpha_2$ (0.154 439 nm) dans un ratio d’intensité 1000 :1. Cette source est montée sur un bras motorisé qui permet de varier l’angle θ (section 4.1.1) et est dirigée vers le porte-échantillon. La largeur du faisceau à la sortie peut être modifiée à l’aide de fentes de diverses largeurs. Pour ce projet, nous avons principalement utilisé une fente de 0.2 mm.

Les rayons X diffractés sont mesurés par un détecteur à scintillation basé sur un cristal d’iodure de sodium (NaI) et d’un photomultiplicateur. Le rôle de ce détecteur est de compter le nombre de rayons X qui atteignent le scintillateur. Pour y parvenir, les photons doivent franchir deux fentes dont les largeurs peuvent être ajustées. L’utilisation des deux fentes permet de sélectionner que les photons qui se dirigent parallèlement à la direction donnée par θ' . Par contre, cela peut diminuer significativement l’amplitude du signal mesuré. C’est pourquoi nous avons utilisé une largeur de 0.1 mm pour la première, ce qui permet de conserver une bonne résolution de nos mesures, et une largeur de 4 mm pour éviter que la sélection des photons ayant une trajectoire parallèle ne soit trop contraignante. Finalement, ce détecteur est également monté sur un bras motorisé qui permet de spécifier sa position θ' .

La résolution des positions de la source et du détecteur est de 0.0001° . Néanmoins, la résolution en angles des mesures est moins précise. En effet, les distances entre l’échantillon, la source et le détecteur combinées à la largeur des fentes font en sorte que les directions de propagation des rayons X sortant de la source et entrant dans le détecteur ne sont pas infiniment précises. Ainsi, l’appareil

est précis à une résolution de 0.0001° , mais la mesure d'intensité est en réalité une moyenne pondérée sur une distribution d'angles $\theta + \theta'$ d'une demi-largeur d'environ 0.015° . Cela aura un effet de lissage naturel des données expérimentales et sera particulièrement visible lors des variations brusques de l'intensité mesurée en fonction des angles θ et θ' . On y reviendra à la section 4.4.

Le porte-échantillon de l'appareil comporte une série d'ajustements motorisés. D'abord les angles ϕ , ζ et ξ , présentées à la section précédente, peuvent être ajustés par l'appareil. À cela, s'ajoute une série de trois vis sans fin qui permettent de déplacer la position de l'échantillon selon les trois axes \hat{x} , \hat{y} et \hat{z} . Finalement, tout le porte échantillon peut être basculé autour de l'axe \hat{x} via l'angle ψ . Seuls les trois premiers angles ont réellement été utilisés dans ce projet.

4.2 Mesure $\theta - 2\theta$

La mesure appelée $\theta - 2\theta$ consiste à balayer les angles θ et θ' en même temps, de sorte que $\theta = \theta'$. Cela fait en sorte que $\alpha = 0$ et $\beta = \theta$. Le vecteur d'onde \mathbf{g} sondé se retrouve donc directement sur l'axe des \hat{z} :

$$\mathbf{g}(\theta) = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \hat{z}. \quad (4.6)$$

Seuls les pics de la série \mathbf{G}_{00l} pourront alors être observés. L'intensité mesurée par le détecteur est enregistrée en fonction de l'angle 2θ . Les paramètres d'une telle mesure sont les suivants :

- Les angles θ_{\min} et θ_{\max} qui définissent le domaine de la mesure ;
- Le pas de la mesure qui fixe la résolution en θ ;
- Le temps d'intégration pour chacun des points du spectre. Un temps plus long permet d'obtenir un rapport signal/bruit plus élevé au coût d'une mesure plus longue.

Remarque - Il est également possible d'effectuer ce genre de mesure pour d'autres valeurs de l'angle α pour sonder des pics d'indices h et k non nuls permettant une cartographie de l'espace réciproque. Dans ce cas, l'angle du porte-échantillon ϕ devient un paramètre important de la mesure. Mais, nous n'aborderons pas cette possibilité ici.

Le résultat de la mesure $\theta - 2\theta$ est appelé spectre de diffraction des rayons X, car il consiste en une série de pics. La figure 4.5a présente un spectre typique. Ce spectre peut être tracé en fonction de l'angle θ ou de la grandeur $|\mathbf{g}|$. Chaque pic est associé à un vecteur du réseau réciproque (\mathbf{G}_{00l}) d'une des structures cristallines présentes dans l'échantillon. En général, comme les vecteurs du réseau réciproque sont des combinaisons de multiples entiers des vecteurs de base, on s'attend à observer ces pics de manière périodique sur l'échelle de $|\mathbf{g}|$; c'est-à-dire que si un pic est observé en $|\mathbf{g}|$ on s'attend à pouvoir en observer un en $n|\mathbf{g}|$ où n est un entier.

Les pics associés à la structure cristalline du substrat sont également visibles et leur intensité domine généralement celle de la couche mince. L'intensité absolue des pics de diffraction est proportionnelle au temps d'intégration. On exprimera généralement l'intensité mesurée en comptes par secondes ce qui rend la comparaison des spectres possibles malgré des temps d'intégration différents.

Dans le cadre de ce projet, nous avons mesuré deux types de spectres : les spectres larges et les spectres d'enveloppe.

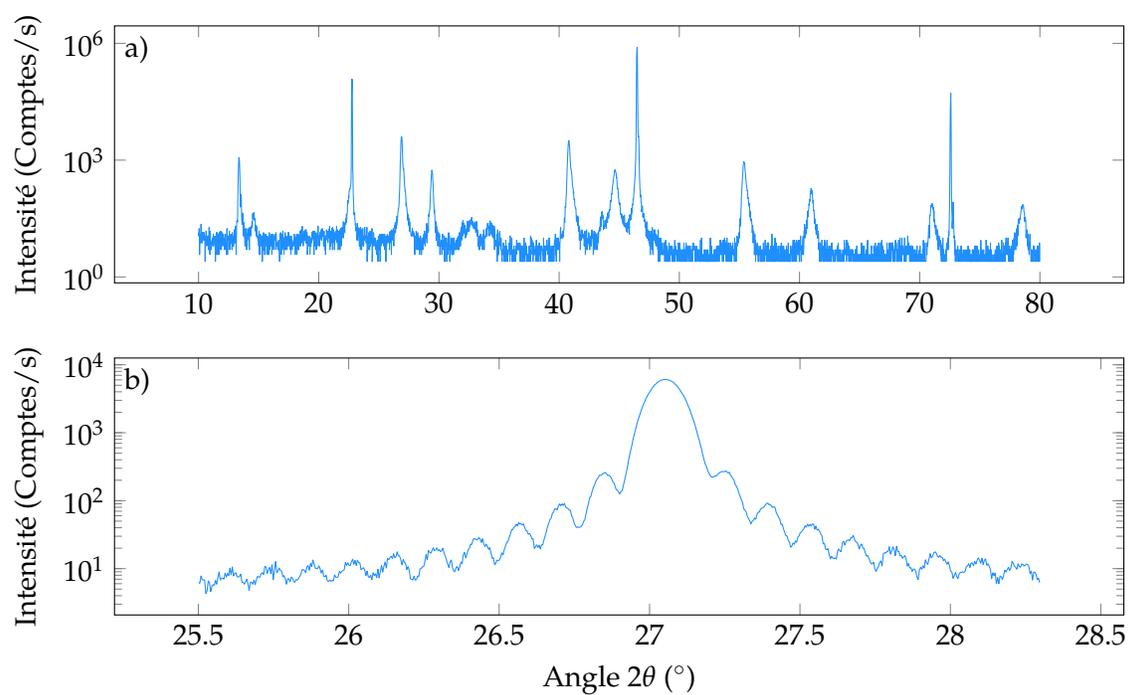


FIGURE 4.5 – a) Le spectre large permet d’observer un grand nombre de pics et d’identifier leurs positions. b) Un balayage plus serré permet de se concentrer sur les détails de la forme de l’enveloppe d’un pic de diffraction. En particulier, on peut observer des oscillations d’épaisseur sur ce type de spectre.

4.2.1 Spectre large

La première étape pour la caractérisation de la structure d'un échantillon est la mesure d'un spectre large qui consiste à balayer l'angle 2θ de 10 à 80°. Comme ce domaine est très large, on utilise une résolution limitée d'environ 0.01° et un temps d'intégration de 0.4 s par point. Un tel spectre est mesuré en environ 45 min. La figure 4.5a en est un exemple. Ce type de mesure donne une vue d'ensemble sur la collection de pics de diffraction et permet d'identifier les structures cristallines présentes dans les échantillons. En particulier, cela permet de mettre en évidence la présence ou non d'éventuelles structures indésirables ou phases parasites.

Chacune des couches présentes dans une hétérostructure provoque l'apparition d'une série de pics dans le spectre ainsi obtenu. La position des pics de ces séries est entièrement déterminée par le paramètre de maille dans la direction \hat{z} de la couche qui lui est associée. Ainsi, si les paramètres de mailles des couches présentent dans l'échantillon sont suffisamment différents, on devrait être en mesure de distinguer clairement les différentes séries de pics. Dans cette limite, le spectre de l'hétérostructure est simplement la somme des spectres des couches individuelles. Si les spectres des différentes phases sont connus, l'identification des différentes phases est alors triviale.

La position de chaque pic est généralement associée à l'angle 2θ où l'intensité mesurée est maximale. En combinant les équations 3.9 et 4.5 on obtient la grandeur du paramètre de maille à partir du pic d'indice $00l$ situé en $2\theta_{00l}$:

$$c = \frac{l\lambda}{2 \sin \theta_{00l}}.$$

Représenté dans l'espace réciproque, on peut calculer le paramètre de maille c à partir de n'importe quel pic d'indice $00l$ à l'aide de l'équation 3.10 que l'on retranscrit ici :

$$c = \frac{2\pi l}{|\mathbf{G}_{00l}|}. \quad (4.7)$$

4.2.2 Spectre d'enveloppe

Le second type de spectre se concentre sur un seul pic de diffraction et permet d'obtenir son enveloppe. La largeur de ces spectres est généralement de 2 à 4°. Cela permet d'augmenter la résolution d'un facteur 5 à 0.002° et le temps d'intégration entre 5 et 20 s afin de maximiser le rapport signal/bruit. La mesure d'un tel spectre peut prendre entre 2 et 12 heures pour être complétée. La figure 4.5b montre un exemple de cette mesure.

La mesure de plusieurs de ces spectres pour des pics de diffraction de différents ordres nous permettra d'appliquer les outils théoriques développés au chapitre 3. D'abord, cela nous permettra de mesurer les épaisseurs de couches minces, mais également la distribution de ces épaisseurs sur l'ensemble d'un échantillon (section 3.6.3).

Ensuite, l'évolution des pics de diffraction avec la grandeur de \mathbf{G} nous informera à propos du champ de déformation qui affecte les structures cristallines des couches minces (section 3.7). On pourra ainsi vérifier si le modèle des dislocations d'interface, développé à la section 3.9, permet de bien décrire l'effet du champ de déformation sur ces spectres (section 3.7.8). Le cas échéant,

on extraira des résultats expérimentaux des paramètres clés du champ de déformation comme la longueur caractéristique de relaxation des contraintes λ et l'amplitude des déformations aux interfaces.

4.3 Mesure en balancement

La mesure en balancement est orthogonale à la mesure $\theta - 2\theta$; c'est-à-dire que l'angle α est balayé, alors que β est gardé constant. Cela revient à changer, en même temps, mais avec des sens opposés, les angles θ et θ' de sorte que leur somme soit constante. On sonde alors l'espace réciproque selon une trajectoire circulaire autour de l'origine dans le plan xz .

Dans le cas d'une mesure en balancement sur un pic d'ordre $00l$, l'angle α est balayé sur un domaine très petit autour de 0. Dans l'approximation des petits angles, cela revient à se déplacer presque uniquement selon l'axe \hat{x} à partir du vecteur $\frac{4\pi}{\lambda} \sin \beta \hat{z}$:

$$\mathbf{g}(\alpha) \approx \frac{4\pi \sin \beta}{\lambda} (\alpha \hat{x} + \hat{z}) . \quad (4.8)$$

Cette mesure permet, en particulier, de sonder la forme de l'enveloppe des pics de diffraction dans la direction x . Seuls des spectres d'enveloppe seront mesurés en balancement.

Ces spectres peuvent être influencés par plusieurs phénomènes et leurs études devraient nous informer sur ceux-ci. D'abord, la largeur des pics de diffraction pourrait être fortement influencée par la distribution d'orientations des cristallites qui forment les couches minces (section 3.6.4). La rugosité des surfaces supérieure et inférieure des cristallites, traitée à la section 3.6.5, peut également affectée de type de spectre. Le champ de déformation peut également générer une rugosité « interne » à l'échantillon en déformant les plans d'atomes normalement situés à une hauteur z . Les mesures en balancement seront également sensibles à ce phénomène. Néanmoins, comme il s'agit là de déformations, leur effet sur les spectres de diffraction en balancement devrait dépendre explicitement de l'ordre du pic de diffraction et donc de la grandeur de \mathbf{G} (section 3.7.9).

4.4 Résolution de l'appareil

Comme mentionné précédemment, la précision mécanique sur les angles θ et θ' est de 0.0001° . Néanmoins, les largeurs effectives de la source de rayons X et du détecteur limitent grandement la résolution réelle des mesures. Cela entraîne généralement un lissage des mesures obtenues et donc un élargissement des pics de diffraction. Dans cette section, nous allons décrire comment cela affecte les mesures du type $\theta - 2\theta$ et les mesures en balancement.

Les largeurs des fentes après la source et avant le détecteur, divisées par leurs distances par rapport à l'échantillon permet de calculer les angles $\Delta\theta$ et $\Delta\theta'$. Ces angles agissent comme des incertitudes sur les angles θ et θ' . Le point \mathbf{g} de l'espace réciproque sondé pour une configuration donnée devient alors une surface caractérisée dont les dimensions dans les directions \hat{x} et \hat{z} sont

données par le vecteur suivant,

$$\Delta \mathbf{g}(\theta, \theta') = \frac{2\pi}{\lambda} [(\Delta\theta \sin \theta + \Delta\theta' \sin \theta') \hat{\mathbf{x}} + (\Delta\theta \cos \theta + \Delta\theta' \cos \theta') \hat{\mathbf{z}}] .$$

Lors de la diffraction des rayons X, l'intensité mesurée sera donc le résultat d'une intégrale d'une certaine distribution caractérisée par les composantes de $\Delta \mathbf{g}$:

$$I_{\text{mes}}(\mathbf{g}) = \int d\mathbf{g}' I(\mathbf{g}') p_{\Delta \mathbf{g}}(\mathbf{g} - \mathbf{g}') .$$

4.4.1 Mesure $\theta - 2\theta$

Pour une mesure selon l'axe des $\hat{\mathbf{z}}$ (mesure $\theta - 2\theta$ de la section 4.2), les angles θ et θ' sont égaux. Le domaine de l'espace réciproque qui est sondé est alors le suivant,

$$\Delta \mathbf{g}(\theta, \theta) = \frac{2\pi}{\lambda} (\Delta\theta + \Delta\theta') [\sin \theta \hat{\mathbf{x}} + \cos \theta \hat{\mathbf{z}}] .$$

Les spectres $\theta - 2\theta$ mesurés seront donc le résultat d'une convolution entre le spectre réel et une fonction de distribution caractérisée par une largeur liée à la composante en $\hat{\mathbf{z}}$ de $\Delta \mathbf{g}$. En termes de l'espace réciproque uniquement, on remarque que la largeur de cette distribution dépend de g_z comme ceci :

$$\Delta g_z(g_z) = \frac{1}{2} \left(\left(\frac{4\pi}{\lambda} \right)^2 - g_z^2 \right)^{1/2} (\Delta\theta + \Delta\theta') . \quad (4.9)$$

La section 3.10.1 du cadre théorique décrit comment il est possible d'effectuer une déconvolution des données expérimentales afin d'éliminer cet élargissement dû à la résolution de l'appareil. Pour appliquer cette correction il est néanmoins nécessaire de bien évaluer la distribution de la mesure caractérisée par Δg_z .

Bien que les largeurs des fentes de la source et du détecteur soient connues, la largeur effective de la distribution de la mesure n'est pas directement égale à leur somme. Il est préférable d'évaluer directement la largeur de la distribution en se basant sur les pics de diffraction du substrat. En effet, comme les dimensions du substrat sont très grandes, la contribution principale à l'élargissement de ses pics de diffraction est la résolution de l'appareil. On pourra évaluer la largeur, mais également la forme de la distribution de la mesure en effectuant l'ajustement d'une fonction Gaussienne ou Lorentzienne sur les pics de diffraction du substrat.

4.4.2 Mesure en balancement

La résolution limitée de l'appareil agit aussi sur les mesures en balancement, mais d'une manière légèrement différente. Dans ce cas, c'est la somme $\theta + \theta'$ qui est gardée constante. Dans la limite où l'angle de balancement α est petit, le domaine d'intégration de la mesure dans la direc-

tion \hat{x} est caractérisé par la largeur suivante,

$$\Delta g_x (g_z) = \frac{g_z}{2} (\Delta\theta + \Delta\theta') . \quad (4.10)$$

La précision de la mesure diminue donc linéairement avec le vecteur d'onde g_z . Il faudra donc évaluer celle-ci pour chacun des pics de diffraction. On pourra caractériser cette largeur à l'aide de mesures en balancement des pics de diffraction du substrat. Pour le reste, on pourra traiter les résultats de ce genre de mesures de la même manière que pour une mesure $\theta - 2\theta$ telle que vues à la section 3.10.1.

4.5 Source d'erreurs systématiques de l'appareil

La résolution des différents axes du diffractomètre permet d'effectuer des mesures d'une précision extrêmement élevée. L'alignement des différents composants est un aspect critique qui est également très difficile à réaliser. L'alignement du faisceau de rayons X sortant de la source avec la ligne qui joint cette source et le centre de l'appareil où se trouve l'échantillon n'est pas trivial. Une déviation dans cet alignement entraîne l'apparition d'erreurs systématiques d'origine géométrique sur les résultats de la mesure.

Or, il est plus facile de corriger ces erreurs une fois la mesure réalisée que de tenter de les éliminer à la source. Dans cette section, nous allons tenter de décrire deux sources d'erreur et nous verrons comment il est possible de les corriger. Par souci de simplicité, nous traiterons cette question dans le contexte d'une mesure $\theta - 2\theta$.

Ce genre d'erreur géométrique est une question récurrente dans les expériences de diffraction [56–58]. Notre approche en est une simplifiée qui répond aux besoins de ce projet en particulier.

4.5.1 Décalage en 2β

La figure 4.6a illustre comment la déviation du faisceau sortant de la source entraîne une erreur sur l'évaluation de l'angle 2β . Dans une configuration parfaite, cet angle est nul lorsque la source et le détecteur sont en face à face. On utilise ce critère pour déterminer le zéro de l'axe 2β . On voit bien que si le faisceau de rayons X n'est pas dans l'axe SO qui relie la source au centre géométrique de l'appareil, le zéro de 2β est décalé d'un certain angle $2\Delta\beta$.

Ainsi, si la position d'un pic de diffraction est évaluée comme étant à 2θ , la position réelle que l'on doit utiliser pour évaluer le vecteur \mathbf{G} , par exemple, doit être $2\theta + 2\Delta\beta$. On remarque que l'erreur relative est d'autant plus grande pour les pics de diffraction sont situés aux bas angles.

4.5.2 Décalage en z

Lors de l'alignement de l'échantillon dans le diffractomètre, la position en z de l'échantillon est ajustée de manière à ce que le faisceau diffracté se dirige directement vers le détecteur, et non au-

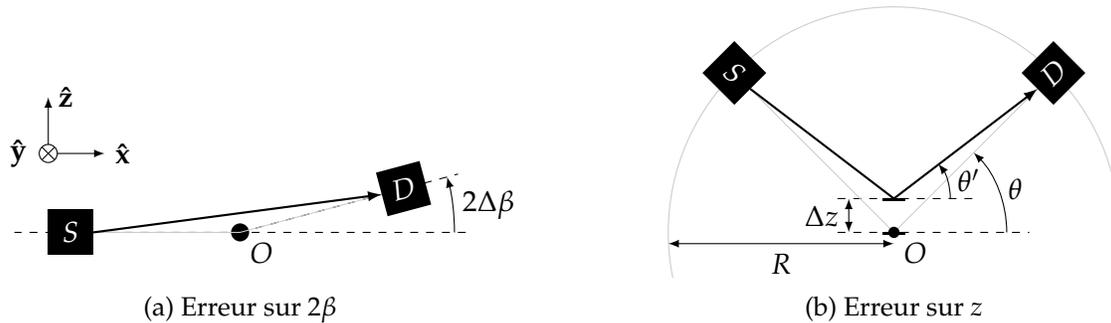
(a) Erreur sur 2β (b) Erreur sur z

FIGURE 4.6 – Schématisation des erreurs systématiques du diffractomètre

dessus ou en dessous. Si le faisceau sortant de la source n'est pas parallèle à l'axe SO , non seulement la position en z de l'échantillon ne sera pas située sur le centre géométrique O de l'appareil, mais l'angle réel de la diffraction ne sera pas l'angle θ . On peut évaluer l'angle réel θ' de la diffraction en fonction de l'angle mesuré si on connaît le décalage vertical Δz et grâce à la relation suivante,¹

$$\tan(\theta') \approx \frac{\sin \theta - \Delta z/R}{\cos \theta}.$$

Comme pour l'erreur en 2β , celle-ci affecte davantage l'évaluation de la position des premiers pics de diffraction. Finalement, si on prend en compte l'erreur sur 2β l'angle réel de la diffraction est donné par l'équation suivante,

$$\theta' \approx \text{atan} \left(\frac{\sin(\theta + \Delta\beta) - \Delta z/R}{\cos(\theta + \Delta\beta)} \right). \quad (4.11)$$

1. Attention de ne pas confondre l'angle θ' ici et celui qui définit la position du détecteur dans une configuration plus générale.

Chapitre 5

Résultats et analyse des aspects structuraux

La mesure de la diffraction des rayons X par une bicouche de LSCO et de PCCO permet de caractériser sa structure cristalline et vise à atteindre différents objectifs. On cherchera d'abord à confirmer que les composés obtenus par la croissance par ablation laser sont ceux attendus. Les positions des pics de diffraction sur les spectres larges $\theta - 2\theta$ nous informeront sur les structures qui composent l'échantillon. On pourra ainsi détecter la présence de phases indésirables ou parasites qui devront être éliminées en améliorant le processus de croissance. Notre premier objectif sera donc de confirmer que la croissance par ablation laser permet d'obtenir une interface directe et de qualité entre le LSCO et le PCCO. Nous appuierons également cette analyse sur des images de microscopie électronique en transmission fournies par nos collaborateurs.

Nous pourrons ensuite entamer une étude plus avancée des structures du LSCO et du PCCO grâce aux spectres haute résolution en $\theta - 2\theta$ et en balancement des enveloppes des pics de diffraction. Ces spectres nous permettront d'abord d'évaluer et d'ensuite corriger les erreurs géométriques systématiques introduites par l'alignement imparfait du diffractomètre. On pourra ainsi mesurer les paramètres de maille hors plan moyen c pour chacune des couches.

Le calcul des transformées de Fourier des spectres d'enveloppes nous permettra d'accéder à davantage d'information. En particulier, on pourra estimer la distribution statistique de l'épaisseur de chacune des couches minces, mais également la grandeur typique en plan des cristallites qui forment ces couches minces. Ces deux informations constitueront une évaluation indirecte de la qualité des couches minces de LSCO et de PCCO et de la rugosité de leur interface. De plus, la mesure de l'épaisseur des couches sera une information cruciale lors des étapes de microfabrication dans la seconde partie de cette thèse.

Les spectres d'enveloppe seront suffisamment détaillés pour révéler l'effet des déformations de la structure cristalline, en particulier celles causées par les contraintes dues aux désaccords de mailles entre les différentes couches. Nous ferons la démonstration que le cadre théorique développé à la section 3.7 et le modèle basé sur les dislocations d'interface de la section 3.9 permettent de reproduire les observations expérimentales. Nous estimerons les valeurs des différents paramètres du champ de déformation et nous évaluerons si elles sont compatibles avec les images TEM

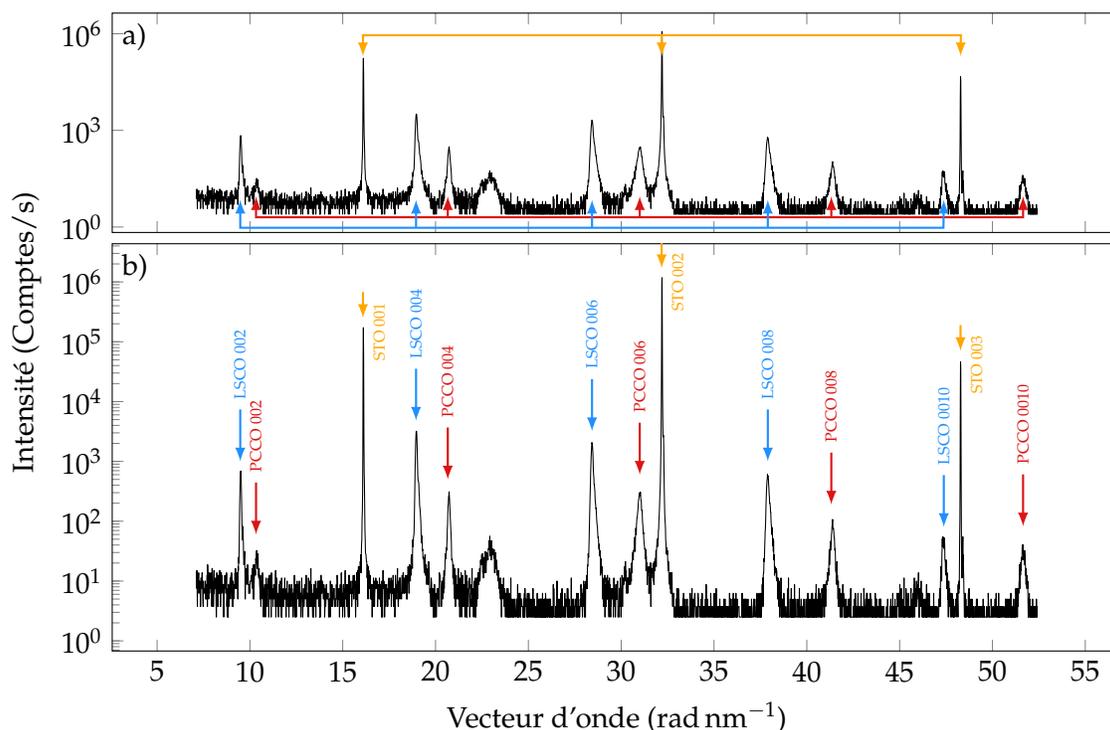


FIGURE 5.1 – Analyse d'un spectre large dans l'espace réciproque. a) La représentation d'un spectre $\theta - 2\theta$ selon la grandeur du vecteur d'onde g permet d'identifier directement les séries de pics avec différentes périodes. b) Identification de chacun des pics présents dans un spectre de diffraction des rayons X d'une bicouche PCCO/LSCO.

de l'interface.

Ultimement, nous aurons une description détaillée de la structure de la bicouche et de ses déformations. Nous serons alors en mesure d'évaluer les impacts éventuelles de la structure sur les propriétés de transport de l'interface qui seront mesurées au chapitre 9.

5.1 Description générale d'un spectre $\theta - 2\theta$

La première étape dans l'analyse d'un spectre de diffraction des rayons X est l'identification de tous les pics de diffraction. Pour effectuer cette opération, il est pratique de représenter le spectre de diffraction $\theta - 2\theta$ selon la grandeur du vecteur d'onde g au lieu de l'angle 2θ . On effectue le changement d'échelle grâce à la relation 4.6. La figure 5.1a montre un tel spectre mesuré sur une bicouche PCCO/LSCO.

Sur cette figure, on peut identifier trois séries de pics qui apparaissent à intervalle régulier. Cela est en accord avec la périodicité du réseau réciproque (équation 3.8). Les périodes de ces trois séries sont évaluées à 9.48(1), 10.34(1) et 16.096(3) rad nm⁻¹. Chaque série de pics provient donc d'une structure cristalline différente. L'équation 3.9 nous permet d'extraire des distances caractéristiques

associées aux périodes de chacune de ces séries. On obtient, respectivement, 6.627(6), 6.076(7) et 3.904(1) Å.

On identifie alors la dernière série de pics (↓) au substrat. En effet, cette série montre une amplitude deux ordres de grandeur plus grands que les autres séries de pics. De plus, la distance interplan associée à cette série est celle attendue pour la structure du SrTiO₃. Les trois pics de cette série sont les pics d'indice 001, 002 et 003 de cette structure.

Les deux autres grandeurs caractéristiques sont environ égales à la moitié des paramètres c attendus pour les composés parents La₂CuO₄ et Pr₂CuO₄ à 295 K. Ces valeurs sont respectivement 13.1669(2) [7] et 12.2140(5) Å [9]. On identifie donc la première série de pics (↑) au composé La_{2-x}Sr_xCuO₄ et la seconde (↕), au composé Pr_{2-x}Ce_xCuO₄. Nous avons montré, à la section 3.4.3, que seuls les pics d'ordre pair sont visibles pour ces composés. On peut donc attribuer, à ceux présents sur le spectre, les indices $00l$ pour des entiers l pairs. Comme chaque série comporte 5 pics on observe les pics d'ordre 002 à 0010. L'identification de ces pics est résumée à la figure 5.1b.

5.2 Phase parasite à l'interface

Nous avons mentionné à la section 2.1.4 que la croissance de couches minces de PCCO est sujette à l'apparition des phases parasites Pr₂O₃ et Ce₂O₃. Comme nous cherchons à caractériser l'interface entre deux matériaux, il est impératif que ceux-ci en soient parfaitement exempts. La présence de phases parasites proches de l'interface pourrait grandement affecter ses propriétés.

Nous verrons qu'en fait, la nature hétérogène et les contraintes élastiques présentes dans les bicouches semblent favoriser son apparition à l'interface entre les deux cuprates. Cela compromet sérieusement l'étude de cette interface.

L'ajout d'un excédant de Cu dans la cible utilisée pour la croissance du PCCO par PLD permet généralement d'obtenir une couche mince homogène et exempte de cette phase parasite. Néanmoins, dans le cas de la bicouche, un excédant de Cu, également dans la cible de LSCO, a été nécessaire à l'élimination de cette phase.

5.2.1 Identification de la phase parasite à l'interface

On peut néanmoins observer sur le spectre de la figure 5.1 des pics de diffraction autour des vecteurs d'onde 23 et 46 nm⁻¹. La figure 5.2 (spectre —) offre une vision plus détaillée de la région entre 15 et 25 nm⁻¹ et permet de constater qu'il y a en fait deux pics entre 22 et 24 nm⁻¹. Ces pics sont caractéristiques de la présence des phases parasites (Pr, Ce)O₂ et (Pr, Ce)₂O₃[24]. Ces phases apparaissent donc également dans les bicouches de PCCO sur LSCO, et ce, malgré l'utilisation d'une cible de PCCO comportant un excès de Cu.

La figure 5.3a présente une image de microscopie électronique en transmission prise sur la même bicouche. Elle représente une vue en coupe de la bicouche au niveau de l'interface entre le LSCO et le PCCO. Sur ce type de figure, chaque tache pâle représente grossièrement un atome du réseau cristallin. En l'occurrence, ici il s'agit des atomes de terre rare. On remarque une différence de texture entre la région du bas et la région intermédiaire. On reconnaît respectivement le réseau cristallin du LSCO et une couche d'environ 10 nm d'épaisseur et de structure différente. La

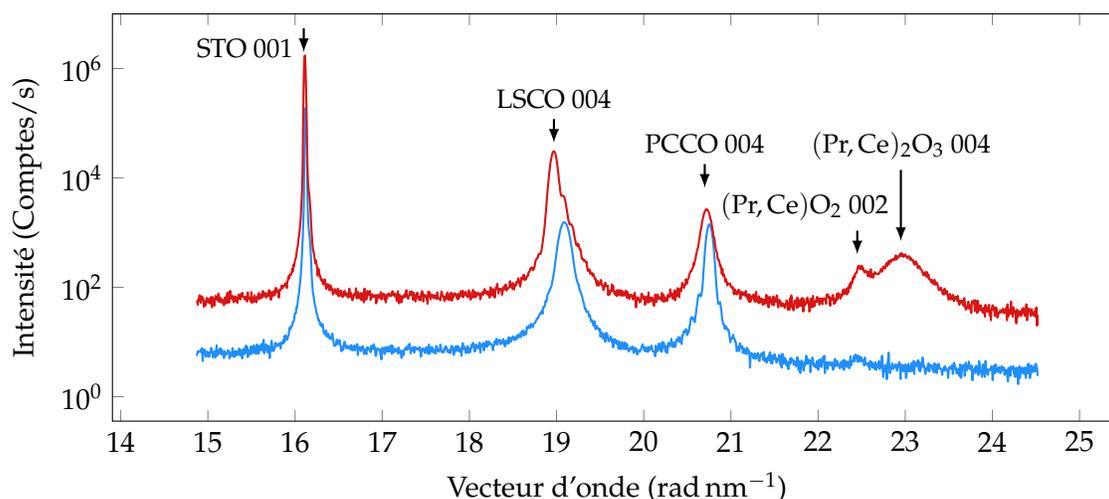


FIGURE 5.2 – Comparaison des spectres de diffraction de deux échantillons avec ou sans phase parasite. — Échantillon fabriqué à partir d’une cible de LSCO sans excès de Cu et d’une cible de PCCO avec excès de Cu. La courbe est décalée vers le haut pour faciliter la comparaison. — Échantillon fabriqué à partir des cibles comportant toutes les deux un excès de Cu.

région du haut est très désordonnée, mais on peut reconnaître la structure du PCCO. Les phases parasites forment donc une couche intercalée au niveau de l’interface. Finalement, des mesures de EELS (electron energy lost spectroscopy, non montrées) confirment qu’il s’agit principalement de structures à base de Pr avec une légère contribution de Ce.

Pour expliquer ce phénomène, on se rappelle qu’il existe un désaccord de maille de 4 % entre le LSCO et le PCCO. On peut donc s’attendre à ce que les contraintes élastiques soient très grandes entre ces deux matériaux. Cela déstabilise la croissance de la phase PCCO directement sur LSCO au profit des phases parasites. C’est donc un mélange des phases parasites qui se dépose sur le LSCO. Cette croissance permet de relâcher les contraintes appliquées par le LSCO à travers des défauts structuraux. Comme les paramètres de maille des phases parasites sont très près de ce celui du PCCO, la couche parasite agit comme une couche tampon sur laquelle le PCCO arrive à croître lorsque les contraintes sont suffisamment relaxées. Cette couche intercalée représente un obstacle à la caractérisation d’une interface PCCO-LSCO et doit être éliminée.

5.2.2 Élimination de la phase parasite

L’ajout d’un excédant de Cu durant la croissance du PCCO est un moyen efficace pour défavoriser la phase parasite. Nous avons donc tenté d’introduire le même excédant dans la cible de LSCO afin de déstabiliser celle-ci avant même le début de la croissance de la seconde couche.

Les figures 5.2 (spectre —) et 5.3b présentent respectivement le spectre de diffraction et l’image TEM d’une bicouche fabriquée à l’aide de cibles de PCCO et LSCO toutes deux enrichies en Cu. On constate sur l’image TEM que l’interface ne comporte aucune trace des phases parasites. La diffraction des rayons X, étant une sonde plus globale de l’échantillon, détecte quelques traces de

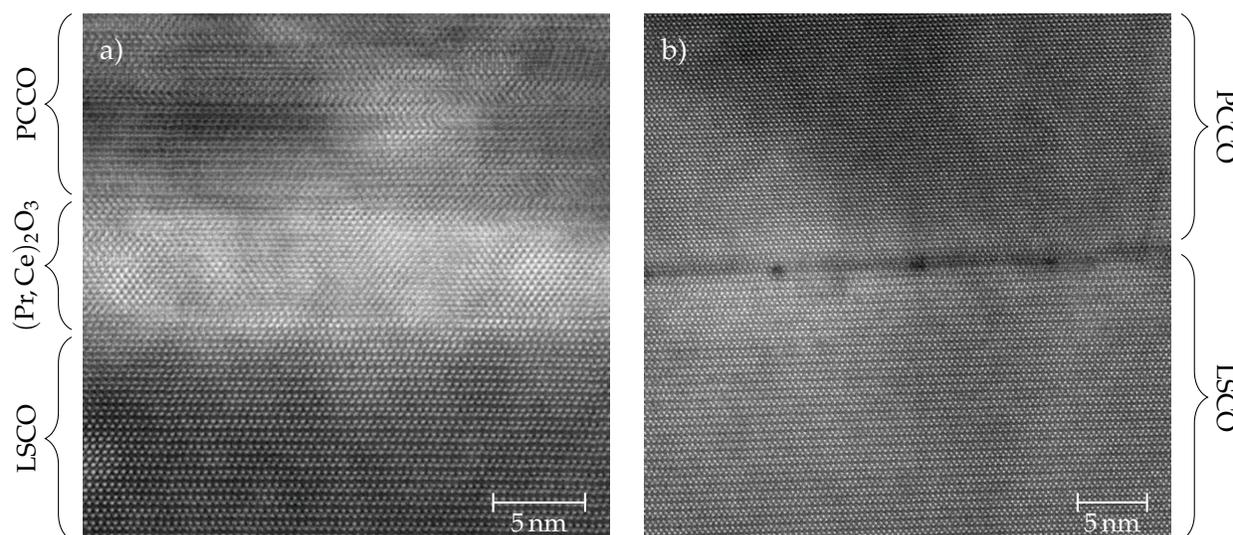


FIGURE 5.3 – Images TEM en coupe d’interfaces entre le LSCO et le PCCO avec et sans la présence de la phase parasite. **a)** Interface obtenue avec l’utilisation d’une cible de PCCO enrichie en Cu. On remarque la couche de Pr_2O_3 intercalée. **b)** Interface obtenue avec l’utilisation de cibles de LSCO et PCCO, toutes deux enrichies en Cu. Dans ce cas, la couche Pr_2O_3 est absente et l’interface est directe. On observe également des défauts structuraux à intervalle régulier le long de l’interface. Images gracieusement fournies par Guo-zhen Zhu, Université McMaster.

la phase $(\text{Pr}, \text{Ce})\text{O}_2$, mais dans des proportions inférieures à 10^{-5} . Ces traces pourraient également provenir de petits amas de phase parasite dispersés dans le volume du PCCO et pas nécessairement à l’interface. Cela constitue une nette amélioration.

Le résultat est donc une interface directe entre le LSCO et le PCCO et une meilleure qualité cristalline de chaque côté de l’interface. On distingue toutefois, sur la figure 5.3b des défauts ponctuels à l’interface. Il s’agit en fait de dislocations d’interface dont nous discuterons à la section 5.8.

5.3 Spectres d’enveloppe : Résultats

Nous abordons maintenant une analyse complète d’une bicouche PCCO/LSCO déposée sur un substrat de STO. Nous commencerons, dans cette section, par présenter les résultats des mesures des enveloppes des pics de diffraction pour les mesures de type $\theta - 2\theta$ et en balancement.

5.3.1 Échantillon

Nous allons effectuer l’analyse sur une bicouche de PCCO/LSCO déposée sur un substrat de STO. La bicouche est le résultat de 3 300 et 10 000 coups de laser pour les couches de LSCO et PCCO respectivement effectués à 5 Hz. Les pressions de gaz qui ont été utilisées pour chacune de ces couches sont respectivement 210(1) mTorr de O_2 et 211(5) mTorr de N_2O . Les autres paramètres des conditions de croissance de celle-ci sont ceux utilisés pour l’obtention d’une jonction

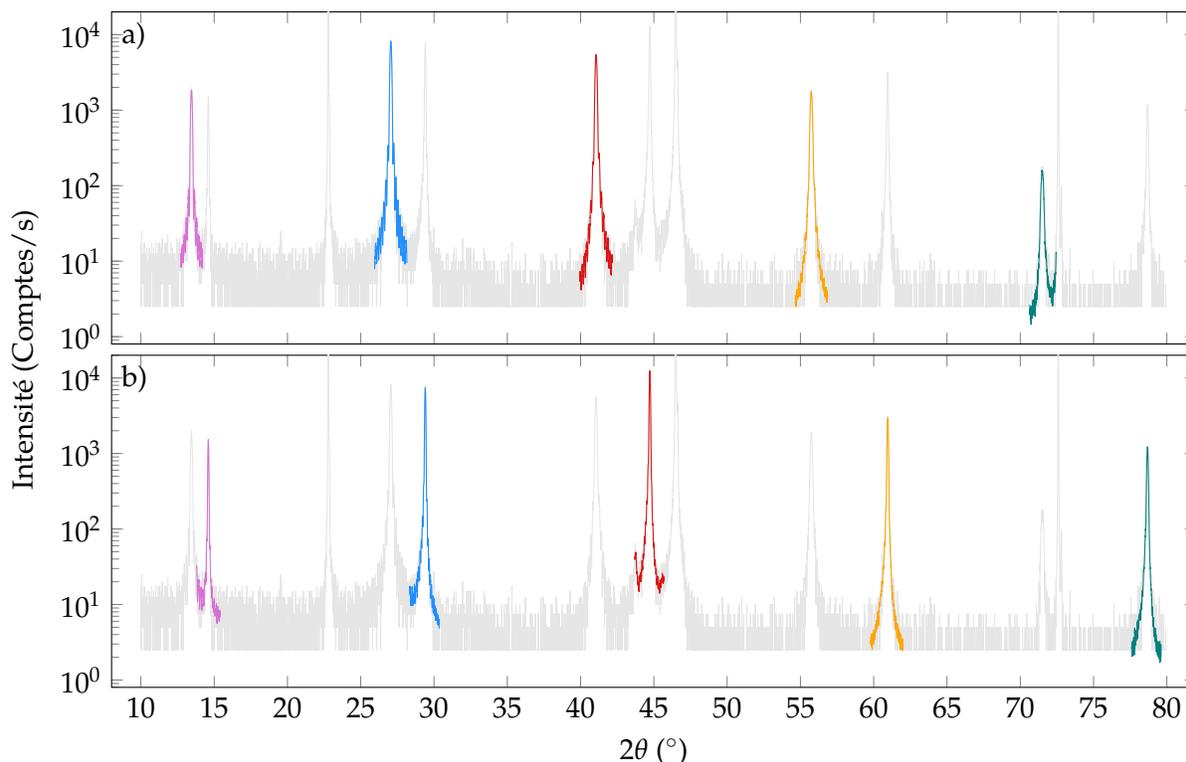


FIGURE 5.4 – Mesures $\theta - 2\theta$ des enveloppes des pics de diffraction pour une bicouche PCCO/LSCO. Les spectres du haut et du bas mettent l'accent sur les pics du LSCO et du PCCO respectivement. Les différentes couleurs permettent d'identifier les différents ordres de diffraction (— 2, — 4, — 6, — 8, — 10). Ce code de couleur sera utilisé tout au long de cette analyse.

SIS (section 2.2.2).

5.3.2 Résultats de mesures $\theta - 2\theta$

Des mesures du type $\theta - 2\theta$ en haute résolution avec un temps d'intégration de 20 s ont été réalisées sur les 5 pics de diffraction d'ordre $00l$ ($l = 2$ à 10) des composés LSCO et PCCO de la bicouche. Les figures 5.4a et b montrent les résultats de ces mesures et sont superposées au spectre large de l'échantillon. Le spectre large étant mesuré avec un temps d'intégration de 0.4 s, le rapport signal/bruit est moins bon et les spectres d'enveloppe descendent parfois sous le niveau de bruit du spectre large. On estime que l'incertitude sur l'amplitude du signal mesuré pour les mesures en haute résolution est au maximum de 4 comptes/s.

Avant d'entamer l'analyse de ces résultats, il est essentiel d'effectuer certaines corrections. D'abord, les erreurs géométriques introduites par l'appareil doivent être corrigées. Ensuite, la présence de bruit de fond, ou les contributions du substrat peuvent être soustraites.

À ce propos, soulignons que l'entièreté de l'analyse qui va suivre est rendue possible par les grandes différences entre les paramètres de maille c des différentes couches minces avec le sub-

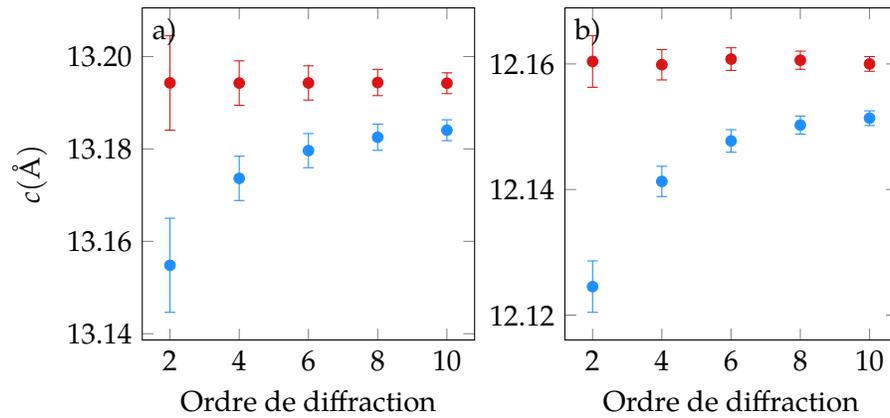


FIGURE 5.5 – Évaluation du paramètre de maille en fonction de l'ordre du pic de diffraction pour la couche a) de LSCO et b) PCCO . Les points (●) correspondent aux paramètres de mailles obtenus grâce aux données brutes et les points (●) sont obtenus après avoir appliqué les corrections géométriques.

strat. C'est uniquement grâce à cela qu'il est possible de distinguer correctement les différentes enveloppes des pics de diffraction. Un chevauchement trop important entre les pics des couches et du substrat entrainerait une interférence impossible à résoudre étant donné que nous n'avons accès qu'à l'amplitude du signal mesuré et non pas à sa phase.

Erreurs géométriques Pour corriger les erreurs géométriques liées à l'alignement de l'appareil, nous avons d'abord évalué la position G de chacun des pics de diffraction. Pour ce faire, on calcule la moyenne de k_z pondérée par l'intensité de l'enveloppe sur un domaine autour du centre du pic. Comme l'intensité mesurée est pratiquement nulle assez loin de G , la valeur obtenue est indépendante des limites de ce domaine. On peut également évaluer l'incertitude sur cette position en évaluant l'écart-type associé à cette moyenne.

$$G = \frac{\sum_i k_{zi} I(k_{zi})}{\sum_i I(k_{zi})} \quad \Delta G^2 = \frac{\sum_i (k_{zi} - G)^2 I(k_{zi})}{\sum_i I(k_{zi})}$$

À partir de ces grandeurs des vecteurs du réseau réciproque pour les pics d'ordre 2 à 10 des couches de LSCO et PCCO, on calcule les grandeurs du paramètre de maille correspondantes (équation 3.10). La figure 5.5 illustre les résultats obtenus (●). On remarque que dans les deux cas, l'évaluation du paramètre c n'est pas cohérente d'un pic à l'autre, en particulier en ce qui concerne les premiers pics de diffraction. Cela est exactement ce à quoi on s'attend pour les erreurs géométriques décrites à la section 4.5.

On peut alors tenter de corriger ces erreurs en évaluant la grandeur des erreurs systématiques $\Delta\beta$ et Δz . Pour ce faire, on ajuste la grandeur de celles-ci de manière à minimiser la variance du paramètre c pour la série de pics. On effectue cette procédure sur les deux couches de manière indépendante. Les déviations qui permettent d'obtenir les paramètres de mailles corrigés (●) sont $\Delta z = -0.33$ mm et $2\Delta\beta = -0.16^\circ$ pour le LSCO et $\Delta z = -0.28$ mm et $2\Delta\beta = -0.15^\circ$ pour le PCCO.

Les paramètres correctifs sont similaires pour chacune des couches. C'est ce à quoi on doit s'attendre. En effet, un déplacement de l'échantillon ou une déviation de l'angle 2β doivent affecter les mesures sur les deux couches de la même manière. Ces valeurs sont cohérentes avec un faisceau de rayons X dévié vers le bas par rapport à l'axe entre la source et le centre géométrique du diffractomètre. Cela semble donc confirmer l'origine des variations du paramètre c ainsi que le modèle simple que nous avons utilisé pour corriger ces erreurs géométriques.

Contributions parasites On remarque sur les spectres de la figure 5.4 que certains pics de diffraction sont affectés par la présence d'un bruit de fond ou d'un pic de diffraction du substrat à proximité. Afin de minimiser l'impact de ces contributions parasites, on veut les soustraire au signal mesuré. Pour isoler la contribution du substrat, on a donc effectué une mesure sur un substrat vierge. Comme le signal mesuré est une somme incohérente entre les différentes contributions, on effectue la soustraction directement sur l'intensité :

$$I_{\text{corrigé}} = I_{\text{mesuré}} - I_{\text{substrat}}.$$

Cette correction n'est cependant pas parfaite et les contributions du substrat demeurent perceptibles sur certains pics de diffraction.

Spectres d'enveloppes corrigés Les données corrigées sont représentées en fonction de $\kappa_z = k_z - G_{00l}$ et sont présentées à la figure 5.6. Ces courbes représentent les enveloppes des pics de diffraction. Des oscillations d'épaisseur sont clairement visibles sur la majorité d'entre elles en particulier pour la couche de LSCO.

Comme ces pics ont des amplitudes différentes, leurs rapports signal/bruit diffèrent également. Cela fait en sorte que les domaines κ_z sur lesquels les mesures sont significatives varient d'un spectre à l'autre. Pour des raisons que nous justifierons plus loin, nous avons utilisé des domaines de largeurs 0.68 rad nm^{-1} pour les pics du LSCO et de 0.60 rad nm^{-1} pour PCCO.

5.3.3 Résultats de mesures en balancement

Chaque pic de diffraction des couches de LSCO et PCCO identifiés sur les mesures $\theta - 2\theta$ a également été mesuré en balancement. Ces mesures sont effectuées en fixant la valeur de 2θ à la position du maximum du pic de diffraction. La source et le détecteur sont alors balancés ensemble, de manière à garder l'angle 2θ constant. Les spectres mesurés sont présentés à la figure 5.7 en fonction de l'angle du balancement α . Le temps d'intégration pour ces courbes est de 10 sec par point.

Toutes ces courbes sont très symétriques et ne nécessitent pas de correction en angle. On applique néanmoins la soustraction du signal de fond comme à la section précédente. Ce signal est supposé constant et évalué sur le spectre du substrat vierge aux valeurs de 2θ correspondantes. Pour faciliter la comparaison des courbes obtenues, on les normalise toutes à leurs valeurs maximales et on les représente en fonction du vecteur d'onde κ_x sur la figure 5.8.

On remarque que les premiers pics de diffraction sont caractérisés par une pointe très piquée. Cette pointe tend à disparaître avec l'ordre de diffraction, principalement parce que la fonction de

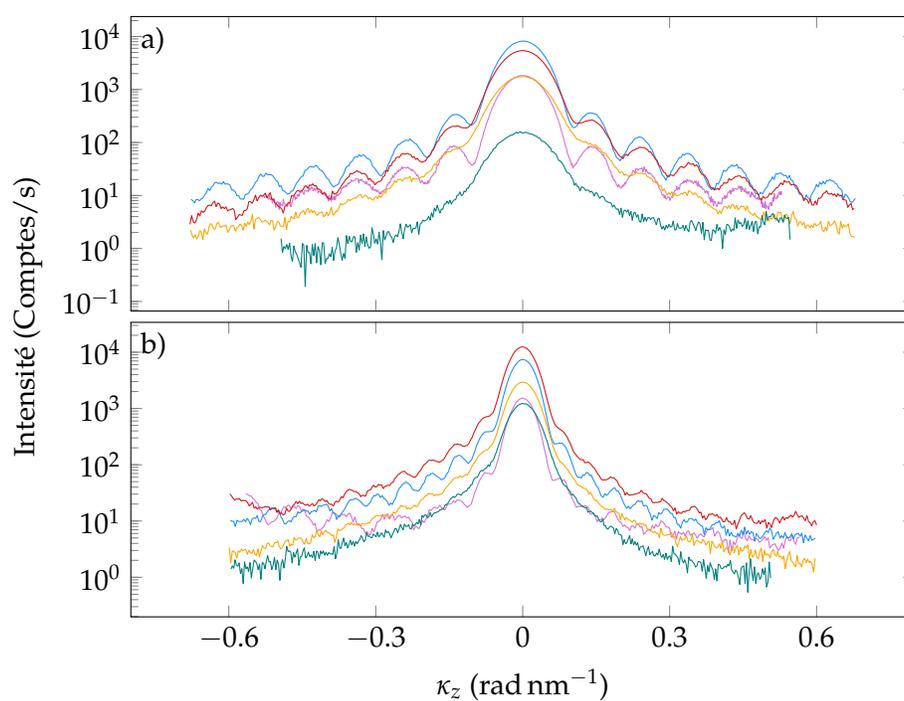


FIGURE 5.6 – Mesures corrigées et recentrées des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour les couches de a) LSCO et de b) PCCO. Le code de couleur est utilisé pour identifier les ordres des pics de diffraction (— 2, — 4, — 6, — 8, — 10).

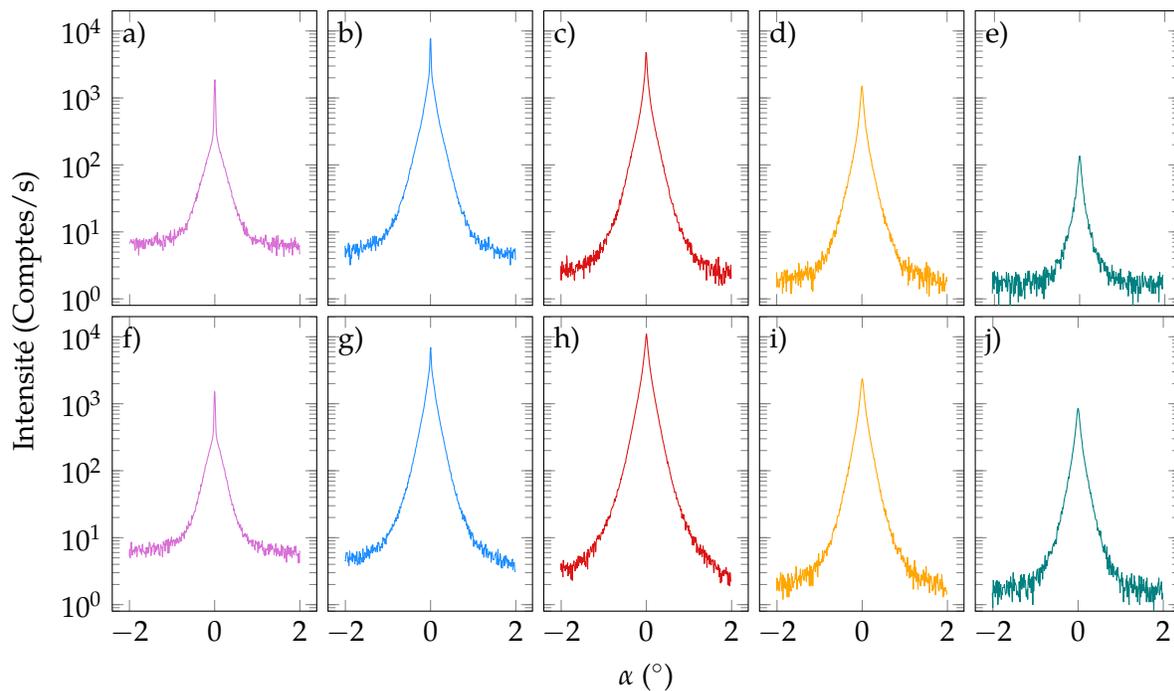


FIGURE 5.7 – Mesures en balancement des enveloppes des pics de diffraction pour une bicouche PCCO/LSCO. Les sous-figures a) à e) montrent les spectres du LSCO et f) à j) ceux du PCCO. Le code de couleur est utilisé pour identifier les ordres des pics de diffraction (— 2, — 4, — 6, — 8, — 10).

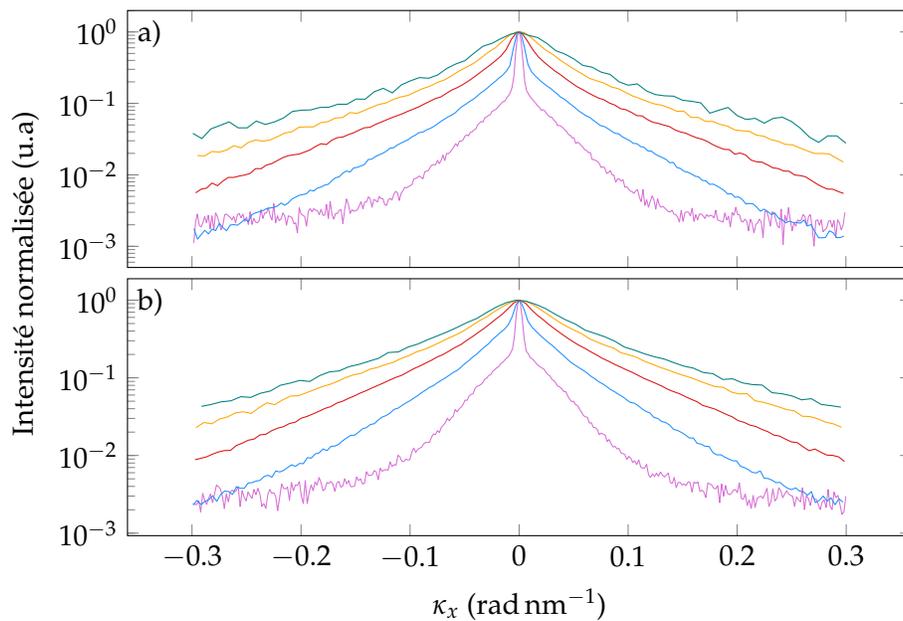


FIGURE 5.8 – Mesures corrigées et recentrées des enveloppes des pics de diffraction en balancement pour les couches de 5.8a) LSCO et de 5.8b) PCCO.

résolution de l'appareil pour la mesure en balancement s'élargit avec l'ordre de diffraction. Les formes des pics d'ordre 2 sont cachées par un rapport signal/bruit trop faible pour des vecteurs d'onde plus grand que 0.1 rad nm^{-1} . Cela limitera le domaine utilisable pour le calcul des transformées de Fourier. Néanmoins, on peut utiliser cette partie des spectres pour estimer l'incertitude sur l'intensité mesurée à environ 4 comptes/s.

5.4 Paramètres de maille et contraintes globales

Les corrections sur la position des pics de diffraction (section 5.3.2) permettent d'évaluer le paramètre de maille c moyen pour chacune des couches. On obtient ainsi pour LSCO un paramètre de maille de $13.1942(3) \text{ \AA}$ et $12.160(2) \text{ \AA}$ pour PCCO.

Le paramètre de maille du LSCO est 0.030 \AA plus court que celui attendu pour le composé dopé à 15 % en Sr (voir tableau 1.1). Cette différence est significative et semble indiquer que la couche de LSCO subit globalement une force en tension dans le plan, ce qui étire son paramètre a , mais raccourcit son paramètre c . Cette couche étant déposée sur un substrat de STO et recouvert d'une couche de PCCO, les deux comportant des paramètres a plus grands, on s'attend à ce que ce genre de contraintes existent, en particulier si la croissance est épitaxiale. Si la croissance comporte trop de défauts, les contraintes sont rapidement relâchées.

L'effet observé est inverse sur la couche de PCCO. Son paramètre c est supérieur, d'environ 0.01 \AA , à celui attendu pour un cristal sans contrainte. Il semble donc subir une compression dans le plan, ce qui, encore une fois, est cohérent avec la contrainte en compression que le LSCO devrait appliquer sur le PCCO si la croissance est épitaxiale. La contrainte semble par contre moins importante. Cela est cohérent avec la plus grande épaisseur de la couche de PCCO.

5.5 Transformée de Fourier des spectres

Les calculs de transformée de Fourier des spectres $\theta - 2\theta$ et en balancement sont effectués via une FFT (*fast Fourier transform*) adaptée aux échelles non linéaires de 2θ ou α décrite à l'annexe A.2. L'estimation des incertitudes sur les FFT est également décrite dans cette annexe.

Chacune des fonctions enveloppes est connue sur un domaine fini en κ_z ou κ_x . Du point de vue de la FFT, cela revient à dire que cette fonction est nulle au-delà. Cela provoque un saut abrupt dans les données aux extrémités du spectre et peut introduire des fréquences indésirables dans la transformée. Pour éviter cela, on multiplie préalablement chacun des spectres par une fenêtre de type Hamming pour « arrondir » ces extrémités.

Les transformées de Fourier des enveloppes nous donnent accès au contenu en « fréquence » des enveloppes des pics de diffraction. Ces spectres, dans l'espace direct, sont en fait les fonctions $A_G(Z)$ et $A_G(X)$ telles que décrites à la section 3.7 du cadre théorique. Ces fonctions possèdent à la fois une partie réelle et une partie imaginaire. On préfère néanmoins les représenter sous leur forme polaire.

5.5.1 Note sur la normalisation

Les amplitudes des fonctions $A_G(Z)$ sont proportionnelles à l'amplitude des enveloppes et sont liées à la valeur de la transformée de Fourier de la fonction de densité électronique intra cellule unité $P_0(\mathbf{G})$. Pour s'affranchir de ce préfacteur, on utilise le fait que toutes ces fonctions évaluées en $Z = 0$ devraient être égales et se rejoindre à la taille moyenne \bar{L}_z (équation 3.32). Néanmoins, on ne connaît pas encore la taille moyenne de l'échantillon. C'est pour cette raison que l'on normalise toutes les fonctions $A_G(Z)$ simplement à 1. Cela nous permettra de reconstruire la fonction $A(G, Z)$ à un facteur de proportionnalité près.

On effectue la même normalisation sur les fonctions $A_G(X)$ pour une raison de présentation. En effet, comme on l'a démontré à la section 3.7.9, celles-ci ne sont pas toutes égales en $X = 0$. C'est pour cette raison qu'il n'est pas possible de reconstruire la fonction $A(G, X)$. Ainsi, toutes les fonctions A_G seront présentées sous forme normalisée.

5.5.2 Mesures $\theta - 2\theta$

Les figures 5.9 et 5.10 présentent les amplitudes normalisées ainsi que les phases des transformées de Fourier des spectres $\theta - 2\theta$ pour les deux couches. Les phases sont divisées par GZ pour s'accorder à l'équation 3.85.

Comme on l'a montré à la section 3.7.11, l'ordonnée à l'origine de ces courbes est liée à la position absolue du centre des pics de diffraction dans l'espace réciproque. Celle-ci étant difficile à bien définir à cause des possibles erreurs d'alignement du diffractomètre, elle n'a ici aucune signification particulière. Par contre, la dépendance en fonction de Z , elle, est significative.

Les amplitudes de $A(G, Z)$ suivent toutes des formes qui s'apparentent à la fonction triangle qui permet de déterminer l'épaisseur des couches minces. On remarque néanmoins que celles-ci s'en éloignent légèrement avec l'augmentation de l'ordre du pic de diffraction en s'affaissant vers le bas. Cette dépendance indique que ces couches minces subissent des contraintes qui déforment leur structure cristalline.

Les phases réduites de $A(G, Z)$ prennent des formes similaires à des paraboles. On remarque immédiatement qu'elles sont généralement de courbure négative pour LSCO et positive pour PCCO. On verra que cette différence est directement liée aux contraintes opposées que subissent ces deux couches.

Pour les pics d'ordre 2 à 6 de la couche de PCCO (figures 5.10h à f), on observe une légère anomalie autour de 60 nm. Celle-ci vient du fait que les pics de diffraction des couches LSCO et PCCO se chevauchent légèrement pour ces ordres. La position de ce défaut correspond justement à l'épaisseur moyenne de la couche de LSCO. Il est également visible sur l'amplitude pour le pic d'ordre 2. On pourrait atténuer ce problème en utilisant des domaines plus étroits pour le calcul des FFT. Néanmoins, cela réduirait considérablement la précision des fonctions $A(G, Z)$ aux plus grandes valeurs de Z . On peut contourner ce problème en augmentant artificiellement l'incertitude sur ces courbes.

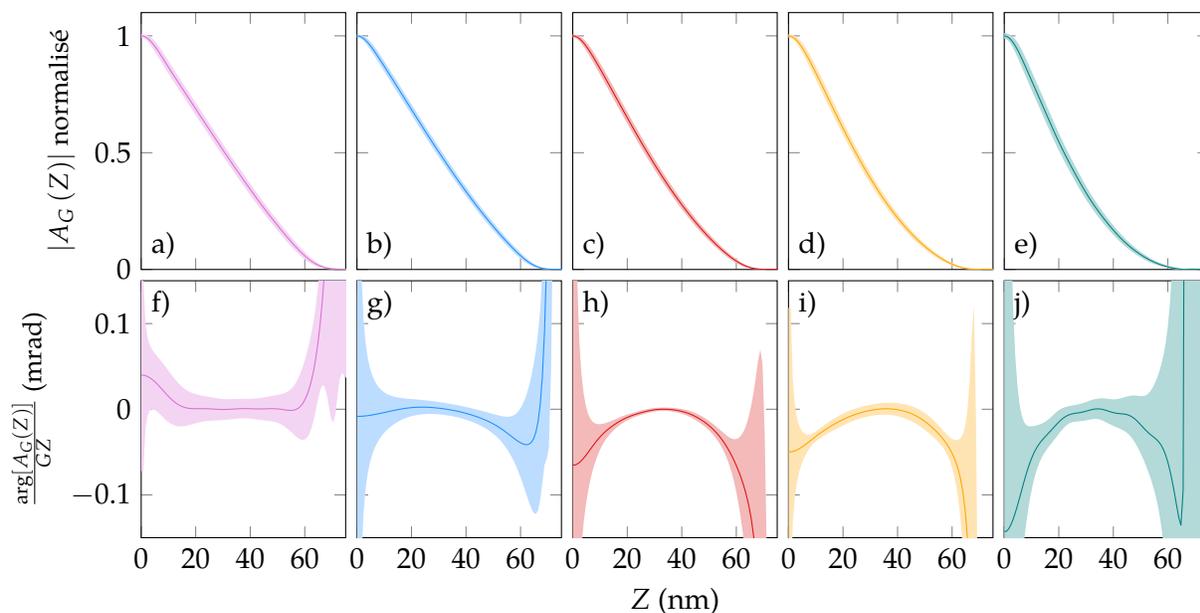


FIGURE 5.9 – Amplitudes normalisées (a à e) et phases réduites (f à j) des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour la couche de LSCO. Le même code de couleur est utilisé pour identifier les ordres des pics de diffraction (— 2, — 4, — 6, — 8, — 10). Les régions pleines représentent les intervalles de confiance.

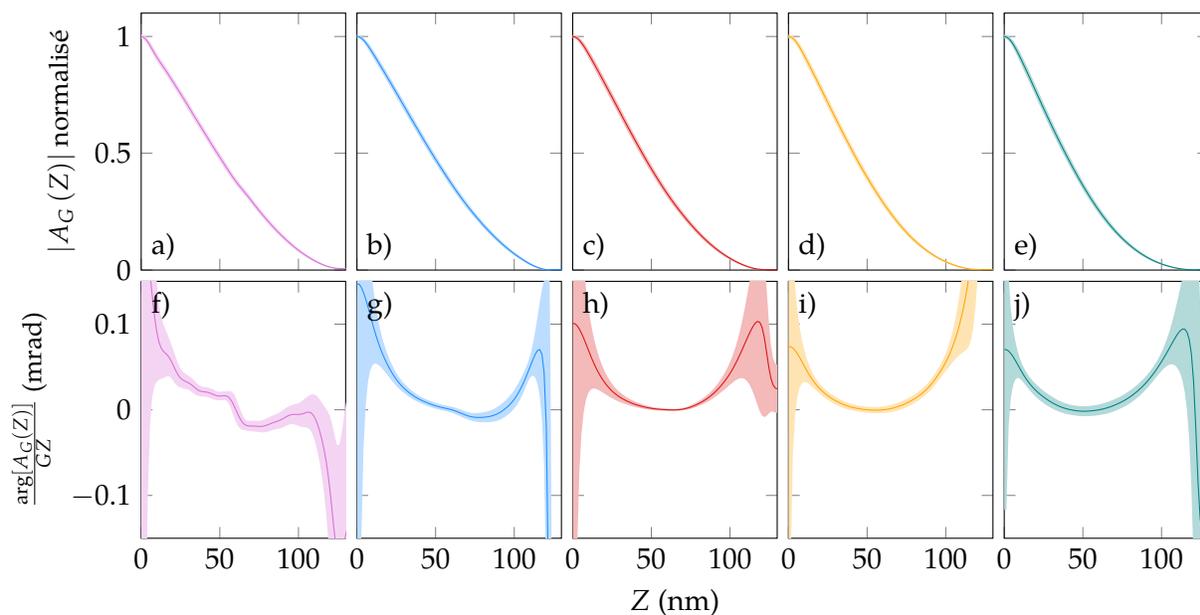


FIGURE 5.10 – Amplitudes normalisées (a à e) et phases réduites (f à j) des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ pour la couche de PCCO.

5.5.3 Mesures en balancement

Les amplitudes normalisées des fonctions $A_G(X)$ des couches de LSCO et de PCCO sont représentées à la figure 5.11. Les phases de celles-ci sont nulles dans les limites des incertitudes, car les pics de diffraction sont pratiquement symétriques pour ce type de mesure; elles ne sont donc pas tracées.

Contrairement aux courbes $A_G(Z)$, la normalisation de celles-ci n'a pas de signification particulière, car ces fonctions ne sont pas nécessairement égales en $X = 0$. On les normalise néanmoins ce qui permet d'apprécier leur évolution en fonction de G .

On observe deux régimes sur ces courbes. Un premier, sous 100 nm où ces fonctions décroissent rapidement et perdent plus de la moitié de leur amplitude. Cette décroissance est d'autant plus rapide que G est grand. Dans le second régime, les courbes $A_G(X)$ suivent des pentes descendantes beaucoup plus lentes. Cette pente semble grossièrement la même, au moins pour les trois premiers pics de diffraction. Néanmoins, celles-ci s'annulent pour des valeurs de X de plus en plus petites en fonction de l'ordre de la diffraction.

Ce comportement en deux régimes est, à première vue, compatible avec deux modèles. D'abord, le modèle du prisme rugueux (section 3.6.5) prévoit une décroissance rapide de la fonction $A_G(X)$ sur une distance caractéristique ζ qui décrit la rugosité des faces supérieures et inférieures d'une couche mince (voir l'équation 3.41 et la figure 3.5). Selon ce modèle, la décroissance initiale est indépendante de la grandeur du vecteur \mathbf{G} . Il ne permet donc pas d'expliquer la forme de nos résultats.

Le second modèle est basé sur les déformations du réseau. Nous aborderons plus en détail cette question à la section 5.8. Mentionnons cependant que celui-ci prévoit une dépendance en G^2 de cette décroissance. Il semble donc mieux décrire nos résultats. Néanmoins, si la dépendance en G nécessite la présence de déformations dans les couches minces, elle n'exclut pas la contribution de la rugosité des surfaces.

Mentionnons finalement que les valeurs de X où les $A_G(X)$ tendent vers zéro sont similaires entre les deux couches. Cela semble indiquer une limitation liée à la distribution d'orientations (équation 3.35) ou à la résolution de l'appareil (équation 3.94).

5.5.4 Effet de « crochet »

On remarque que toutes les fonctions $|A_G|$ possèdent la même courbure vers le bas pour les petites valeurs de Z ou X . Ce « crochet » peut apparaître pour plusieurs raisons expérimentales [38, 59, 60]. Dans notre cas, il est principalement dû aux domaines limités sur lesquels les transformées de Fourier sont effectuées telles que nous l'avons décrit à la section 3.6.4.

Pour éviter les effets d'un domaine d'intégration trop abrupte dans le calcul des transformées de Fourier, les fonctions A_G ont été multipliées par une fonction Hamming. Cette multiplication dans l'espace réciproque équivaut à un produit de convolution de la fonction A_G avec la transformée de Fourier de la fonction Hamming. Les largeurs à mi-hauteur de celles-ci sont 3.4 et 4.2 nm pour les mesures en $\theta - 2\theta$ de LSCO et PCCO respectivement. Les spectres en balancement sont beaucoup plus étroits. Tous ceux utilisés ont la même largeur qui équivaut à un lissage de la fonction A_G sur une distance d'environ 20 nm.

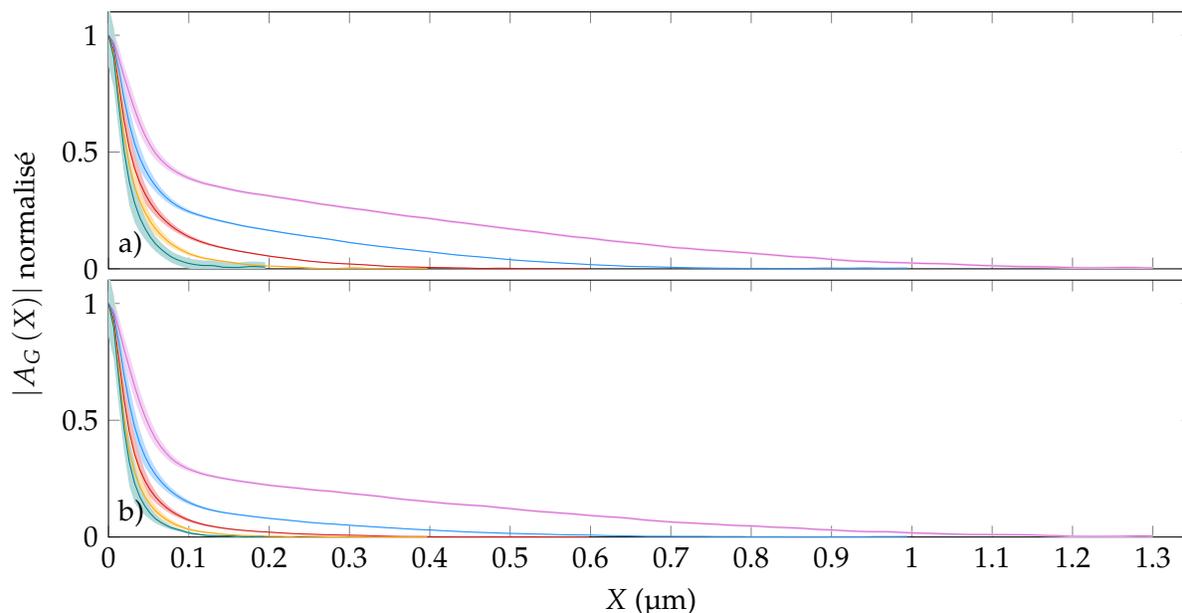


FIGURE 5.11 – Amplitudes normalisées des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction pour les couches de LSCO (a) et PCCO (b).

Les pics d'ordre 2, pour les deux couches, sont également affectés par un autre effet de crochet de nature différente. En effet, le bruit de fond pour ces pics de diffraction est plus important comme cela est visible sur la figure 5.4. Ce bruit agit comme une constante additive au spectre et amplifie la fonction $A_G(Z)$ aux très petites valeurs de Z . La normalisation de ces courbes entraîne donc une sous-évaluation sur le reste du domaine. Cela est visible, mais subtil, aux figures 5.13a et b. Il semble impossible de corriger cet effet. Ces deux courbes ne seront donc pas utilisées pour la reconstruction de la fonction $A(G, Z)$.

5.5.5 Correction pour la résolution de l'appareil

On veut corriger ces fonctions en enlevant la contribution de la résolution de l'appareil de mesure. On a vu à la section 4.4.1 que la mesure de l'appareil introduit un élargissement des spectres mesurés. Pour se faire, on doit déconvoluer le signal mesuré du spectre de la mesure. On utilise les pics de diffraction associés au substrat pour évaluer l'élargissement de la mesure. On suppose que la largeur de ceux-ci est pratiquement uniquement due à la résolution de l'appareil.

La figure 5.12 permet de suivre les écarts types obtenus via des lissages gaussiens des pics de diffraction du substrat, d'ordre 001 à 003, pour les mesures en $\theta - 2\theta$ (•) et en balancement (•) en fonction du vecteur d'onde k_z . Ces points devraient respectivement suivre les relations 4.9 et 4.10. Les lignes pointillées suivent la forme de ces expressions. Par ailleurs, celles-ci dépendent du même facteur $\Delta\theta + \Delta\theta'$ qui représente la somme des largeurs, en angle, de la source et du détecteur. On obtient respectivement pour ces deux courbes 0.23(1) et 0.30(1) mrad. Bien que ces valeurs soient du même ordre de grandeur, elles ne sont pas égales. L'utilisation d'une gaussienne

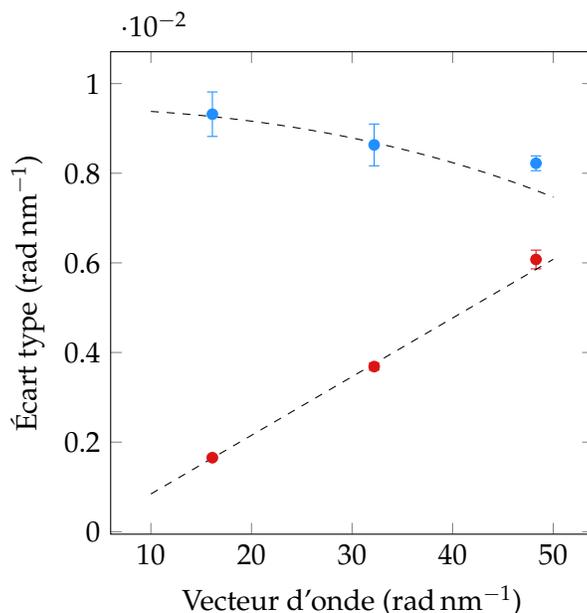


FIGURE 5.12 – Largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction associés au substrat de SrTiO_3 pour les mesures en $\theta - 2\theta$ (●) et en balancement (●). Les lignes - - - sont les ajustements de courbes de notre modèle théorique qui permettent d’interpoler l’élargissement en fonction du vecteur d’onde k_z .

pour représenter la forme des pics de diffraction n’est pas parfaitement adaptée, ce qui pourrait expliquer l’écart entre celles-ci.

Il est alors possible d’estimer la grandeur de l’élargissement dû à l’appareil pour chacun des pics de diffraction des deux couches. On calcule d’abord les transformées de Fourier du spectre de l’appareil de mesure pour les deux types de mesures ainsi que pour chaque pic de diffraction des deux couches. Celles-ci sont toutes représentées en lignes pointillées sur la figure 5.13. On corrige l’élargissement en appliquant l’équation 3.95, c’est-à-dire en divisant les fonctions $|A_G|$ par le spectre associé de l’appareil de mesure. Les courbes $|A_G|$ ainsi corrigées sont également représentées sur cette figure.

Il est important de remarquer que toutes les fonctions $A_G(Z)$ et les fonctions $A_G(X)$ tendent plus rapidement vers 0 que les spectres de l’appareil de mesure associés. Ainsi, ces fonctions ne sont pas limitées et aucune information n’est perdue aux grandes valeurs de Z et X .

5.6 Procédure d’extrapolation

La section 3.7.8 montre qu’il est possible de reconstruire la dépendance en G de la fonction $A(G, Z)$ à partir des fonctions individuelles $A_G(Z)$, car celles-ci sont toutes égales en $Z = 0$, et ce, malgré les erreurs introduites par l’effet de crochet (voir la section 3.10.2).¹

On peut donc effectuer la séparation des effets de taille et des déformations décrite à la sec-

1. Cette approche est cependant inapplicable sur les fonctions $A_G(X)$ pour des raisons décrites à la section 3.7.9.

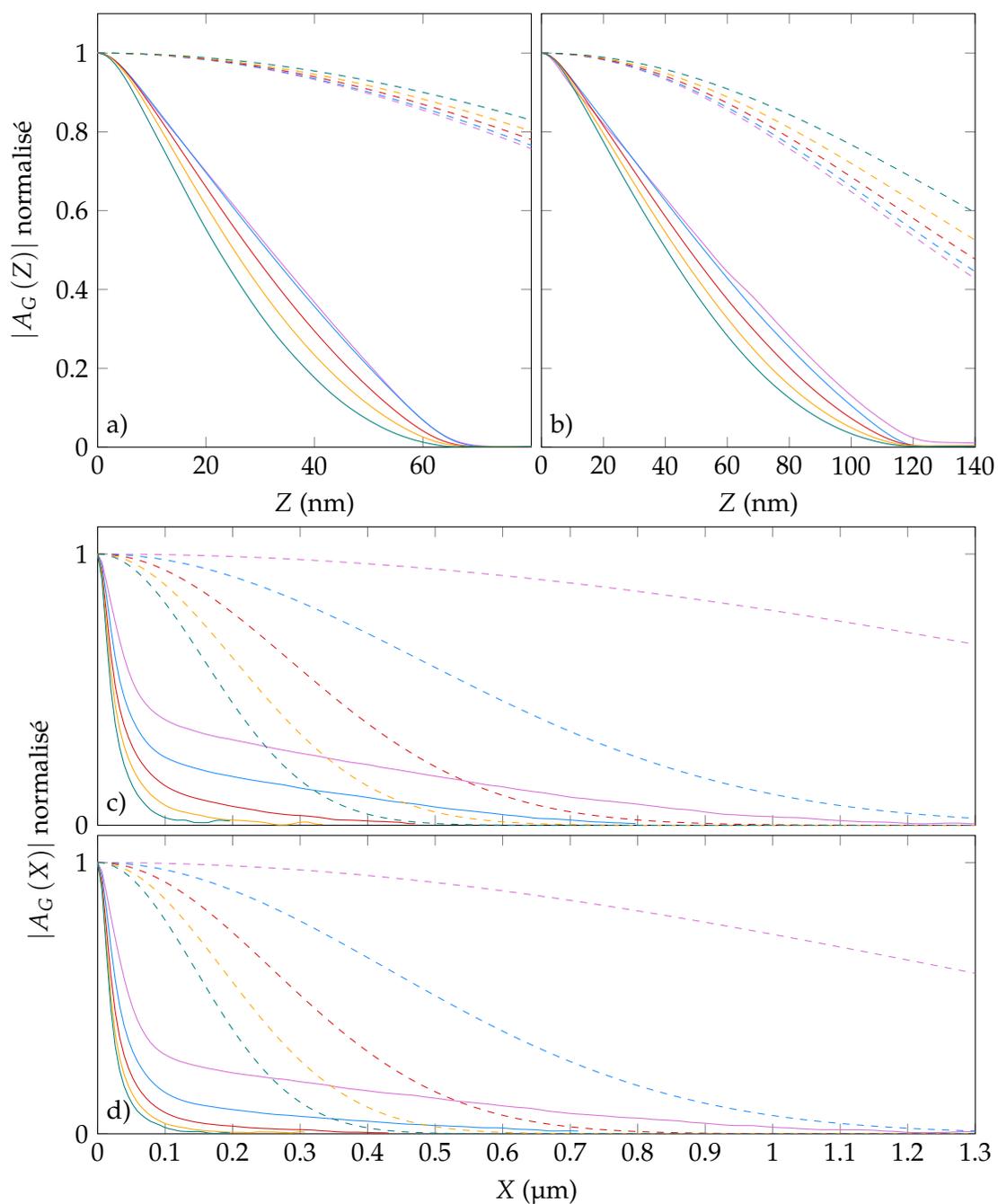


FIGURE 5.13 – Amplitudes corrigées pour l’élargissement dû à l’appareil de mesure des transformées de Fourier des enveloppes des pics de diffraction en $\theta - 2\theta$ (a, b) et en balancement (c, d) pour une bicouche. (a, c) LSCO et (b, d) PCCO pour les ordres 2 à 10 (— 2, — 4, — 6, — 8, — 10). Les courbes en --- représentent les estimations des contributions de l’élargissement dues à l’appareil.

tion 3.7.11. Cette section a pour objectif de résumer la procédure d'extrapolation qui nous permettra de mettre en évidence la fonction caractéristique des tailles $A^T(Z)$ qui sera étudiée à la section 5.7, ainsi que les trois premiers moments du champ de déformation qui seront traités à la section 5.8.

Réécrivons d'abord les équations 3.83 et 3.86 qui expriment le logarithme du module de la fonction $A(G, Z)$ ainsi que la phase réduite de cette fonction comme des approximations linéaires en fonction de G^2 .

$$\ln \left| \frac{A(G, Z)}{\alpha} \right| \approx -\ln \alpha + p_0(Z) + p_2(Z) G^2 \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{GZ} \arg \left[\frac{A(G, Z)}{\alpha} \right] \approx p_1(Z) + p_3(Z) G^2 \quad (5.2)$$

Le facteur α illustre simplement le fait qu'on effectue l'extrapolation sur des données normalisées. Il affecte uniquement la première équation.

Les paramètres p_0 à p_3 sont respectivement liés à la fonction caractéristique des tailles et aux trois premiers moments de la distribution du champ de déformation. Les expressions qui mettent ces termes en relations font également intervenir des termes supplémentaires (Δp) qui proviennent des erreurs de normalisation, dans le cas des termes pairs, et des erreurs d'alignement, dans le cas des termes impairs (voir l'annexe A.4).

$$p_0(Z) = \ln [A^T(Z)] + \Delta p_0 + \ln \alpha \quad p_2(Z) = -\frac{Z^2}{2} \sigma_{\bar{\epsilon}_z}^2(Z) + \Delta p_2 \quad (5.3)$$

$$p_1(Z) = \langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle + \Delta p_1 \quad p_3(Z) = -\frac{Z^2}{6} \gamma_{\bar{\epsilon}_z}^3(Z) + \Delta p_3 \quad (5.4)$$

Le terme Δp_0 peut être absorbé dans le facteur de normalisation α sans conséquence. On pourra identifier le vrai facteur de normalisation devant $A^T(Z)$ une fois qu'on aura obtenu l'épaisseur moyenne de la couche. Les autres termes correctifs devront quant à eux être pris en compte lors de l'analyse des différents moments.

5.6.1 Extrapolation de $\ln |A(G, Z)|$

L'opération d'extrapolation de $\ln |A(G, Z)|$ est effectuée à l'aide de l'équation 5.1 sur les données des pics d'ordre 4 à 10 pour les couches de LSCO et de PCCO. Nous avons exclus les données provenant des pics de diffraction d'ordre 2 à cause du problème de normalisation décrit à la section 5.5.4, mais également pour éviter d'introduire l'anomalie visible à 60 nm dans le cas du PCCO. Les figures 5.14a et d montrent la dépendance de $|A(G, Z)|$ en fonction de l^2 où l est l'ordre du pic de diffraction qui est proportionnelle à G .

Pour chaque valeur de Z , on effectue une régression linéaire à l'aide de la méthode détaillée à l'annexe A.3. Les courbes en - - - représentent ces régressions linéaires. On extrait ainsi les valeurs des ordonnées à l'origine $p_0(Z)$ et des pentes $p_2(Z)$ ainsi que leurs incertitudes. Les résultats obtenus pour la couche de LSCO sont représentés aux figures 5.14b et c, ceux pour la couche de

PCCO, aux figures 5.14e et f.

On pourra utiliser les courbes $p_0(Z)$ à la section 5.7 pour obtenir les fonctions caractéristiques des tailles $A^T(Z)$, alors que $p_2(Z)$ nous servira à calculer la variance du champ de déformation $\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}(Z)$.

5.6.2 Extrapolation $\arg[A(G, Z)]$

L'opération d'extrapolation peut également être effectuée sur la phase réduite de $A(G, Z)$ à l'aide de l'équation 5.2. Avant de procéder, il est important de noter que la phase de $A(G, Z)$ est directement liée à l'asymétrie des pics de diffraction. L'asymétrie introduite par les déformations reste néanmoins très subtile et peut facilement être brouillée par d'autres facteurs. En particulier, la proximité, dans le spectre de diffraction, d'un second pic provenant d'une autre couche, peut provoquer une asymétrie supplémentaire difficile à séparer de celle due aux déformations.

Un coup d'oeil au spectre large de la bicouche (figure 5.4) nous indique que seuls les pics d'ordre 6 et 8 pour la couche de LSCO, et ceux d'ordre 8 et 10 pour PCCO ne sont pas influencés par des pics voisins. On utilise donc uniquement ces deux paires de pics pour effectuer l'extrapolation de la phase réduite de $A(G, Z)$.

Il est alors intéressant de regarder l'apparence des phases réduites pour ces deux paires de pics aux figures 5.9 et 5.10 respectivement. On constate que les formes des phases réduites pour ceux-ci sont extrêmement similaires pour chacune des couches. La dépendance en G^2 étant très faible, les formes obtenues $p_1(Z)$ seront très similaires à ces courbes et les valeurs de $p_3(Z)$ et $\gamma_{\tilde{\epsilon}_z}^3(Z)$ seront relativement très faibles. Au final, on utilisera uniquement les résultats de $p_1(Z)$ pour obtenir le premier moment du champ de déformation $\langle \tilde{\epsilon}_z(Z) \rangle$.

5.7 Taille et homogénéité

L'analyse de taille peut être effectuée à la fois sur la mesure en $\theta - 2\theta$ et la mesure en balancement. La première nous informera sur l'épaisseur des couches minces et leurs uniformités. La seconde, sur les dimensions latérales typiques des monocristaux cohérents qui forment la couche mince, mais également sur leur distribution d'orientations.

5.7.1 Distributions d'épaisseurs

Grâce aux résultats de l'extrapolation de la section 5.6.1, on peut reconstruire la fonction caractéristique des tailles à partir du paramètre $p_0(Z)$:

$$A^T(Z) = \alpha e^{-\Delta p_0} e^{p_0(Z)}. \quad (5.5)$$

Le facteur de normalisation ($\alpha e^{-\Delta p_0}$) reste néanmoins inconnu, mais nous pourrions éventuellement le déduire.

Pour un échantillon parfaitement homogène et comportant une taille unique L , la fonction $A^T(Z)$ est une ligne descendante parfaitement droite qui s'annule à $Z = L$ ce qui forme un tri-

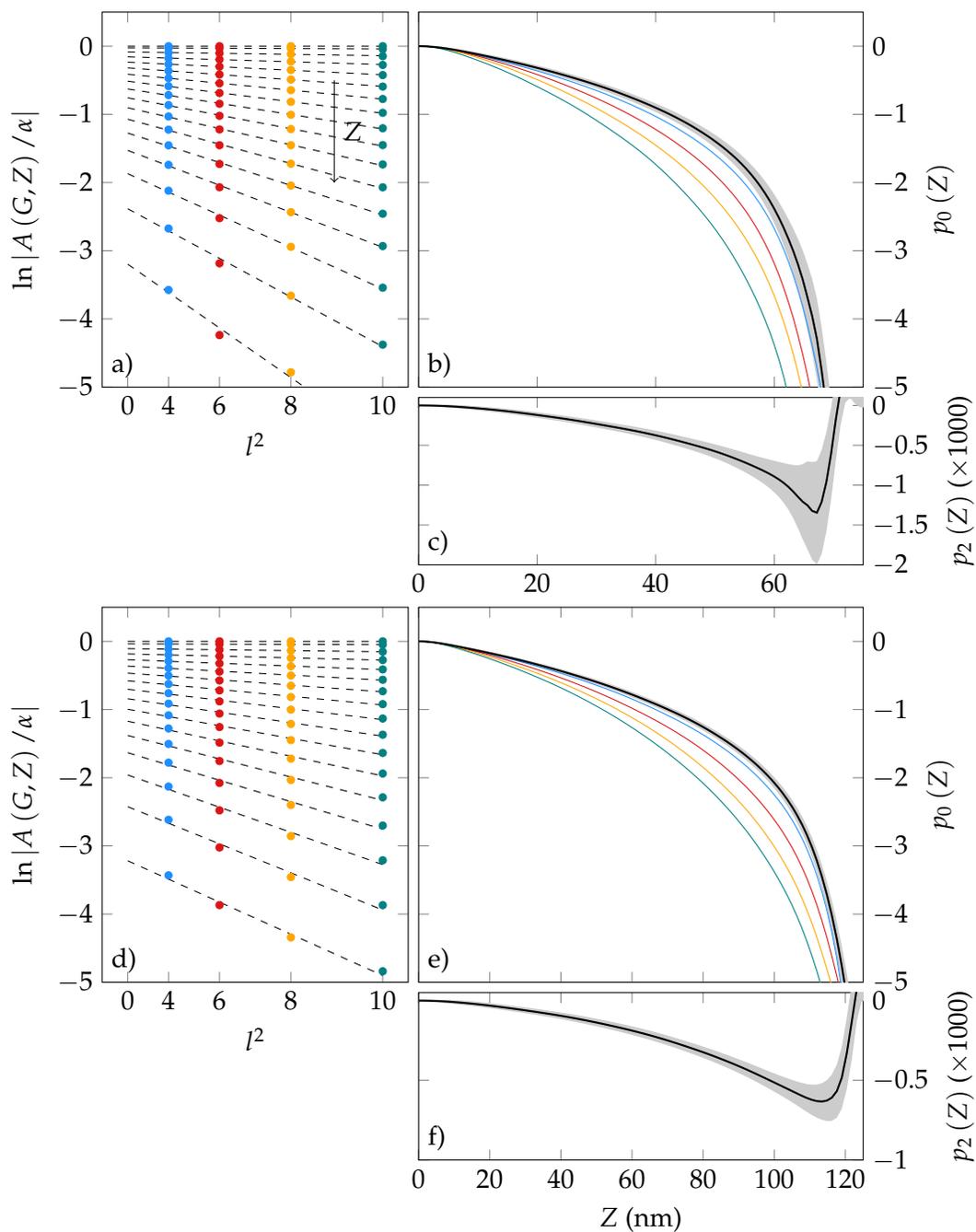


FIGURE 5.14 – Extrapolation du module de $A(G, Z)$ pour les couches de LSCO (a) et de PCCO (d) d’une bicouche. Une extrapolation linéaire (---) de $\ln |A(G, Z)|$ est effectuée pour chaque valeur de Z . Seules certaines valeurs de Z sont illustrées pour ne pas encombrer la figure. (b et e) La forme du paramètre $e^{p_0(Z)}$ (proportionnel à $A^T(Z)$) pour chacune des couches est représentée en —. Les fonctions $A_G(Z)$ sont également illustrées sur ces figures pour apprécier l’évolution avec G (ordres de diffraction — 4, — 6, — 8, — 10).

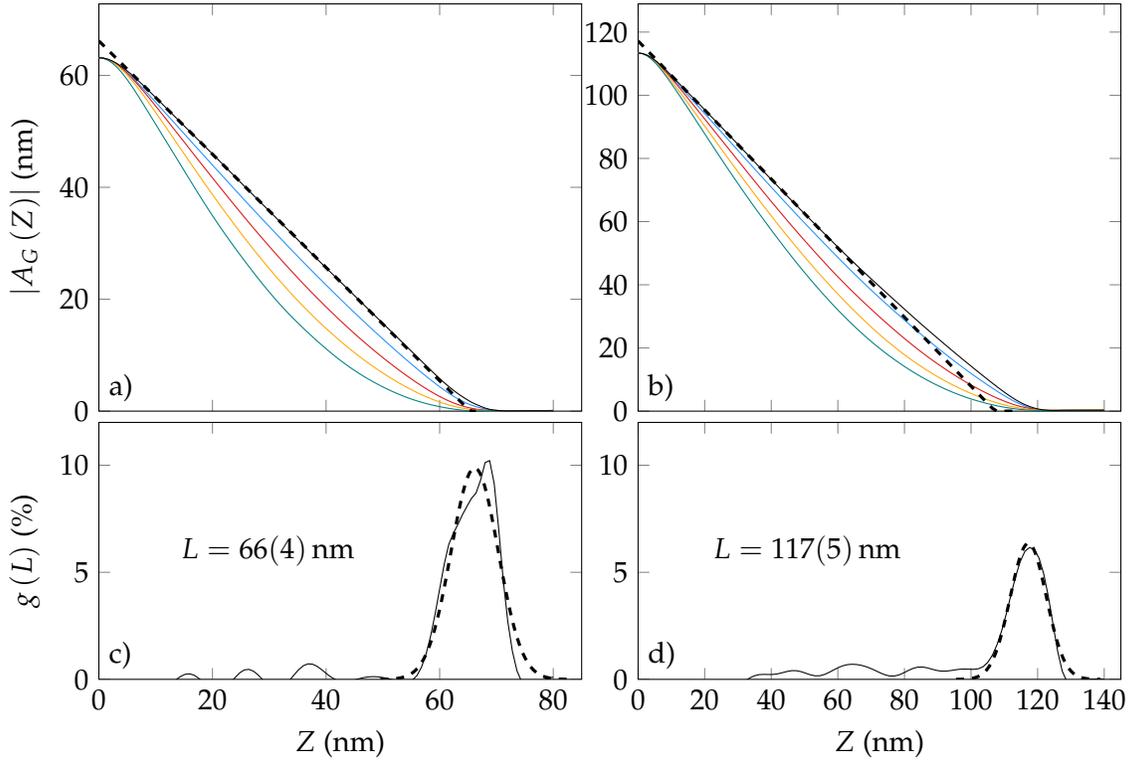


FIGURE 5.15 – Estimation des distributions d'épaisseurs pour une bicouche de PCCO/LSCO. (b et d) La dérivée seconde de A^T est calculée (—) et un ajustement par une fonction normale (- - -) est effectuée. Celui-ci permet d'estimer les valeurs moyennes et les écarts-types des distributions d'épaisseurs pour chacune des couches. (a et c) La partie droite de la fonction $A^T(z)$ (- - -) permet d'estimer la grandeur du facteur de normalisation α . Toutes les courbes de cette figure ont été renormalisées afin d'éliminer la contribution de ce facteur. Les fonctions $A_G(z)$ sont également représentées dans leur forme absolue (ordres de diffraction — 4, — 6, — 8, — 10).

angle (section 3.5.5). L'introduction d'inhomogénéités transforme un monocristal unique en une mosaïque de monocristaux ayant une distribution de tailles différentes. Chacun de ces monocristaux contribue au signal mesuré par la diffraction des rayons X et la somme de ceux-ci introduit une courbure dans la fonction $A^T(Z)$ autour de $Z = L$. L'équation 3.33 nous indique que la dérivée seconde de la fonction $A^T(Z)$ nous donne directement la distribution de tailles présente dans l'échantillon.

On illustre les dérivées secondes des fonctions $A^T(Z)$ pour les couches de LSCO et PCCO en traits pleins aux figures 5.15b et d. Ces dérivées sont piquées à des valeurs précises de Z et définissent les distributions de tailles $g(L)$ pour chacune des couches. Les courbes en pointillés sont des ajustements de fonctions normales. Les paramètres de ces fonctions permettent d'estimer l'épaisseur moyenne \bar{L} des couches de LSCO et PCCO. On obtient respectivement 66(4) nm et 118(5) nm où les incertitudes décrivent les largeurs des distributions.

L'équation 3.32 indique que le prolongement de la partie droite de $A^T(Z)$ devrait croiser les deux axes à \bar{L} . Le croisement avec l'abscisse permet d'estimer à nouveau l'épaisseur moyenne des

couches minces. De cette manière, on obtient des valeurs de 66 nm et 104 nm. La différence entre les valeurs obtenues via la dérivée seconde et la projection sur l'abscisse pour la couche PCCO vient de la présence d'une petite quantité, mais non négligeable, de cristallites ayant des dimensions intermédiaires. En effet, pour cette couche, on observe que la courbe $A^T(Z)$ dévie légèrement d'une droite et que sa dérivée seconde est non nulle à partir de $Z = 40$ nm. L'ajustement par une distribution normale ignore ces cristallites de dimensions inférieures et la valeur moyenne obtenue est donc supérieure.

Comme ces opérations sont effectuées sur les courbes normalisées de $A^T(Z)$, les prolongements croisent l'ordonnée légèrement au-dessus de 1, alors que sans normalisation ces croisements devraient avoir lieu à l'épaisseur moyenne de la couche. Cela nous permet alors d'estimer la grandeur des facteurs de normalisation $\alpha e^{-\Delta p_0}$ pour chacune des couches et de calculer les versions absolues de $A(G, Z)$, $A^T(Z)$ et $g(L)$.

Notons finalement que les formes des distributions de tailles sont une démonstration de la très haute qualité cristalline des deux couches qui composent les échantillons mesurés. D'abord, celles-ci sont pratiquement nulles sur un large domaine en Z . Cela révèle que les structures des deux couches sont majoritairement cohérentes sur toutes leurs épaisseurs. De plus, les distributions de tailles sont relativement étroites. Les dimensions \bar{L} trouvées correspondent donc directement aux épaisseurs des deux couches. Les largeurs des distributions caractérisent quant à elles leurs rugosités.

5.7.2 Grandeurs caractéristiques dans le plan et distribution d'orientations

Étudions maintenant les dimensions caractéristiques dans le plan des cristallites grâce aux transformées de Fourier des spectres obtenus par la mesure en balancement (figures 5.13c et d). Comme il n'est pas possible de reconstruire la fonction $A(G, X)$, nous devons effectuer notre analyse sur chacune de ces courbes indépendamment des autres.

Nous avons déjà statué que le régime pour $X < 100$ nm est fortement influencé par les déformations du réseau cristallin. L'influence des déformations sur la seconde partie des courbes se résume à un simple facteur multiplicatif dépendant de G , mais indépendant de X . Notons-le m_G . Nous pouvons donc effectuer l'analyse de taille sur cette partie.

La forme de $A_G(X)$ est donnée par le produit des fonctions caractéristiques des tailles et des orientations (voir équation 3.35). On utilise une simple fonction triangle pour la fonction caractéristique de tailles, car on s'attend à ce que la distribution d'orientations A^O soit plus étroite que A^T . Dans ce cas, la fonction triangle est une très bonne approximation. On obtient ainsi la fonction suivante,

$$A_G(X) = m_G A^T(X) A^O(G, X) = m_G \Lambda_L(X) e^{-\frac{1}{2}(XG\sigma_a)^2}. \quad (5.6)$$

La dépendance de la valeur de X pour laquelle les fonctions $A_G(X)$ s'annulent en fonction de G , indique que c'est la distribution d'orientations qui est la plus limitante. Les données pour les pics de diffraction d'ordre 2 sont donc les plus susceptibles de nous informer sur la longueur caractéristique moyenne L_x . On effectue donc, en premier lieu, un ajustement de l'équation 5.6 sur les portions $X > 200$ nm des courbes $A_G(X)$ des pics d'ordre 2 pour chacune des couches. Ces

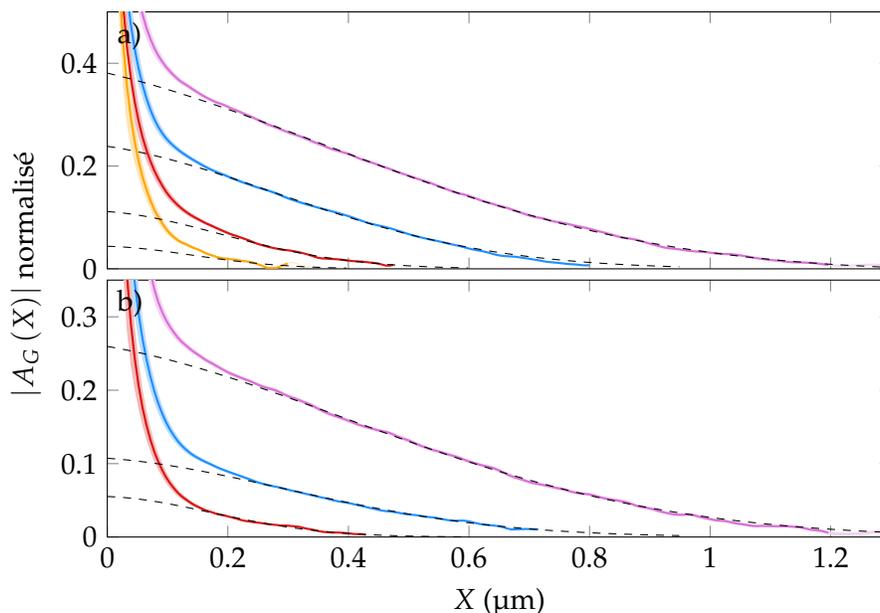


FIGURE 5.16 – Estimation des tailles caractéristiques dans le plan et des distributions d’orientations pour les couche de a) LSCO et de b) PCCO à partir des différents ordres de diffraction (— 2, — 4, — 6, — 8).

Ordre	LSCO	PCCO
	σ_α (mrad)	
2	0.160(2)	0.16(2)
4	0.130(1)	0.129(1)
6	0.163(2)	0.166(2)
8	0.16(4)	

TABLE 5.1 – Estimation de la largeur de la distribution d’orientations à partir de différents pics de diffraction des couches de LSCO et PCCO

ajustements sont illustrés à la figure 5.16 sur les courbes —.

Cela nous permet d’estimer les grandeurs caractéristiques dans le plan des cristallites à $1.4(1) \mu\text{m}$ pour LSCO et à $1.7(5) \mu\text{m}$ pour PCCO. Étant donné que ces courbes sont principalement limitées par la distribution d’orientations, l’estimation de ces longueurs n’est pas très fiable. Cela permet néanmoins d’établir une valeur minimale pour L_x . En effet, si L_x était plus petit les fonctions $A_G(X)$ devraient s’annuler au maximum à cette valeur.

Une fois les valeurs de L_x estimées à partir des courbes d’ordre 2, on peut utiliser les autres pics de diffraction pour estimer les écarts types des distributions d’orientations pour chacune des couches. Pour ce faire on utilise à nouveau l’équation 5.6 sur les pics d’ordre 2 à 8 de la couche de LSCO et ceux d’ordre 2 à 6 de la couche de PCCO, les autres pics étant trop limités par la distribution d’orientations. On fixe cette fois la valeur de L_x . Les ajustements ainsi obtenus sont également illustrés à la figure 5.16.

Les valeurs obtenues pour les largeurs des distributions d'orientations sont présentées au tableau 5.1. On remarque d'abord que ces valeurs semblent toutes en accords entre elles (sauf pour les pics d'ordre 4) et permettent d'estimer cet écart type à 0.16(1) mrad. Ces valeurs sont significativement plus petites que l'élargissement dû à la résolution de l'appareil (0.30(1) mrad, voir section 5.5.5). En effet, on remarque sur les figures 5.13c et d que la résolution de l'appareil n'est pas le facteur le plus limitant pour tous les ordres de diffraction.

On constate que les valeurs σ_α obtenues pour les pics d'ordre 4 pour les couches de LSCO et PCCO sont toutes deux différentes et égalent à environ 0.130(1) mrad. Ce phénomène pourrait être la signature d'un ordre à longue portée dans la direction \hat{z} dans le champ de déformation ou directement dans la fonction de densité électronique. Si cela était le cas, on s'attendrait à ce que les pics d'ordre 8 se comportent comme ceux d'ordre 4. Il n'est malheureusement pas possible, pour l'instant, de conclure à ce propos à partir de nos données.

5.8 Étude des dislocations d'interface via le champ de déformations

Nous avons vu à la section 3.9 qu'une interface continue entre deux matériaux ayant des paramètres de maille différents engendre dans ceux-ci un champ de contraintes et de déformations pour permettre de compenser le désaccord de maille. Ces déformations entraînent un coût en énergie élastique qui peut être minimisé en introduisant des dislocations à l'interface qui permettent de relâcher les contraintes. Idéalement, ces dislocations devraient apparaître de manière périodique avec une période dictée par les paramètres de maille des deux matériaux. Ces dislocations permettent au champ de contrainte de décroître et aux paramètres de maille de retrouver exponentiellement leurs valeurs à l'équilibre loin de l'interface.

Notons qu'il est également possible de relâcher les contraintes loin de l'interface même si la distance entre chaque paire de dislocations fluctue légèrement autour de la valeur attendue en autant que la distance moyenne entre celle-ci reste la même.

Ces dislocations quasi périodiques sont effectivement visibles sur les images TEM de l'interface entre le LSCO et le PCCO sur la figure 5.3b et à plus grande échelle à la figure 5.17. Les paramètres de maille dans le plan a typiques pour ces matériaux sont respectivement de 3.779 et 3.945 Å. L'équation 3.88 nous permet donc d'estimer que la distance typique entre ces dislocations devrait être d'environ 9 nm. C'est effectivement ce qui est observé sur les images TEM.

Ce scénario basé sur les dislocations nous a permis, à la section 3.9, d'obtenir une forme particulière pour le champ de déformation qui devrait affecter la mesure de la diffraction des rayons X d'une manière bien précise. Il existe évidemment d'autres causes au champ de déformation comme la présence de dopants, de lacunes d'oxygène ou de dislocations situées dans le volume des couches minces. L'objectif de cette section sera donc de vérifier si les dislocations d'interface observées sur les images TEM permettent d'expliquer les résultats expérimentaux des mesures de diffraction et si elles jouent un rôle majoritaire.

Nous débuterons notre analyse à l'aide des deux premiers moments du champ de déformation $\bar{\epsilon}_z(Z)$ obtenu à partir des mesures $\theta - 2\theta$. Nous décrirons, d'abord qualitativement, le premier moment qui nous informera sur les tendances générales des déformations. On tentera ensuite de quantifier notre analyse en appliquant directement les formes théoriques des moments du champ

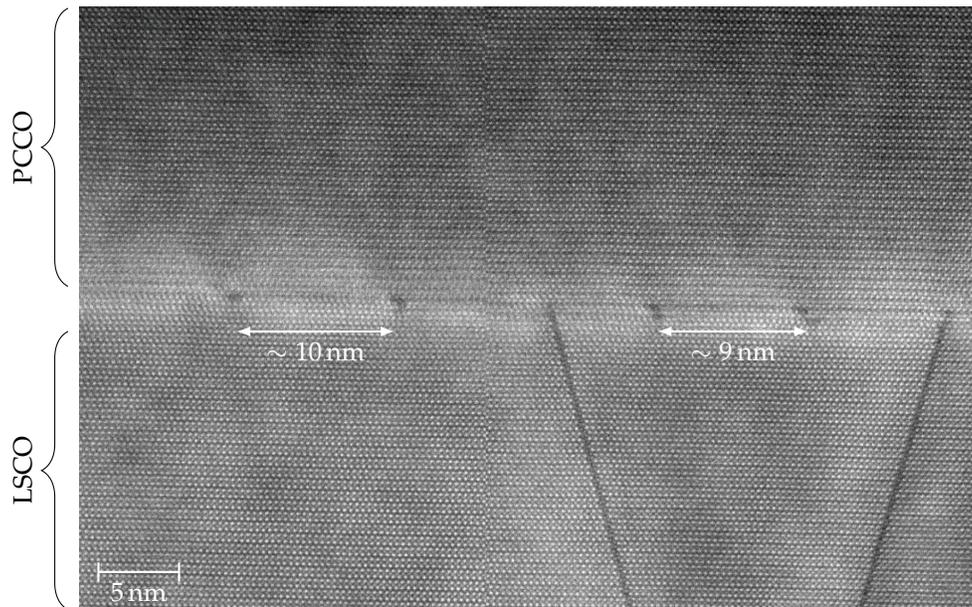


FIGURE 5.17 – Images TEM en coupe des dislocations d’interface entre le LSCO et le PCCO. Image gracieusement fournie par Guo-zhen Zhu, Université McMaster.

de déformation aux données expérimentales.

Nous concluons cette section en montrant qu’il est également possible d’obtenir quelques détails supplémentaires à propos du champ de déformation à partir des mesures en balancement. En particulier, nous verrons que les résultats de ces mesures semblent cohérents avec la présence de dislocations d’interface distribuées de manière quasi périodique.

5.8.1 Analyse des moments de $\bar{\epsilon}_z(Z)$

Nous avons obtenu, aux sections 5.6.1 et 5.6.2, la dépendance en Z des paramètres $p_1(Z)$ et $p_2(Z)$. Ces deux quantités sont directement liées aux deux premiers moments du champ de déformation (voir équations 3.84 et 3.87). Néanmoins, comme on ignore encore les valeurs de Δp_1 et de Δp_2 on préfère analyser directement $p_1(Z)$ et $p_2(Z)$. Ces courbes sont représentées à la figure 5.18 pour les couches de LSCO et de PCCO.

Description qualitative

Le paramètre $p_1(Z)$, qui est égal au premier moment via une constante additive près, prend la forme d’une coupole de courbure négative pour la couche de LSCO et de courbure positive pour la couche de PCCO. De plus, celui-ci est relativement symétrique par rapport à $L_z/2$ pour les deux couches. Cela semble, à première vue, compatible avec la forme prédite par le modèle de déformations élaboré à la section 3.9 (équation 3.91).

Le signe de la courbure de $\langle \bar{\epsilon}_z(Z) \rangle$ donne directement le signe de la somme $\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle$. Dans

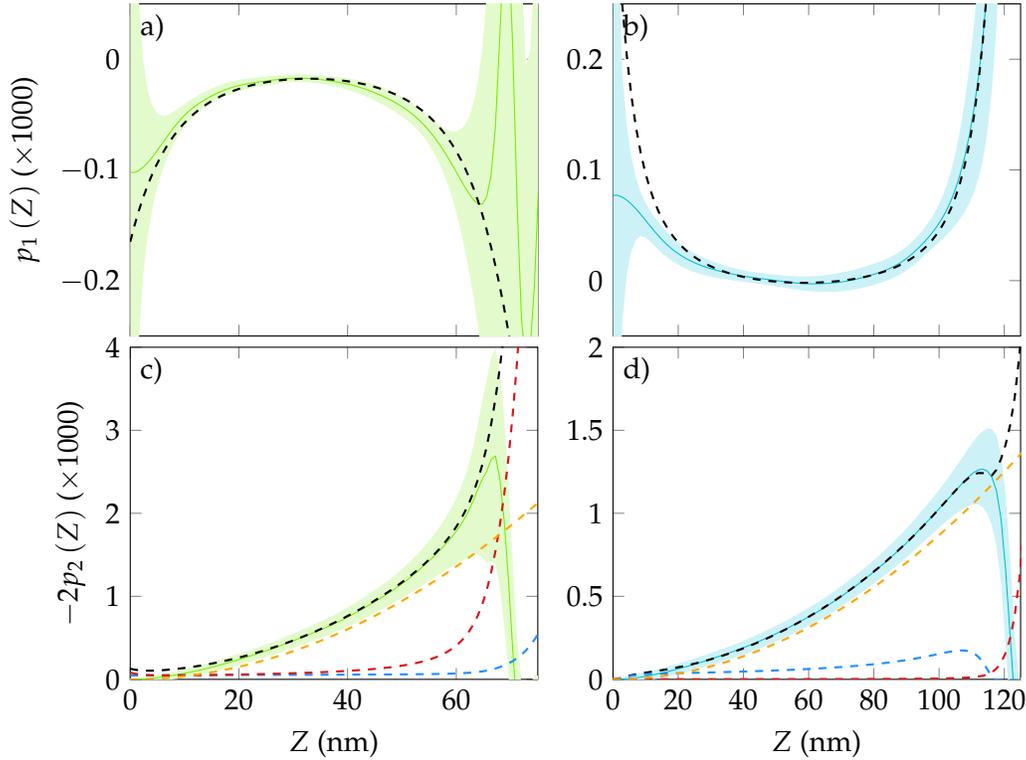


FIGURE 5.18 – Premier et second moments du champ de déformations pour les couches de LSCO (a et c) et PCCO (b et d). Le second moment est présenté sous la forme $Z^2\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) - \Delta p_2$. Les régions pleines représentent les intervalles de confiance sur la valeur expérimentale des moments. Les courbes - - - sont les résultats des ajustements à partir du modèle de dislocations d'interface. Les courbes - - -, - - - et - - - représentent respectivement les contributions partielles des termes en $\langle f^I \rangle$, $\sigma_{f_1}^2$ et $\sigma_{\text{aléa}}^2$.

le cas du LSCO, cela représente la somme des déformations moyennes aux interfaces avec STO et PCCO, alors que dans le cas du PCCO, cela représente la déformation moyenne à l'interface avec le LSCO.

On constate donc que les deux couches subissent des contraintes opposées. Le LSCO subit une déformation globalement négative qui résulte en une compression de son paramètre de maille hors plan c (équation 3.43). C'est ce à quoi on s'attend étant donné que son paramètre de maille dans le plan a est plus court que celui de STO et de PCCO. En opposition, le PCCO subit une déformation positive, c'est-à-dire que son paramètre de maille c est étiré, ce qui est, à nouveau, compatible avec une contrainte en compression dans le plan appliquée par la couche de LSCO.

Il n'est pas possible de décrire qualitativement et de manière satisfaisante la forme de $p_2(Z)$ à ce stade de l'analyse.

	Paramètre	LSCO	PCCO
$p_1(Z)$	L (nm)	66	117
	λ (nm)	4(1)	3.2(2)
	$\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle$	$-3(1) \times 10^{-3}$	$1.5(2) \times 10^{-2}$
	$C + \Delta p_1$	$3.5(8) \times 10^{-5}$	$-5.0(2) \times 10^{-5}$
$p_2(Z)$	$\langle f_1^I \rangle$	$-5(4) \times 10^{-4}$	$1.5(2) \times 10^{-2}$
	$\langle f_2^I \rangle$	$-2.6(9) \times 10^{-3}$	
	$\sigma_{f_1}^2 + \sigma_{f_2}^2$	$7(2) \times 10^{-5}$	$6(5) \times 10^{-6}$
	$\sigma_{\text{aléa}}^2$	$3.8(1) \times 10^{-7}$	$8.6(1) \times 10^{-8}$
	$2\lambda^2 e^{-L/\lambda} \text{Cov}[f_1^I, f_2^I] + \Delta p_2$	$-2.3(5) \times 10^{-6}$	$1.7(4) \times 10^{-7}$

TABLE 5.2 – Résultats des ajustements de courbes pour les champs de déformation.

Description quantitative

Pour décrire de manière quantitative le champ de déformation, on procède à des ajustements des formes théoriques de $p_1(Z)$ et de $p_2(Z)$ en se basant sur le modèle du champ de déformation causé par des dislocations d'interface élaboré à la section 3.9. Ces ajustements font intervenir, en particulier, la longueur caractéristique λ sur laquelle les contraintes sont relâchées et les différents moments statistiques des champs de déformations aux interfaces.

Étapes des ajustements de courbe Pour chacune des couches, la forme de $p_1(Z)$ devrait pouvoir être décrite par l'équation explicite suivante,

$$p_1(Z) = (\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle) e^{-L/2\lambda} \text{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \text{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) + C + \Delta p_1.$$

Pour appliquer cette forme, on fixe L à l'épaisseur moyenne de la couche obtenue à la section 5.7.1 et on trouve les valeurs des autres paramètres qui reproduisent le mieux les courbes expérimentales. En particulier, il n'est pas possible de séparer les contributions des deux interfaces (dans le cas du LSCO) qui apparaissent comme un seul paramètre tout comme les constantes additives C et Δp_1 . Les valeurs obtenues sont retranscrites au tableau 5.2 et les courbes résultantes sont reproduites aux figures 5.18a et b en ---. Nous reviendrons sur l'analyse de ces valeurs à la fin de cette section.

On procède ensuite à l'ajustement de $-2p_2(Z)$ qui est égale à $Z^2 \sigma_{\bar{\epsilon}_z(Z)}$ et une constante additive

près. Les paramètres déjà obtenus à partir de $p_1(Z)$ sont ici fixés.

$$\begin{aligned}
-2p_2(Z) = & 2\lambda^2 \left(\sigma_{f_1^I}^2 + \sigma_{f_2^I}^2 \right) e^{-L/\lambda} \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\
& + Z^2 \left(\langle f_1^{I2} \rangle + \langle f_2^{I2} \rangle \right) e^{-L/\lambda} \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\
& - Z^2 \left(\langle f_1^I \rangle + \langle f_2^I \rangle \right)^2 e^{-L/\lambda} \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
& + 2Z^2 \langle f_1^I \rangle \langle f_2^I \rangle e^{-L/\lambda} \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) - 4\lambda^2 e^{-L/\lambda} \operatorname{Cov} [f_1^I, f_2^I] - 2\Delta p_2 + Z^2 \sigma_{\text{aléa}}^2
\end{aligned}$$

En théorie, il est possible, avec cette étape de séparer les contributions des déformations moyennes aux deux interfaces pour les couches minces contraintes des deux côtés, d'obtenir la somme des variances des profils des déformations ainsi que celles des déformations aléatoires. De manière similaire à Δp_2 , la covariance des profils de déformations apparaît comme une constante additive. Il est alors impossible de les distinguer. Les paramètres pertinents de cette deuxième étape sont également présentés au tableau 5.2.

Les courbes issues du modèle théorique sont représentées en ligne pointillée - - - aux figures 5.18c et d. On illustre également sur ces figures les contributions partielles des termes allant comme les premiers moments des profils ($\langle f^I \rangle$, - - -), les seconds moments ($\sigma_{f_i^I}^2$, - - -) ainsi que la contribution des déformations aléatoires ($\sigma_{\text{aléa}}^2$, - - -).

On constate que les déformations aléatoires, qui sont indépendantes de Z , permettent d'expliquer la majorité de $\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z)$. Néanmoins, la contribution du champ de contrainte permet de reproduire les détails dans la courbe de $p_2(Z)$ en particulier autour de $Z = L$, et ce, dans les deux couches.

5.8.2 Discussion sur les valeurs des paramètres

La longueur caractéristique sur laquelle les déformations d'interface sont relâchées est de l'ordre de 4 à 5 nm dans le LSCO et d'environ 1 nm plus court dans PCCO. Si ces résultats sont valables, cela implique que les couches minces sont contraintes sur des épaisseurs très courtes de l'ordre de 3 à 4 cellules unités et donc que la majorité de leurs volumes ne sont pas déformés par les contraintes.

Les signes des déformations moyennes aux interfaces correspondent à ceux décrits lors de l'analyse qualitative : le paramètre c de LSCO est globalement étiré alors que celui du PCCO est comprimé. On remarque cependant que, selon le modèle, le PCCO subit des déformations de l'ordre de 1 %, ce qui est presque un ordre de grandeur plus important que ce que l'on trouve dans le LSCO. En combinant cela avec les valeurs de λ , il semble que les constantes élastiques du PCCO favorisent une forte déformation relaxée plus rapidement.

L'ajustement de la forme théorique de $p_2(Z)$ aux données expérimentales, pour la couche de LSCO, ne permet finalement pas de bien distinguer les contributions des deux interfaces, car les incertitudes sur les valeurs obtenues sont très grandes. Néanmoins, la tendance semble indiquer que les deux interfaces subissent le même genre de contraintes, ce à quoi on s'attendait.

La variance des déformations aléatoires est d'environ deux ordres de grandeur plus petite que celles des profils aux interfaces. Cela indique que les déformations dues aux contraintes entre les couches et le substrat dominant, en termes d'amplitude, toutes les formes de déformations dans les régions à proximité des interfaces.

On peut tenter de relier ces dernières observations à l'image TEM de la figure 5.17. Une étude attentive de celle-ci permet d'observer des zones de contraste plus faible entre les dislocations très proche de l'interface, en particulier du côté du PCCO. Un contraste élevé indique qu'il n'y a que très peu de variation dans la position des atomes situés dans cette colonne. Rappelons que les lignes de dislocations d'interface doivent apparaître suivant les axes cristallins en plan dans les deux directions, formant ainsi une grille dans le plan de l'interface. Ainsi, les colonnes directement au-dessus et sous les dislocations visibles sur l'image TEM sont généralement toutes déformées de la même manière, car elles sont toujours à proximité d'une dislocation : le contraste y est bon. Les colonnes situées entre les dislocations se trouvent dans la situation opposée ce qui explique le contraste plus faible dans ces régions. La région de contraste faible est beaucoup plus visible du côté du PCCO où elle s'étend sur une distance allant jusqu'à 5 cellules unités. Cela est du même ordre de grandeur que la longueur λ obtenue par les mesures de diffraction.

La plus faible variation du contraste visible du côté du LSCO est peut-être le résultat de la plus grande variance liée aux déformations aléatoires. En effet, on observe un contraste globalement plus faible de ce côté de l'interface. Cela, combiné à une déformation moyenne beaucoup plus faible, contribue à rendre les variations de contraste moins évidentes.

Il est finalement intéressant de considérer les valeurs de Δp_2 et de la covariance entre les profils de déformation. Par définition, le terme correctif Δp_2 doit être positif (équation 3.99). Comme la couche de PCCO possède un seul profil de déformation, la covariance est nulle. La valeur obtenue représente alors uniquement Δp_2 et est positive, comme attendu.

La valeur obtenue pour le LSCO est quant à elle négative, ce qui implique que la covariance entre les profils de déformation est elle-même négative. Cela semble donc indiquer que les deux profils de déformation aux faces supérieures et inférieures de la couche de LSCO ont tendance à désaligner leurs dislocations d'interface, de manière à ce que les déformations soient de signes opposés au même endroit sur les deux surfaces.

D'une manière générale, les incertitudes sur les valeurs des paramètres extraits sont relativement grandes. Il serait possible de diminuer ces incertitudes en procédant à un alignement très fin du diffractomètre. Cela permettrait de ne pas avoir recours à la normalisation des courbes $A_G(z)$ et éliminerait les décalages des phases réduites. Mentionnons finalement que l'utilisation d'une source de rayons X à plus courte longueur d'onde nous donnerait accès à un plus grand domaine dans l'espace réciproque et donc à davantage de pics de diffraction. On pourrait alors effectuer des extrapolations de la fonction $A(G, Z)$ plus fiables qui nous renseigneraient sur un plus grand nombre de moments statistiques du champ de déformation.

5.8.3 Contribution des déformations sur les mesures en balancement

Selon le modèle décrit à la section 3.7.9 la décroissance rapide des fonctions $A_G(X)$ entre 0 et 100 nm est attribuable, au moins en partie aux déformations. En effet, on a déjà conclu que les effets de rugosité des surfaces (section 3.6.5) ne peuvent à eux seuls expliquer cette décroissance,

car celle-ci dépend spécifiquement de l'ordre du pic de diffraction.

La longueur caractéristique sur laquelle cette décroissance se produit est celle des autocorrélations dans le plan du champ de déformation. Ainsi, les valeurs du champ de déformation entre deux points séparés de X et situés à une même hauteur z ne sont pas indépendants pour des valeurs de X inférieures à la longueur d'autocorrélation ξ . Dans le cas présent, cette longueur est de l'ordre de 50 nm, ce qui correspond à un peu plus de 5 dislocations.

La disposition périodique des dislocations devrait provoquer des oscillations dans la fonction $A_G(X)$. En effet, la fonction $A_G(X)$ mesure en quelque sorte le recouvrement du champ de déplacement entre le réseau et une copie translatée de X de lui-même. La période de ces oscillations devrait donc être d'environ 9 nm. Malheureusement, la résolution en X des courbes de A_G est limitée par la largeur des spectres. Celle-ci étant de l'ordre de 0.3 rad nm^{-1} (voir figure 5.8), la résolution en X est limitée à environ 20 nm, ce qui est le double de la période attendue. Ces oscillations ne sont donc pas observables dans les conditions actuelles.

5.9 Commentaire sur la qualité de l'interface

Avant de clore ce chapitre, il est judicieux de faire un retour sur les différents résultats obtenus qui sont pertinents pour la caractérisation de la qualité de l'interface. Nous avons d'abord démontré qu'il est possible de fabriquer une interface directe selon l'axe c entre les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. En particulier, nous avons été en mesure d'éliminer la phase parasite qui tend à s'insérer à cette interface.

Ensuite, les mesures d'épaisseur, basées sur les transformées de Fourier des spectres $\theta - 2\theta$, nous montrent que les deux couches ont des épaisseurs extrêmement uniformes, et ce, sur toute la superficie de l'échantillon. Nous avons effectivement mesuré que la rugosité est au plus de 5 nm par rapport à des épaisseurs de 66 et 117 nm. Cela correspond grossièrement à 3 cellules unités ou 6 plans CuO_2 . Le même genre de traitement, appliqué aux mesures en balancement, nous indique que les cristallites qui forment la couche mince conservent des structures cohérentes dans le plan sur des distances dépassant le μm . Cela permet de conclure que, malgré le désaccord de maille important entre les deux structures, la croissance de ces couches est rigoureusement épitaxiale.

Des dislocations d'interface, clairement visibles sur les images TEM, permettent d'accommoder ce désaccord de maille et de relâcher rapidement les contraintes élastiques qui en résultent. Le fait que l'on puisse également observer leur disposition périodique témoigne de la netteté de cette interface. Il s'agit, à notre avis, d'une démonstration exemplaire et idéale de ce type d'interface.

C'est cette qualité qui nous permet de discerner et de caractériser les déformations structurelles. En effet, les contributions du champ de déformation sont très subtiles et requièrent des mesures fiables sur plusieurs ordres de diffraction. Cela n'est possible que si la structure est extrêmement cohérente et propre. C'est cela qui nous a poussé à exploiter notre méthode d'analyse des déformations afin de démontrer son grand potentiel. Nous espérons que celle-ci constituera un outil très utile pour la caractérisation future de nouvelles hétérostructures.

Ayant confirmé que nous disposons d'une interface directe et de qualité entre $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, nous pouvons désormais caractériser le transport électrique à travers celle-ci.

Chapitre 6

Méthode expérimentale de la mesure de la résistance

Dans la première partie de cette thèse, nous avons décrit les aspects structuraux de l'interface entre des couches minces de LSCO et de PCCO. Nous nous intéressons maintenant aux propriétés électroniques de celle-ci. À priori, plusieurs scénarios sont envisageables. L'interface pourrait simplement mettre en contact deux supraconducteurs et être supraconductrice elle aussi. Les deux composés ayant des dopages opposés, on pourrait également s'attendre à un transfert de charge entre ceux-ci de manière analogue à ce que l'on retrouve dans les jonctions $p-n$ entre des semi-conducteurs. Ce phénomène a déjà été observé pour le cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ entre des couches sous-dopées et sur-dopées [3, 61]. Des travaux théoriques ont également déjà exploré cette question et prévoient une zone d'appauvrissement en porteurs de charge proche de l'interface [20]. La nature et les propriétés de la zone de déplétion sont néanmoins difficiles à anticiper, car elles dépendent de nombreux facteurs tels que les potentiels chimiques relatifs entre chacun des matériaux et leurs constantes diélectriques.

Nous aborderons cette question sous un angle expérimental en mesurant les propriétés de transport électrique de la bicouche de LSCO et de PCCO et, en particulier, de son interface. Nous décrirons d'abord la mesure de résistance en général et les mesures dites longitudinales et d'interface en particulier.

Afin de réaliser des mesures précises des propriétés de transport, nous devons préparer nos échantillons à l'aide d'une série d'étapes de microfabrication. Ces modifications faites aux échantillons permettront principalement d'imposer le chemin emprunté par le courant électrique et d'isoler certaines propriétés électriques. De plus, elles définiront les dimensions des canaux de conduction ce qui nous permettra d'effectuer une analyse quantitative de la résistivité.

La mesure de la résistance, comme toutes les expériences de transport, nécessite l'application de contacts sur l'échantillon. De bons contacts permettent d'effectuer des mesures précises sans altérer les propriétés des matériaux sondés. Cet aspect s'est révélé être un réel défi. Nous décrirons les trois types de contacts que nous avons utilisés et testés dans le cadre de ce projet.

Nous terminerons ce chapitre en présentant les montages expérimentaux utilisés pour les me-

sures de résistance. Comme ceux-ci sont relativement standards, ces descriptions seront très brèves.

6.1 Mesure de la résistance

La mesure de résistance consiste à faire circuler un courant électrique dans un échantillon et à mesurer la chute de potentiel engendrée par la résistance électrique de celui-ci.

Dans le cadre de ce projet, nous avons principalement effectué deux types de mesure de résistivité. Le premier type, la mesure longitudinale, consiste à faire circuler un courant électrique dans une direction parallèle au plan de la couche mince, et à mesurer la différence de potentiel entre deux points situés à la surface de celle-ci. Nous verrons au chapitre 8, que les résultats de ce genre de mesure sont largement influencés par les conductivités de chacune des couches ainsi que celle de l'interface.

Le second type de mesure vise à isoler les caractéristiques de cette interface en faisant circuler le courant à travers celle-ci. La différence de potentiel est alors mesurée entre des points situés de part et d'autre de l'interface.

Ces deux types de mesures pourront être effectués alors qu'un paramètre physique est modifié. Par exemple, en mesurant la résistance d'un échantillon tout en variant sa température permet de discerner les éventuelles transitions de phase ainsi que l'état électronique de l'échantillon : métal, isolant ou supraconducteur. On pourra également appliquer un champ magnétique et étudier la résistance en fonction de la grandeur de celui-ci.

Normalement, la tension électrique mesurée croît avec le courant électrique appliqué. La relation entre ces deux quantités est appelée courbe IV. La mesure de cette courbe caractéristique permet de mettre en évidence des comportements non linéaires qui nous informeront sur la nature des matériaux qui composent nos bicouches.

6.1.1 Mesure longitudinale

Dans la mesure longitudinale (figure 6.1a), les 4 contacts sont placés à la surface de l'échantillon. Un courant est injecté dans l'échantillon par une source de courant I via les contacts les plus éloignés. Un voltmètre, connecté aux deux contacts du centre, mesure la chute de potentiel entre ceux-ci. Comme aucun courant ne circule entre l'échantillon et les contacts de tension, la chute de potentiel mesurée est égale à celle présente dans l'échantillon.

Pour une mesure sur un échantillon homogène, le rapport de la tension électrique mesurée sur le courant permet de calculer la résistance de l'échantillon. La connaissance de la distance entre les contacts de tension (ℓ) et la section transverse de l'échantillon (S) permet également de calculer la résistivité (ρ) ou la conductivité (σ) du matériau :

$$\rho = \sigma^{-1} = \frac{S}{\ell} R = \frac{S V}{\ell I}.$$

Dans le cas d'une structure inhomogène comme celle de nos bicouches, la chute de potentiel mesurée est influencée par les conductivités de chacune des couches, de l'interface ainsi que par la

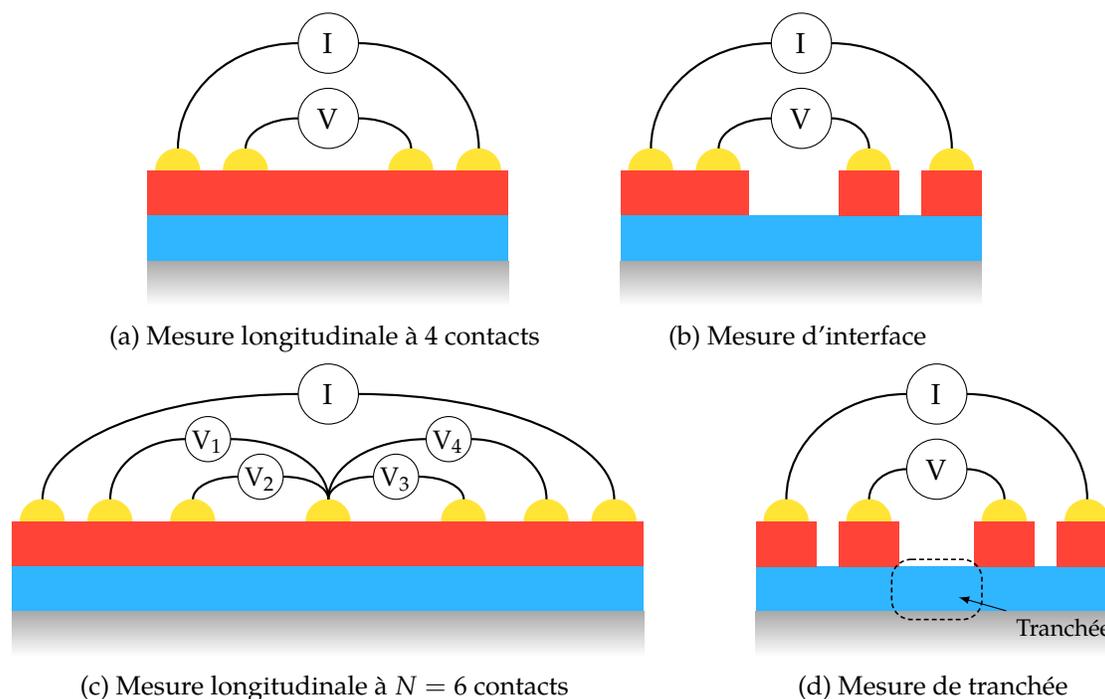


FIGURE 6.1 – Schémas des différents types de mesures de résistance. Les couches de LSCO et PCCO sont représentées par les zones de couleurs ■ et ■ respectivement. Les points ● représentent les contacts.

position des contacts de tension et de courant. En effet, le courant injecté aux contacts de courants va se diviser entre les deux couches et provoquer des profils de tension et de courant dans chacune des couches et à travers l'interface qui sont généralement non triviaux. Les développements au chapitre 8 permettront de détailler cela. Pour l'instant, contentons-nous d'indiquer que la tension électrique mesurée est égale à la chute de potentiel entre les deux points à la surface de l'échantillon.

6.1.2 Mesure longitudinale à contacts multiples

On peut tenter de caractériser le profil du potentiel électrique à la surface de l'échantillon en mesurant une série de différences de potentiel entre les deux contacts d'injection de courant. La configuration illustrée à la figure 6.1c permet de mesurer 4 tensions électriques différentes par rapport à un contact central. Pour un échantillon homogène et linéaire, la tension devrait changer linéairement avec la position.

6.1.3 Mesure d'interface

Afin d'isoler la résistance de l'interface, il est nécessaire d'appliquer des contacts de chaque côté de celle-ci. Établir des contacts sur la couche inférieure apparaît comme un défi.

Une première approche (non illustrée) consiste à retirer localement la couche du haut afin d'exposer la couche du dessous et ainsi permettre d'y apposer directement des contacts. La méthode

privilegiée pour ce type d'opération est la gravure par faisceau d'ions (section 6.2.3). Malheureusement, cette technique abime la surface gravée ce qui complique l'application de bons contacts électriques sur celle-ci.

L'approche que nous avons choisi d'utiliser consiste plutôt à effectuer une gravure de la première couche de manière à former au moins 3 îlots comme à la figure 6.1b. Le premier îlot définit la section de l'interface que l'on caractérisera et on y appose deux contacts. Les deux autres îlots servent alors eux-mêmes de contacts effectifs sur la couche du dessous. On applique donc un contact sur chacun de ces îlots. Un premier îlot servira à l'injection du courant électrique et le second pourra servir de contact de mesure de tension. Ces contacts effectifs agiront comme de simples contacts pourvu que la résistance totale entre la couche du dessous et les contacts appliqués sur le dessus de l'échantillon ne soit pas trop grande.

En pratique, les échantillons seront préparés de manière à former plusieurs îlots de tailles variées qui comporteront chacun deux contacts. De cette manière, on pourra caractériser l'interface de chacun de ceux-ci en se servant de deux îlots voisins pour établir les contacts avec la couche inférieure.

Afin que la caractérisation du transport à travers l'interface soit précise, il est nécessaire que la densité de courant qui la traverse soit uniforme. Étant donnée la nature anisotrope des couches minces, cela est uniquement le cas si la résistance de l'interface est beaucoup plus grande que celles des couches. Sous ces conditions, les deux couches agissent comme des équipotentielles de part et d'autre de l'interface. Cette condition est vérifiée si les deux couches possèdent des conductivités parfaites : si elles sont supraconductrices.

Finalement, dans cette configuration, la résistance mesurée est la somme de celle de l'interface et celle de la tranchée entre les deux contacts de tension. On pourra isoler la résistance de l'interface s'il n'y a pas de chute de potentiel à travers la tranchée, c'est-à-dire si elle est supraconductrice.

6.1.4 Mesure de la tranchée

Pour s'assurer que la tranchée est belle et bien supraconductrice, et ce, même après les étapes de microfabrication, on la mesurera directement à l'aide du schéma de la figure 6.1d. Dans cette configuration, le courant est forcé de circuler dans la couche du bas. Aucun courant ne devrait circuler à travers les interfaces des îlots sous les contacts de tension. La chute de tension électrique mesurée est donc celle à travers la tranchée ce qui nous permettra d'isoler le comportement de la couche du bas.

6.2 Fabrication des échantillons

Pour effectuer une mesure précise des propriétés de transport d'un échantillon, il est nécessaire de contrôler les dimensions et la forme des échantillons. Dans un premier temps, il est possible de définir des canaux de conduction et des zones de contacts en traçant des lignes à la surface d'une couche mince à l'aide d'une pointe à diamant. Bien que pratique et rapide, cette technique offre des possibilités et un contrôle très limités. La microfabrication pallie à ces défauts et permet de transformer des couches minces à une échelle micrométrique pour en faire des dispositifs que l'on

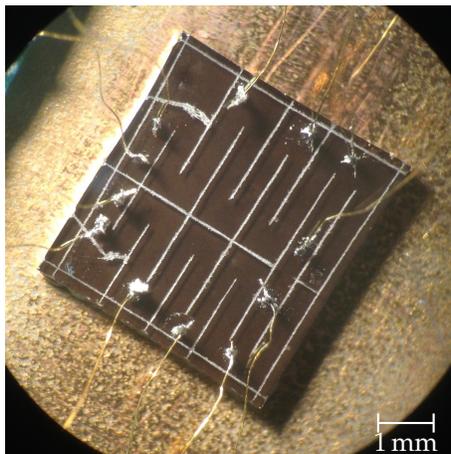


FIGURE 6.2 – Photographie au microscope de soudures à l'indium sur une couche mince

peut ensuite caractériser.

Cette fabrication s'appuie principalement sur la création de masques à l'échelle micrométrique grâce à la photolithographie, le retrait de matière avec la gravure par faisceau d'ions et l'ajout de matière par évaporation. Nous commencerons par décrire ces trois outils. Nous verrons plus loin comment on peut les combiner pour élaborer les dispositifs.

6.2.1 Dessins à la pointe de diamant

Les couches minces obtenues avec le dépôt par ablation laser sont globalement uniformes sur toute la surface du substrat. Afin de fabriquer des dispositifs mesurables, il est essentiel de pouvoir définir certaines zones à la surface des échantillons.

La pointe en diamant étant beaucoup plus dure que les couches minces, elle permet de graver des lignes à la surface de celle-ci. Ces traits sont beaucoup plus profonds que l'épaisseur de la couche mince et, si le substrat est isolant, séparent électriquement différentes régions. Cela permet, en particulier, de définir des canaux de conduction que le courant électrique sera forcé d'emprunter comme cela est illustré à la figure 6.2. La largeur de traits ainsi obtenus est d'environ $50\ \mu\text{m}$.

Les dessins à la pointe de diamant ont l'avantage de minimiser les manipulations qui pourraient avoir des effets néfastes sur les propriétés des échantillons.

6.2.2 Dessins par photolithographie

La photolithographie permet de dessiner des masques binaires (masqué/non-masqué) qui délimiteront des zones avec une précision de l'ordre du μm . Pour créer un masque, on étale d'abord une résine photosensible à la surface de notre échantillon. Ensuite, à l'aide du photo-dessinateur, des pixels sont exposés ou non à une dose de lumière ultraviolette en fonction du dessin que l'on désire transférer. Cette exposition brise localement le polymère qui forme la résine, la rendant soluble dans un produit développeur spécifique. Le résultat du développement est un masque de résine qui cache l'échantillon uniquement dans les zones non exposées. Les zones non recouvertes

par le masque pourront éventuellement être modifiées par une gravure ou un dépôt afin de définir des canaux de conduction ou encore des contacts tout en permettant d'aligner précisément ces éléments.

Étalement La surface de l'échantillon doit être la plus propre possible pour obtenir un étalement de qualité. On nettoie donc l'échantillon en le plongeant dans l'alcool isopropylique et en le séchant avec un jet d'azote. On s'assure d'évaporer tout résidu d'eau ou d'alcool isopropylique en le chauffant à 100 °C durant 60 secondes.

L'échantillon est ensuite fixé par succion sur la tournette de l'étalease (Laurell modèle WS-400A-6NPP/LITE/IND). Une goutte de résine MICROPOSIT® S1813 est déposée sur la surface de l'échantillon à l'aide d'une pipette. La tournette est alors progressivement mise en rotation à une fréquence de 4000 rpm pour une durée de 30 secondes et progressivement ralentie.

L'échantillon est ensuite chauffé à 115 °C pendant 60 secondes pour faire évaporer le solvant de la résine et ainsi la faire durcir.

Exposition On place l'échantillon sur le micromanipulateur à l'intérieur du système de photolithographie par écriture directe (SF-100 XPress). On charge ensuite le dessin du masque que l'on désire fabriquer dans le logiciel qui contrôlera l'appareil. Ce dessin prend généralement la forme d'un tableau de bits (bitmap) monochrome dont chaque pixel correspondra à une zone de $1.33 \times 1.33 \mu\text{m}^2$ sur l'échantillon. À l'aide du logiciel, on peut définir des points de repère qui permettront d'aligner le dessin avec des structures déjà présentes ou simplement avec les limites de l'échantillon.

On peut alors lancer l'exposition selon le dessin choisi. Un temps d'exposition de 2 secondes permet généralement d'obtenir une dégradation suffisante de la résine. Une résine sous-exposée ne sera pas complètement enlevée lors du développement, alors qu'une surexposition engendre souvent des motifs arrondis et une perte de définition.

Développement Avec une paire de pinces, on plonge l'échantillon dans le produit développant (MF-319) pour 100 secondes. On effectue des mouvements de rotation tout au long de l'immersion pour obtenir un développement uniforme. On arrête le développement en transférant l'échantillon dans un bécher d'eau pour au moins 30 sec. On sèche finalement à l'aide d'un jet d'azote.

On vérifie généralement que le développement s'est bien déroulé en inspectant le résultat à l'aide d'un microscope. Le motif du masque devrait être franc et sans bavure.

Retirer le masque Suite à la gravure ou au dépôt, on veut généralement retirer le masque de résine. On plonge l'échantillon dans la solution MICROPOSIT® REMOVER 1165 pour dissoudre le masque. L'utilisation d'un bain aux ultrasons peut s'avérer nécessaire si le masque a été chauffé depuis l'étalement, en particulier après une gravure par faisceau d'ions. On rince l'échantillon dans un bécher d'alcool isopropylique et on sèche avec un jet d'azote. On vérifie que le masque est complètement retiré par inspection au microscope. En fonction des circonstances, il peut être nécessaire de répéter ces étapes plusieurs fois avant que l'échantillon soit propre.

6.2.3 Gravure par faisceaux d'ions

En combinant un masque de résine fait par photolithographie et la gravure par faisceau d'ions, il est possible de retirer localement de la matière à la surface d'une couche mince. Cela est particulièrement utile pour définir des canaux de conduction ou des tranchées qui permettront de forcer le courant électrique à circuler dans des directions particulières.

La gravure par faisceau d'ions est une méthode de gravure physique; elle n'est donc pas sélective et permet de graver tout type de matériau avec des vitesses qui peuvent cependant varier. Cette méthode de gravure utilise des atomes d'argon (Ar) pour bombarder la surface à graver et arracher des morceaux de matière.

Un filament est chauffé par effet joule (*Cathode Filament*) et émet des électrons qui sont accélérés dans une petite enceinte où est injecté un débit de gaz d'argon. Les collisions entre les électrons et les atomes d'argon vont ioniser ceux-ci et générer un plasma. Les électrons et les ions sont séparés par l'application d'une différence de potentiel (*Discharge Voltage*). Une autre différence de potentiel (*Beam Voltage*) entre l'enceinte et une première grille attire et accélère les ions. Les ions qui traversent la grille sont accélérés par une seconde grille (*Accelerator Voltage*). L'énergie cinétique des ions qui sortent de l'enceinte (*Beam Current*) est alors environ égale à la somme des différences de potentiel des deux grilles fois la charge de l'électron.

Un second filament émetteur d'électrons permet de neutraliser le nuage d'ions en mouvement et d'éviter que le faisceau d'atomes ionisés ne se disperse sous l'influence de la répulsion coulombienne. Notons que les électrons ne se recombinent pas avec les ions pour les neutraliser.

Les atomes d'argon hautement énergétiques frappent alors la surface à graver et y déposent une grande quantité d'énergie cinétique. Cette énergie est suffisante pour briser les liaisons dans le cristal et ainsi retirer de la matière. Les zones de l'échantillon qui sont recouvertes d'une couche de résine sont protégées du faisceau d'ions et ne sont donc pas gravées.

Une partie de l'énergie cinétique des ions sera absorbée par le reste de l'échantillon. Autour du point d'impact, on peut s'attendre à ce que la température atteigne instantanément et localement des valeurs proches du point de décomposition du matériau. Cette énergie thermique sera rapidement diffusée à travers l'échantillon ce qui élèvera lentement sa température moyenne.

L'appareil utilisé pour ce projet est muni d'une source d'ions de 8 cm dont les courants et voltages sont contrôlés par un MPS-3000 FC.

Conditions de gravure

Les conditions de gravure utilisées traditionnellement par notre groupe de recherche se sont avérées problématiques. Les échantillons gravés voyaient systématiquement leurs propriétés altérées par la gravure, et ce, même dans les régions cachées par un masque de résine. En particulier, les échantillons supraconducteurs voyaient leurs températures de transition chuter et les tranchées devenaient isolantes. Cela posait un problème important car la mesure de résistance d'interface (figure 6.1b) repose principalement sur fait qu'il n'y ait pas de chute de potentiel à travers la tranchée.

Les masques de résine devenaient également très solides et difficiles à retirer après une étape de gravure. Le durcissement de la résine étant généralement le résultat d'une sur-cuisson, cela semblait donc indiquer que l'échantillon était chauffé au-delà de 100 °C.

	Rapide	Lente
Débit d'argon (sccm)	6	10
Pression d'opération (Torr)	1.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}
<i>Cathode Filament</i> (A)	6.2	5.9
<i>Discharge Voltage</i> (V)	45	45
<i>Beam Voltage</i> (V)	500	200
<i>Accelerator Voltage*</i> (V)	150	100
Tension Total (V)	650	300
<i>Beam Current</i> (mA)	30	15
Taux de gravure	(nm/min)	
PCCO	3.75 ± 0.20	0.5 ± 0.1
Au	~ 10	n/a
Cr	~ 10	n/a

TABLE 6.1 – Paramètres expérimentaux de la gravure par faisceau d'ions pour deux conditions de gravure différentes avec une source d'ions de 8 cm et un contrôleur MPS-3000 FC. (* Pour les conditions de la gravure lente, cette tension doit être ajustée à 150 V pour permettre l'allumage du faisceau *beam*. Elle peut ensuite être diminuée à 100 V.)

Nous avons donc tenté de ralentir la gravure en modifiant les paramètres. Les conditions de gravure rapides et lentes sont décrites au tableau 6.1. Les conditions lentes sont à la limite de ce que l'appareillage permet. En particulier, elles sont rendues possibles par l'augmentation du débit de gaz à l'entrée de l'enceinte, sans quoi le plasma est instable et s'éteint.

Ces nouvelles conditions, presque dix fois plus lentes, permettent d'effectuer une gravure tout en conservant les propriétés des échantillons. Les temps de gravure sont donc dix fois plus longs. Par exemple, pour graver 60 nm de PCCO il faut compter 2 heures de gravure. Pour éviter les effets de chauffage, il est préférable de graver par périodes n'excédant pas 40 minutes et laisser l'échantillon refroidir entre celles-ci.

La température du porte-échantillon a été mesurée à quelques reprises à l'aide d'étiquettes thermosensibles. En utilisant les conditions optimisées, cette température n'excédait jamais 60 °C.

Mesure de l'épaisseur gravée

Pour caractériser le taux de gravure pour des conditions données, il est nécessaire de retirer le masque de résine utilisée pour la gravure. On utilise ensuite un profilomètre (modèle Tencor Alpha-Step D-120) pour mesurer le profil de l'échantillon entre des régions gravées et non gravées. Les sauts observés permettent généralement d'estimer la profondeur de la gravure.

6.2.4 Évaporation

Afin de créer des dispositifs plus élaborés, il est possible d'ajouter localement de la matière grâce à la technique de dépôt par évaporation sous vide. La matière à déposer est chauffée jusqu'à l'évaporation dans une chambre sous vide. Les atomes se propagent alors dans le vide et atteignent l'échantillon où ils se condensent à sa surface. Encore une fois, l'utilisation d'un masque de résine permet de définir les régions où le dépôt doit être effectué.

Cette technique permet de déposer différents types de matériaux. Les métaux de transitions sont parfaitement adaptés à cette technique et permettent, généralement, d'établir de bons contacts électriques à la surface d'un échantillon. Il est également possible de déposer des matériaux isolants (SiO_2).

6.3 Contacts électriques

Les mesures de transports électriques impliquent des points de contacts qui établissent le lien entre les appareils et l'échantillon. Dans cette section, nous ferons la liste des différents types de contacts électriques que nous avons essayés et utilisés pour les mesures de résistivité et de conductivité différentielle. Nous décrirons les limitations des techniques traditionnelles et ce qui nous a poussés à en développer une nouvelle dans notre laboratoire : les contacts pressés.

6.3.1 Soudures à l'indium

Ce type de contact consiste simplement à déposer une petite quantité d'indium en fusion à la surface de l'échantillon avec un fer à souder. On relie ces contacts au porte-échantillon à l'aide de fils d'or ou d'argent d'un diamètre de 25 ou 50 μm comme cela est illustré à la figure 6.2. Comme tous les métaux qui s'oxydent facilement, l'indium adhère bien aux couches minces d'oxydes, même si celles-ci ne sont pas poreuses. Ils sont donc généralement faciles et rapides à réaliser.

Il est possible d'obtenir des surfaces de contact ayant environ 200 à 300 μm de diamètre. La résistance de ce genre de contact dépend de la section de ceux-ci, mais également de la nature de la couche mince. Il est néanmoins généralement possible d'obtenir des résistances de contact de l'ordre de quelques Ω avec des soudures à l'indium.

La soudure à l'indium comporte deux désavantages importants. D'abord, le fer à souder chauffe localement l'échantillon ce qui peut être problématique pour des matériaux sensibles à la chaleur. Ensuite, la pointe du fer peut rayer la surface de l'échantillon.

6.3.2 Évaporation

On peut utiliser l'évaporation sous vide de métaux pour établir des contacts électriques à la surface d'un échantillon. À l'aide d'un masque de résine, il est possible de définir des surfaces de contact ayant des dimensions allant jusqu'à 10 μm .

Pour relier ces contacts à l'appareillage, on utilise généralement une microsoudreuse pour établir des ponts avec des fils d'aluminium entre les contacts évaporés et le porte-échantillon. L'em-

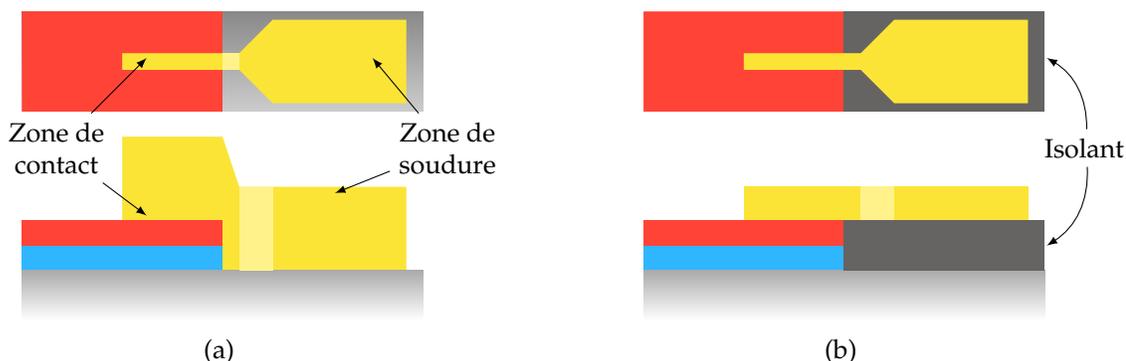


FIGURE 6.3 – Contacts par évaporation via l'utilisation d'une zone de contact et d'une zone de soudure avec (a) ou sans isolant (b). Vues du dessus (figures du haut) et en tranche (figures du bas).

preinte d'une soudure étant de l'ordre du diamètre du fil utilisé (typiquement $50\ \mu\text{m}$) il est nécessaire de séparer les contacts déposés en deux zones : la zone de contact et la zone de soudure. On désire généralement que la première soit de petite dimension afin que la position où la tension électrique est mesurée soit la mieux définie possible. La zone de soudure doit être plus grande que l'empreinte de la soudure et ne doit pas reposer à la surface de l'échantillon, pour ne pas contribuer à la zone de contact. L'utilisation d'une gravure et, optionnellement, le dépôt d'une couche isolante permettent d'obtenir une zone de soudure qui n'est pas directement en contact avec l'échantillon à mesurer.

La figure 6.3 illustre ces méthodes. D'abord, une partie de la couche doit être retirée de manière à exposer le substrat. Si le substrat est isolant, on pourra y déposer la zone de soudure. Autrement, il sera nécessaire de déposer un isolant, typiquement du SiO_2 , sur la zone gravée (figure 6.3b). Le dépôt d'une couche isolante à la surface même de l'échantillon est également possible (non illustré). Notons également que la gravure peut rendre la surface des substrats de SrTiO_3 conductrice, même s'il est normalement isolant [62]. L'utilisation d'une couche de SiO_2 est alors essentielle.

L'évaporation d'un canal métallique à la surface permet de définir les zones de contact et de soudure. Dans le cas où les zones de contact et de soudure ne sont pas à la même hauteur, le dépôt métallique doit être au moins aussi épais que la hauteur de la couche pour s'assurer que les deux zones forment un canal continu (figure 6.3a).

Dans les deux cas, la partie allongée permet d'établir un contact de petite taille à la surface de l'échantillon, alors que la partie plus large sert d'espace pour effectuer le pont avec la microsoudure. La figure 6.4 montre un échantillon microfabriqué avec des contacts déposés par évaporation reliés au porte-échantillon grâce à des microsoudures.

Les matériaux utilisés pour ce type de contact sont des métaux. L'or est souvent choisi. Il a l'avantage sur les autres métaux d'être difficile à oxyder, ce qui prévient la partie exposée à l'air de devenir isolante et de compliquer la microsoudure. Dans le cas où l'échantillon est un oxyde, cela apparaît également comme un inconvénient, car l'or adhère très mal à ce type de matériau, en particulier si la surface supérieure est exempte de défauts.

Pour pallier à ce problème, on évaporera une première couche adhérente d'un métal qui s'oxyde facilement, comme le chrome, l'aluminium ou le titane. L'oxydation de ces métaux semble per-

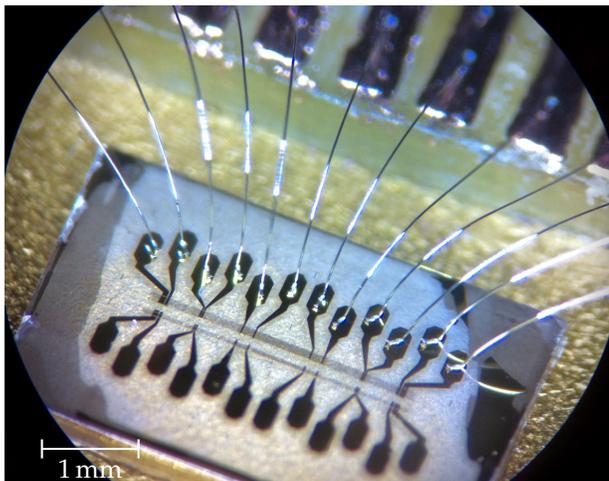


FIGURE 6.4 – Microsoudures sur des contacts déposés par évaporation

mettre d'établir un lien solide sur l'échantillon. Ils adhèrent également très bien au SiO_2 . Cette première couche a typiquement une épaisseur de moins de 10 nm. On pourra ensuite continuer l'évaporation avec de l'or pour des épaisseurs de 100 à 200 nm. On obtient ainsi des contacts robustes sur lesquels il sera facile d'effectuer des microsoudures.

6.3.3 Contacts pressés

La caractéristique principale des contacts pressés est qu'ils sont purement mécaniques. Le principe est simple : des fils métalliques sont pressés à la surface de l'échantillon à l'aide d'un petit étiau monté à même le porte-échantillon.

Nous avons fabriqué la presse directement à partir d'un porte-échantillon destiné à un usage avec le PPMS[®]. Le résultat est présenté à la figure 6.6a. Nous avons ajouté au porte-échantillon, deux tiges guides sur lesquelles peuvent glisser des plaques de différents matériaux. Ces plaques sont également percées près de leurs extrémités pour deux boulons qui se visent directement dans le porte-échantillon pour appliquer ainsi une force et former la presse. Le porte-échantillon est également muni de 12 bornes de mesures qui permettent d'établir autant de contacts sur l'échantillon.

Afin de réaliser des contacts de petites tailles, la section de la presse qui appuie sur les fils métalliques doit être de très petite dimension. Il est également important que celle-ci soit faite d'un matériau isolant pour éviter tout courant de fuite durant la mesure de résistance électrique. Finalement, la rigidité de la presse doit être supérieure à celle des fils utilisés pour établir les contacts ; on veut qu'une section de fil s'écrase à la surface de l'échantillon pour maximiser les chances d'établir un bon contact. On choisit donc d'utiliser un court segment de fibre optique qui répond à tous ces critères et qui est de plus très facile à se procurer. Les fibres optiques sont généralement fabriquées d'un diélectrique rigide et isolant recouvert d'une gaine de polymère plus souple. Cette gaine doit être retirée grâce à un dénudeur, car elle est généralement plus souple que les fils métalliques.

La figure 6.5 schématise l'utilisation d'un segment de fibre optique et d'une presse pour établir des contacts électriques à la surface d'un échantillon. La fibre optique utilisée pour ce projet a un

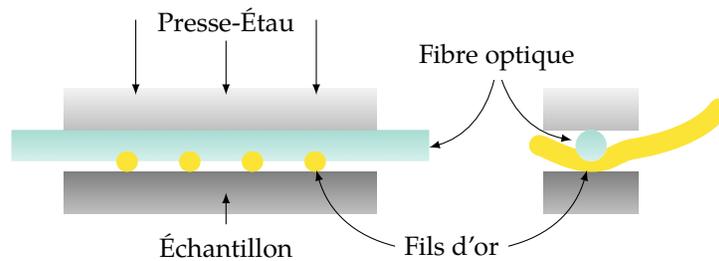


FIGURE 6.5 – Schématisation des contacts pressés

diamètre de $150\ \mu\text{m}$. On la positionne perpendiculairement au fil pour effectuer le pressage. Le contact se fait donc au croisement entre le fil et la fibre. La même figure montre également que l'on peut utiliser une même fibre pour effectuer une série de contacts alignés. Cela influencera éventuellement la géométrie des échantillons lors de la microfabrication.

La fibre optique est collée à une plaque de saphir à l'aide de deux gouttes de peinture d'argent sur ses extrémités. La plaque de saphir est extrêmement rigide, elle ne se déformera pas lorsque l'on serrera la presse. En gardant les surfaces de cette plaque et de l'échantillon parallèles, on optimise l'uniformité des contraintes sur la fibre optique qui aura moins tendance à se casser.

La plaque de saphir est elle-même fixée à une seconde plaque faite à partir d'une feuille de résine époxy collée entre deux feuilles de cuivre, destinée à la fabrication de circuits imprimés (PCB). Cette plaque est percée de deux trous qui la laissent glisser sur les tiges guides et d'une fente qui permet de positionner correctement les fils et la fibre optique avant de comprimer le tout sous la force de la presse. Une seconde paire de trous laisseront également passer les deux boulons. Une photographie du montage à ce point est présentée à la figure 6.6b.

On ajoute ensuite une seconde plaque de saphir (non illustrée) ayant des dimensions similaires à celles de l'échantillon et positionnée vis-à-vis celui-ci. On complète la presse avec une plaque d'acier. Celle-ci a tendance à se courber sous la force des deux boulons qui s'exerce à ses extrémités. La seconde plaque de saphir permet d'éviter de courber la plaque de PCB et de concentrer la force sur l'échantillon. Encore, une fois cela uniformise les contraintes et évite de casser la fibre optique.

Dans un premier temps, nous avons tenté d'effectuer des contact pressés avec du fil d'or d'un diamètre de $50\ \mu\text{m}$. Les résistances de contact étaient de l'ordre de quelques dizaines $\text{k}\Omega$, ce qui est relativement élevé. Ces résistances de contact avaient tendance à diminuer en augmentant la force exercée par la presse. Malheureusement, cela avait également tendance à abimer la surface de l'échantillon, ce qu'il faut absolument éviter lorsqu'on étudie des hétérostructures.

Afin de rendre les fils plus souples sous la presse, nous les avons enduits d'une mince couche d'indium à l'aide d'un fer à souder. En plus d'augmenter le diamètre du fil, l'indium est beaucoup plus mou que l'or. Cela permet d'obtenir des résistances de contact de l'ordre de quelques dizaines de ohm sans abimer mécaniquement la surface de l'échantillon.

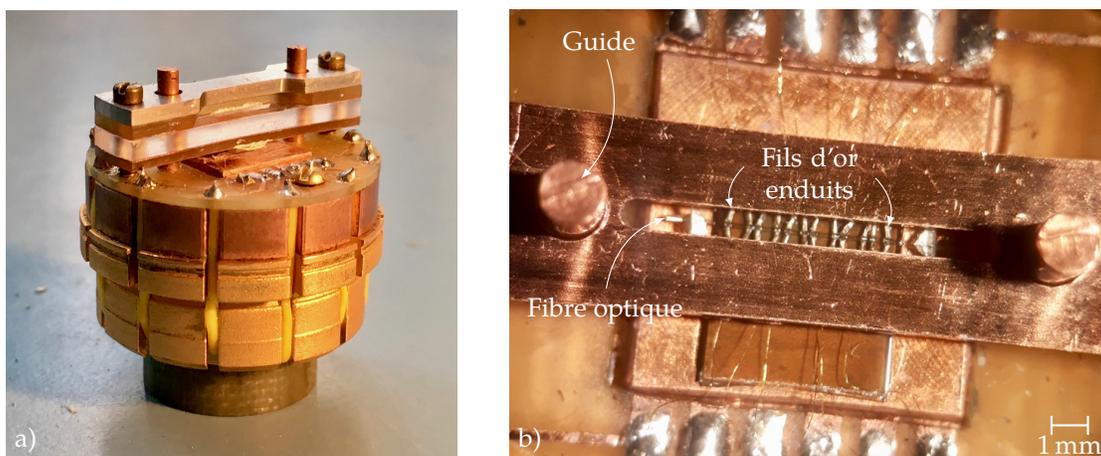


FIGURE 6.6 – Photographies de la presse à contacts. a) La presse est fabriquée directement sur un porte-échantillon compatible avec le PPMS[®]. L'empilement de plaques sur la photo ne représente pas parfaitement ce qui est décrit dans le texte. b) Vue du haut, à travers la fente de positionnement, des croisements entre la fibre optique et les 12 fils d'or enduits d'indium à la surface de l'échantillon.

6.4 Montages expérimentaux

Les mesures de résistances ont été effectuées principalement à l'aide d'un *physical properties measurement system* (PPMS[®]). Cet appareil agit d'abord comme un cryostat qui peut refroidir un échantillon jusqu'à 2 K et qui est muni d'une bobine supraconductrice qui permet d'appliquer des champs magnétiques allant jusqu'à 9 T. Les différentes options du PPMS[®] visent à mesurer différentes propriétés de la matière.

En particulier, l'option de mesure de résistance permet d'effectuer des mesures à 4 points sur trois canaux en parallèles, et ce, en courant continu ou alternatif. Ce montage est facile d'utilisation et bien adapté aux mesures où le courant électrique est fixe et où la température et le champ magnétique sont balayés. Les paramètres liés à la cryogénie et à la mesure de la résistance sont entièrement contrôlés par le logiciel MultiVu fourni avec l'appareil. Ce montage permet d'effectuer des mesures dans des modes de courant continu (DC) ou alternatif (AC). Notons néanmoins que le mode DC du module de résistivité du PPMS semble effectuer une mesure AC à très basse fréquence. Cela permet, en particulier, d'éliminer des tensions parasites dans la mesure qui accompagne généralement les mesures en courant continu.

On utilise un montage complémentaire, mais toujours connecté au PPMS[®], pour mesurer la courbe IV d'un échantillon. Celui-ci consiste d'abord d'une source de courant (Keithley modèle 6221) utilisée en mode de courant continu et d'un nanovoltmètre (Keithley modèle 2182A). Ces deux appareils, ainsi que le PPMS[®], sont contrôlés par un logiciel maison qui permet de programmer des séquences de mesures. Dans cette configuration l'appareil peut mesurer sur un seul canal à 4 points. On peut ajouter à ce montage un multiplexeur (Keithley modèle 7001) qui permet de connecter jusqu'à 8 paires de contacts différentes sur le nanovoltmètre et donc mesurer autant de différences de potentiel sur l'échantillon. Le courant électrique est cependant toujours injecté au même endroit. Le logiciel d'acquisition permet de mesurer ces tensions en séquence.

Chapitre 7

Dommmages associés à la microfabrication

Au cours de la fabrication des dispositifs pour les mesures de résistivité, nous avons fait face à une multitude de problèmes liés à la dégradation des propriétés physiques des matériaux. En particulier, les températures critiques des transitions supraconductrices des couches de LSCO et de PCCO chutaient de manière significative après certaines étapes de microfabrication.

Nous verrons que plusieurs observations indiquent qu'on peut attribuer ces dégradations à une seule cause : la désorption de l'oxygène présent dans les structures cristallines de nos matériaux, également appelée réduction. Ce phénomène est typiquement géré par deux mécanismes principaux : l'activation thermique qui permet aux atomes d'oxygène d'être mobiles, et l'anisotropie de la diffusion.

L'énergie d'activation des sauts d'un site à l'autre des atomes d'oxygène dans les plans de CuO_2 est typiquement de l'ordre de 1 eV [63]. Cela correspond à des températures de l'ordre de 10 000 K.

La structure en plans des cuprates, à l'origine de la très grande anisotropie de transport des électrons dans ces matériaux, affecte également la diffusion des atomes d'oxygène. En effet, en fonction du composé, les coefficients de diffusion dans le plan sont de 3 à 6 ordres de grandeur plus importants qu'à travers les plans [63–65].

7.1 Dommages liés à la gravure

Nous avons remarqué une dégradation systématique des propriétés de conduction des échantillons gravés par un faisceau d'ions selon les conditions rapides décrites à la section 6.2.3. En particulier, nous avons observé que ceux-ci n'étaient plus supraconducteurs à basse température, et ce même dans les régions protégées par un masque de résine. De plus, les tranchées, gravées par un faisceau d'ions, devenaient parfois isolantes.

Lors de la gravure, une grande quantité d'énergie cinétique des ions est transférée à l'échantillon. Cela produit un effet de chauffage qui semble être la cause la plus probable de la dégradation des échantillons. Afin de minimiser cet effet, nous avons modifié considérablement les conditions de gravure. Les conditions « lentes » permettent de graver 10 fois plus lentement que les conditions utilisées initialement et minimisent ainsi l'effet de chauffage.

La figure 7.1 montre les résultats de trois gravures par faisceaux d'ions autant sous la forme de photographies que de profils de la surface mesurée à l'aide d'un profilomètre. Dans tous les cas, un masque de résine rectangulaire était présent pendant la gravure. Seules les parties extérieures à ces rectangles ont été gravées. Toutes ces gravures ont été effectuées sur un même échantillon composé d'une couche de PCCO de 120 nm d'épaisseur sur une couche de LSCO de 65 nm.

La première gravure (figures 7.1a et d), d'une durée de 4 heures, a permis de retirer 165 nm de matière, comme le montre la mesure au profilomètre. Cela correspond à un taux de gravure moyen de 0.69 nm/min.

La seconde gravure a été effectuée sur une portion différente de l'échantillon (figures 7.1b et e). Elle était divisée en trois périodes de 40 minutes séparées par des pauses de 1 heure pour permettre à l'échantillon de refroidir. La dernière gravure (figures 7.1c et f) a été effectuée à la suite de la précédente pour deux périodes de 40 minutes et une dernière de 15 minutes, également séparées par des pauses de 1 heure. Comme il est nécessaire de retirer le masque de résine pour évaluer le résultat d'une gravure, nous avons dû refaire un masque pour effectuer cette dernière gravure. On peut d'ailleurs distinguer le désalignement des deux masques sur le profil de la figure 7.1f. Ces deux gravures combinées ont permis d'atteindre une épaisseur de 120 nm pour un taux de gravure de 0.56 nm/min.

Bien que ces gravures sous des conditions lentes ont permis de conserver globalement les propriétés des matériaux, on distingue nettement des signes de dégradations sur le pourtour de la zone non gravée à la figure 7.1a. L'apparence du cerne de dégradation est compatible avec le mécanisme de désorption d'oxygène. Comme les atomes d'oxygène ne peuvent principalement se déplacer que dans la direction des plans de CuO_2 , ils ne peuvent sortir rapidement de la structure que par les extrémités de ces plans. Or la gravure expose justement ces plans au vide. Les atomes d'oxygène peuvent alors sortir de la structure cristalline par ces « ouvertures ». Le mouvement de ces atomes reposant principalement sur la migration par des sites inoccupés, des atomes d'oxygène de plus en plus profonds peuvent être libérés à leur tour.

Pour que les atomes d'oxygène soient mobiles, il est néanmoins nécessaire que la température leur permette d'atteindre leur énergie d'activation. Comme nous l'avons déjà mentionné, le porte-échantillon ne dépasse généralement pas la barre des 70 °C lors d'une gravure selon les conditions lentes. Néanmoins, la très grande énergie cinétique des ions qui bombardent la surface de l'échantillon permet probablement d'atteindre des températures localement plus élevées, et ce, pour de très courtes périodes de temps.

Aucun signe de dégradation n'est visible sur les figures 7.1b et 7.1c. L'utilisation des conditions de gravure lente, combinée à la division des périodes de gravure en segments de 40 minutes séparés par des pauses de 1 heure permet donc d'effectuer cette opération sans engendrer de perte d'oxygène par la structure cristalline. Il semble donc qu'il existe un équilibre possible entre la température moyenne de l'échantillon, l'apport d'énergie cinétique par les ions d'argon et la capacité d'évacuation de chaleur par le porte-échantillon qui n'est pas dépassée pour des périodes de gravure de 40 minutes. Notons finalement que le taux de gravure semble s'accélérer lorsqu'on dépasse les limites de cet équilibre.

Cette étape de fabrication pourrait être significativement améliorée, tant au niveau de la rapidité que de la préservation des échantillons, si le montage de gravure était muni d'un système de refroidissement, par exemple, à l'azote liquide. Cela permettrait de conserver l'échantillon à des

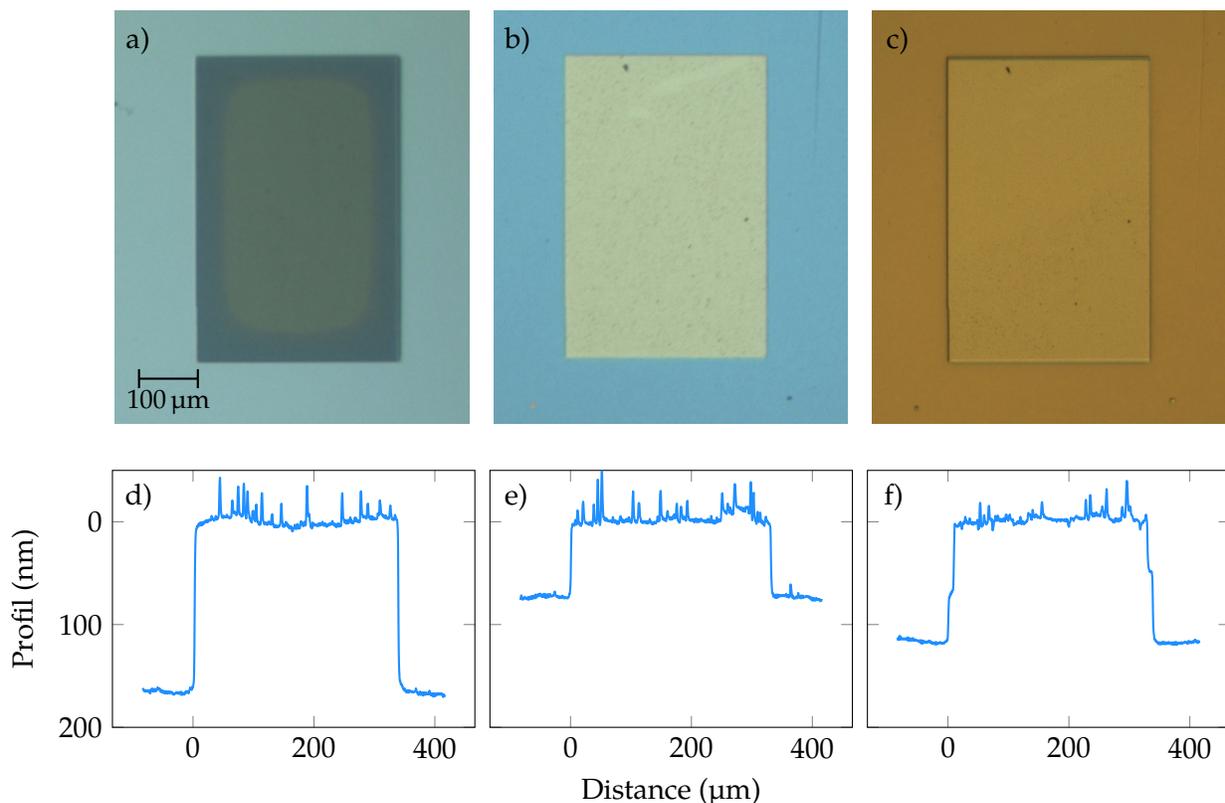


FIGURE 7.1 – Photographies au microscope des effets de la gravure par faisceaux d’ions et mesure de la profondeur de la gravure par le profilomètre. La surface originale de la couche mince est fixée à 0 sur les profils. Les changements de couleur sont dus à l’utilisation de différents filtres optiques sur le microscope. **a) et d)** Résultat d’une gravure lente (voir section 6.2.3) d’une durée de 4 heures pour 165 nm de profondeur. **b) et e)** Gravure séparée en trois périodes de 40 minutes (2 heures au total) entrecoupées de pauses de 1 heure. **c) et f)** Gravure subséquente à la précédente, mais au même endroit sur l’échantillon, séparée en 2 périodes de 40 minutes et d’une dernière de 15 minutes (avec pauses) pour une profondeur totale de 120 nm.

températures modérées évitant ainsi de devoir prendre des pauses pour les gravures prolongées.

7.2 Dommages par oxydation des contacts

Les métaux qui adhèrent bien aux oxydes pour faire de bons contacts sont aussi ceux qui s’oxydent facilement. Malheureusement, cette oxydation se fait généralement avec les atomes d’oxygène présents dans l’échantillon ce qui modifie sa composition et donc ses propriétés à proximité des contacts. Ce phénomène de réduction par un dépôt métallique a déjà été étudié par photoémission sur des couches minces de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ [66].

Nous verrons que les contacts métalliques déposés par évaporation sont extrêmement susceptibles à ce phénomène de dégradation. Les contacts pressés le sont également, mais dans une moindre mesure.

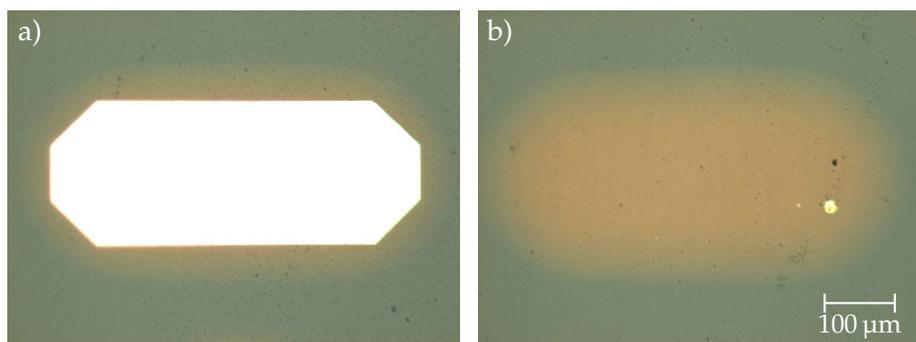


FIGURE 7.2 – Photographies au microscope de la dégradation causée par l'évaporation de contacts Au/Cr. a) La zone de dégradation est visible autour du contact. b) Une fois le contact retiré mécaniquement, on observe que la dégradation affecte également la zone située sous le contact.

7.2.1 Contacts par évaporation

L'évaporation de contacts métalliques, en particulier du type Au/Cr, agit comme facteur de dégradation des couches minces de cuprates. Comme nous l'avons déjà mentionné à la section, 6.3.2 c'est l'oxydation de la couche de chrome qui permet d'établir un lien solide avec la surface de l'échantillon. Cette oxydation retire une certaine quantité d'oxygène de la structure sous le contact. Ces défauts en oxygène peuvent également s'étendre autour du contact. Les atomes de chrome et d'or qui se déposent à la surface sont en phase gazeuse, ce qui fournit l'énergie nécessaire pour activer thermiquement les atomes d'oxygène et les rendre mobiles.

C'est ce que l'on peut observer à la figure 7.2. La sous-figure a) montre un contact Au/Cr déposé sur une bicouche de PCCO sur LSCO. On distingue clairement une zone de dégradation autour du contact. Il est possible d'exposer la couche sous le contact en le retirant mécaniquement en grattant à l'aide d'un bâton de bois, ce qui n'abîme pas trop la surface. Cela permet de révéler que la couche est également affectée sous le contact comme le montre la figure 7.2b.

La zone affectée n'est pas uniforme. On observe une évolution évidente de l'apparence de la couche entre des points situés loin et sous le contact. La couleur de la couche passe continuellement d'un bleu pâle, à un bleu plus foncé, à beige, jusqu'à un brun orangé. Ces différentes couleurs sont probablement synonymes des différents degrés de réduction et de dégradation. La distance moyenne entre la limite du contact et la zone non affectée par l'évaporation est de l'ordre de 50 à 100 μm .

Comme le pouvoir oxydant de l'or est très limité, on attribue cet effet entièrement au chrome. Malheureusement, celui-ci est essentiel à une bonne adhérence de contacts. Des dépôts d'or, sans couche de chrome, faits par évaporation et même par ablation laser ont été tentés. Dans les deux cas, l'or n'adhérait pas suffisamment à la surface pour permettre d'établir des contacts électriques. Cela étant probablement dû aux surfaces trop lisses des couches minces. Une piste de solution intéressante qui pourrait être explorée dans des projets futurs consiste à effectuer une légère gravure par faisceau d'ions de la surface avant de déposer la couche d'or. La surface plus rugueuse pourrait permettre une meilleure adhésion. Par contre, on peut s'attendre à un impact négatif de cette gravure sur la résistance de tels contacts.

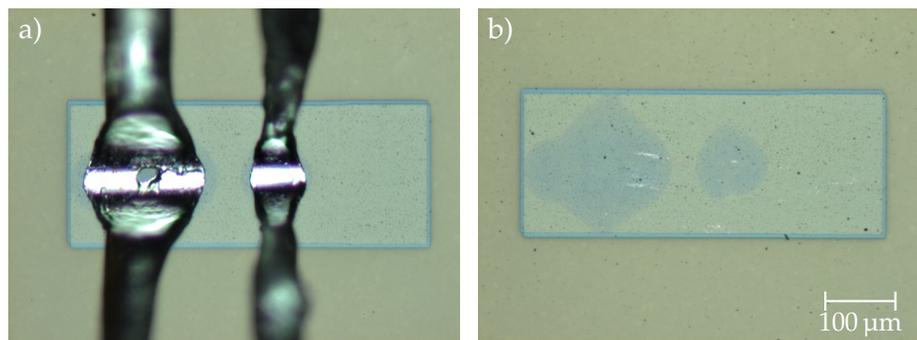


FIGURE 7.3 – Photographies au microscope de contacts pressés

7.2.2 Contacts pressés

Les contacts pressés de fils d'or recouverts d'indium ont également une tendance à soustraire l'oxygène de la couche située en dessous. La figure 7.3 montre les cernes de réduction provoqués par deux contacts pressés sur une bicouche. Rappelons que l'indium aide à établir un bon contact électrique, car il se déforme plus facilement contre la surface de l'échantillon sous l'effet de la presse.

En contrepartie, la zone atteinte par la désorption de l'oxygène est beaucoup plus limitée et se résume à un léger assombrissement de la couleur de la couche. Bien que ce critère soit purement visuel et ne nous renseigne en rien sur la nature du matériau, il est clair que l'impact est beaucoup moins important que pour les contacts fabriqués par évaporation.

7.3 Caractérisation des régions dégradées

Afin de vérifier si l'effet de réduction se propage en profondeur dans l'échantillon, deux gravures par faisceau d'ions d'une durée de 40 minutes ont été effectuées sur une région atteinte. Cela correspond à une épaisseur gravée d'environ 45 nm. Le changement de couleur était toujours aussi visible. Cela indique que la détérioration n'est pas limitée à la surface de l'échantillon.

Ensuite, nous avons caractérisé la nature des régions affectées par l'oxydation des contacts par une mesure de transport électrique. Pour ce faire, nous avons utilisé un échantillon sur lequel nous avons effectué une évaporation de Au/Cr. La région située sous ce contact était donc affectée par la réduction (figure 7.4a). Le contact a ensuite été retiré mécaniquement pour éviter qu'il ne court-circuite la mesure.

Un canal de conduction a été tracé à la surface de l'échantillon de manière à forcer le courant électrique à circuler par cette région. Une mesure de résistance à 4 contacts a ensuite été effectuée, tel qu'illustré à la figure 7.4b. Un canal similaire, sur une région saine de l'échantillon, a également été mesuré à titre de référence. Les résultats de ces deux mesures sont tracés à la figure 7.4c.

Alors que la région saine se comporte comme un supraconducteur avec une température de transition d'environ 20 K, la région qui se trouvait sous l'évaporation de Au/Cr est beaucoup plus résistive et se comporte comme un isolant. La trace d'une transition supraconductrice provient des

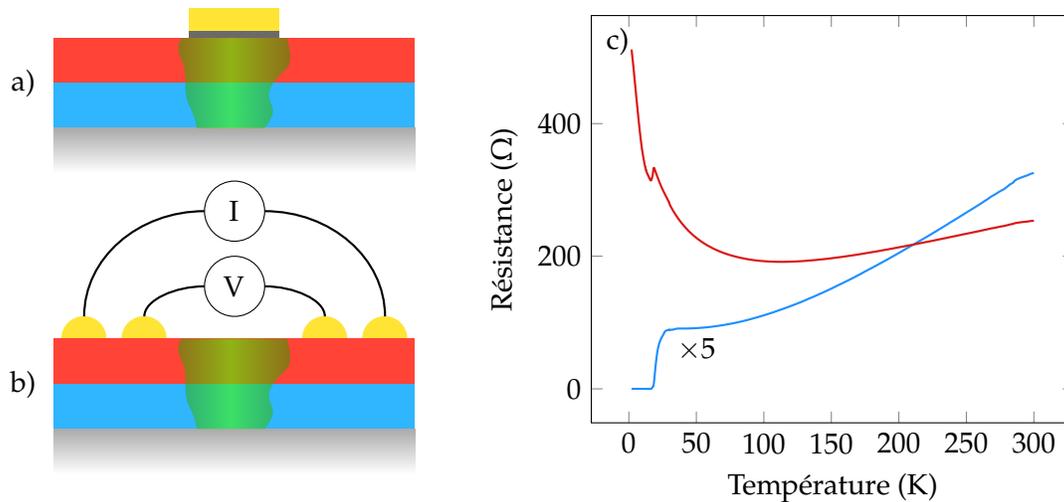


FIGURE 7.4 – Mesure de la résistance d’une zone dégradée par l’évaporation de contacts. a) Une évaporation Au/Cr a d’abord été réalisée sur une partie de la surface de l’échantillon. b) Le dépôt métallique a ensuite été retiré mécaniquement et 4 contacts ont été apposés sur l’échantillon de manière à pouvoir mesurer la résistance de la zone détériorée. c) Mesure de la résistance de la région dégradée (—). Une portion non dégradée de l’échantillon a également été mesurée comme référence (—).

portions du canal situé entre les contacts de tension et la région isolante.

Ces résultats permettent de conclure que les régions qui se trouvent sous les contacts déposés par évaporation sont dégradées au point de devenir isolantes et que cet effet agit sur toute l’épaisseur de la bicouche.

7.4 Injection d’un courant électrique dans une région dégradée

L’étude des propriétés de transport électrique dans une hétérostructure doit prendre en compte la distribution du courant électrique et le chemin que celui-ci emprunte. À priori, l’injection d’un courant électrique par un contact situé sur le dessus d’une bicouche devrait se faire principalement par la couche du dessus. Néanmoins, si la région située sous le contact d’injection est dégradée par le contact la situation n’est plus aussi simple. En effet, cette région étant généralement très résistive, elle fait alors partie de la résistance de contact.

Cette question est d’intérêt primordial, en particulier, pour l’étude du transport à travers l’interface. Pour cette mesure, on cherchera à forcer le courant à traverser l’interface en utilisant la configuration illustrée à la figure 6.1b. Dans ce cas particulier, on souhaite que la densité de courant soit la plus uniforme possible sur toute la section de l’interface. Si une portion importante du courant est directement injectée de l’autre côté de l’interface, les résultats seront difficiles à interpréter.

Le courant passera par le chemin qui offre la plus petite résistance. Grossièrement, la résistance horizontale entre le contact et la couche supérieure est le produit de la résistivité dans le plan avec

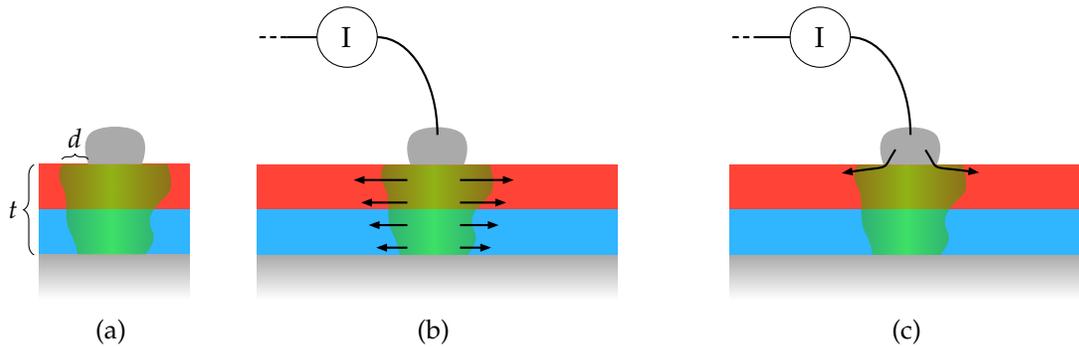


FIGURE 7.5 – Injection d'un courant électrique dans une région détériorée. a) La région située sous le contact est détériorée sur toute l'épaisseur de la bicouche. b) L'injection du courant par la région affectée se fait dans les deux couches c) L'injection se fait principalement proche de la surface dans la couche supérieure.

la largeur de la zone dégradée autour du contact (d sur la figure 7.5a) et le périmètre du contact. En contrepartie, la résistance verticale pour atteindre la couche du bas va comme la résistivité hors plan, l'épaisseur de la couche (t) et le rayon du contact. Le rayon du contact et son périmètre étant du même ordre de grandeur, ce sont les autres grandeurs mentionnées qui déterminent le chemin d'injection du courant.

Par exemple, si les résistivités verticale et horizontale sont du même ordre, le courant aura tendance à se répartir sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Le courant sera alors injecté dans les deux couches dans des proportions difficiles à prévoir (figure 7.5b). On identifie cela comme une injection de volume.

On aura affaire à une injection de surface, si la région dégradée autour du contact est très étroite et que la résistivité est beaucoup plus grande verticalement qu'horizontalement. Dans ces conditions, le courant sera exclusivement injecté dans la couche supérieure (figure 7.5c).

Le rapport des résistivités hors plan (ρ_c) et dans le plan (ρ_{ab}) pour les composés LSCO et PCCO vont de l'ordre de 10^3 pour les composés sous-dopés à plus de 10^4 autour du dopage optimal pour LSCO et 10^5 pour PCCO [21, 26].

L'utilisation des contacts pressés permet d'obtenir des régions dégradées d'une largeur (d) d'au plus $20\ \mu\text{m}$. Étant donné que l'épaisseur de la couche (t) est de l'ordre de $100\ \text{nm}$, le rapport des résistances verticale et horizontale est d'environ 2 ordres de grandeur :

$$\frac{R_{\text{ver}}}{R_{\text{hor}}} \sim \frac{\rho_c}{\rho_{ab}} \times \frac{t}{d} \sim 10^4 \times \frac{100\ \text{nm}}{20\ \mu\text{m}} \sim 10^2.$$

Ainsi, si la région dégradée autour des contacts d'injection de courant conserve l'anisotropie de résistivité des matériaux originaux, on s'attend à ce que le courant électrique soit injecté en grande majorité à la surface de l'échantillon, et ce, malgré la détérioration due à la présence du contact. Nous présenterons des évidences expérimentales de cette prédiction à la section 9.4.3.

7.5 Opérations sans effet dégradant

Lors du processus d'optimisation des étapes de microfabrication, nous avons considéré les effets de détérioration à chacune des étapes. En particulier, nous avons vérifié si les substances auxquelles les échantillons sont soumis avaient un impact négatif sur leurs propriétés.

Nous n'avons noté aucun impact significatif avec l'utilisation des produits suivants : eau distillée, alcool isopropylique, résine MICROPOSIT[®] S1318, développeur MF-319 et MICROPOSIT[®] REMOVER 1165.

7.6 Le défi de la microfabrication de dispositifs à base d'oxydes

Ce qui ressort de notre expérience de microfabrication sur les bicouches de LSCO et de PCCO est qu'elles sont extrêmement susceptibles à la détérioration de leurs propriétés. En particulier, la grande mobilité des atomes d'oxygène dans ces structures semble être le mécanisme récurrent à la source de ces ennuis. Cela devrait également constituer un problème dans la microfabrication de dispositifs à base d'oxydes en général.

Une compréhension plus approfondie de ces phénomènes est par conséquent souhaitable afin de nous aider à y trouver des solutions et à améliorer le contrôle de ces opérations. Le savoir-faire dans ce domaine sera, sans aucun doute, un élément clé dans l'intégration de dispositifs à base d'oxydes dans des technologies futures.

Chapitre 8

Théorie et modélisation des mesures de résistance dans les bicouches

La nature des bicouches de cuprates étudiées dans le cadre de ce projet fait en sorte que les propriétés de transport macroscopiques sont non triviales. D'abord, les composés de la famille des cuprates supraconducteurs ont généralement des propriétés de transport fortement anisotropes et qui changent rapidement avec le dopage. De plus, la construction en couches des hétérostructures est intrinsèquement inhomogène. Les résultats des mesures de transport que nous présenterons au chapitre 9 mettront en évidence l'existence d'une barrière isolante à l'interface entre les couches de LSCO et de PCCO. Cette barrière montrera des propriétés de transport non linéaires. En ajoutant à cela les transitions supraconductrices des deux couches, on se retrouve avec un système potentiellement complexe à décrire.

L'objectif de ce chapitre est de décrire spécifiquement les propriétés de transport ainsi que la distribution du courant électrique à l'intérieur d'une bicouche de supraconducteurs séparés par une barrière isolante. Pour ce faire, on va d'abord tenter de traduire le système en un modèle analytique quasi unidimensionnel en courant continu. Pour être en mesure de résoudre ce système, on devra d'abord poser que l'interface, entre les deux couches, possède un comportement ohmique. Ensuite, on choisira les conditions limites du système de manière à simplifier la solution générale et à imposer certaines symétries. Cela nous permettra d'acquérir une compréhension quantitative et qualitative de la distribution du courant dans le système ainsi que du profil de tension dans l'échantillon, et ce, pour les mesures longitudinales et d'interface.

En supposant les courbes de résistance en fonction de la température pour chacune des couches, on pourra prédire le comportement de la bicouche dans son ensemble. Pour refléter le mieux possible nos échantillons réels, on supposera que la couche inférieure possède une température critique de transition supraconductrice plus élevée que celle de la couche supérieure. On aura donc à étudier trois régimes distincts en fonction de la température : le régime au-dessus des deux transitions, le régime intermédiaire où la couche inférieure est supraconductrice, et le régime supraconducteur où les deux couches conduisent parfaitement. Nous ferons référence à ces régimes comme étant respectivement NIN (normal-interface-normal), NIS (normal-interface-supraconducteur) et

SIS (supraconducteur-interface-supraconducteur).¹ Ce traitement nous permettra, entre autres, de mettre en évidence un comportement surprenant aux alentours de la transition supraconductrice de la couche supérieure.

Étant donné que nous étudierons le transport à travers un milieu isolant, il est pertinent de s'intéresser à l'effet tunnel. Nous concluons donc ce chapitre par une brève description de ce type de transport. Nous insisterons principalement sur comment ce transport peut être asymétrique et non linéaire en fonction de la tension appliquée.

8.1 Équation de continuité

L'objectif principal de ce chapitre est de décrire la dépendance spatiale du potentiel électrique dans un échantillon ainsi que le champ vectoriel de courant électrique qui lui est associé. Nous posons immédiatement que les mesures expérimentales seront faites en régime continu et donc que ces deux quantités sont indépendantes du temps.

$$V(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{j}(\mathbf{r})$$

Ces deux champs sont liés par le tenseur de conductivité dans la loi d'Ohm :

$$\mathbf{j} = \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{E} = -\boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla V. \quad (8.1)$$

Ce tenseur dépend de la position pour deux raisons distinctes. L'inhomogénéité : la nature du matériau qui constitue l'échantillon au point \mathbf{r} détermine le tenseur de conductivité. La non-linéarité : le champ de tension influence la conductivité des portions non linéaires de l'échantillon, en particulier aux alentours de l'interface.

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, V(\mathbf{r}))$$

Le courant électrique circulant dans un milieu est également soumis à l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (8.2)$$

Cette équation impose la conservation de la charge ρ . Comme le système est indépendant du temps, cette relation devra s'annuler en tout point, sauf aux points d'injection du courant. En combinant les équations (8.1) et (8.2) et en imposant des conditions aux frontières, il est théoriquement possible de déterminer le champ de tension ainsi que la distribution du courant électrique dans un milieu continu.

1. Nous démontrerons expérimentalement au chapitre suivant que l'interface a en fait un caractère isolant. La signification du « I » passera alors de « Interface » à « Isolant ».

8.2 Modèle unidimensionnel

La manière la plus simple de modéliser le transport électrique dans une bicouche séparée par une barrière isolante est de la représenter comme un système quasi unidimensionnel composé de deux canaux conducteurs parallèles qui peuvent également s'échanger du courant. Chaque canal représente une des deux couches minces alors que le passage du courant d'un canal à l'autre se fait à travers la barrière. En supposant que la résistivité de l'interface est beaucoup plus grande que celle des deux couches, on peut négliger le courant qui y circule parallèlement au plan de la couche.

Ce modèle simple sera suffisant pour reproduire les caractéristiques principales de ce système. On appliquera certaines conditions limites pour étudier différents scénarios correspondant à différents états de la bicouche.

8.2.1 Description du système

Pour simplifier notre approche, nous allons considérer le système comme étant constitué de deux canaux unidimensionnels parallèles, un pour chaque couche, et séparés par une barrière isolante. Ces deux canaux pourront être considérés comme étant résistifs (état métallique) ou non (état supraconducteur). On les numérotera 1 pour la couche supérieure de PCCO et 2 pour celle inférieure de LSCO. La nature isolante de la barrière fera en sorte qu'elle aura généralement un comportement non linéaire en tension. On pourra néanmoins se placer dans un régime linéaire dans une limite de faibles courants.

Le long de l'axe x , on pourra décrire les courants qui circulent dans les deux canaux (I_1 et I_2) ainsi que les potentiels électrostatiques (V_1 et V_2). On identifiera chacun des canaux avec l'indice a qui prendra les valeurs 1 et 2. Finalement, le courant passant d'un canal à l'autre sera noté I_T .

Chaque canal est également caractérisé par sa conductivité dans le plan σ_a (ou sa résistivité ρ_a) et son épaisseur t_a . Les deux canaux partagent la même largeur ℓ et la longueur totale de l'échantillon est L .

Notons qu'on peut représenter chaque couche comme étant un canal unidimensionnel pourvu que le courant qui y circule le fasse de manière homogène sur son épaisseur. Les inhomogénéités du courant dans la bicouche doivent provenir de l'interface résistive. En d'autres termes, cette approximation est valide à condition que la résistance selon l'axe c dans chacune des couches soit beaucoup plus faible que celle de l'interface.

Les 4 contacts nécessaires à la mesure de résistance seront appliqués sur le canal du dessus et seront donc connectés au canal 1 (voir la figure 6.1a). On modélise les contacts d'injection de courant en imposant une différence de potentiel entre deux points sur ce canal (x_{I+} et x_{I-}). Cette tension va imposer les profils de tension dans chacun des canaux (V_1 et V_2). On pourra mesurer le courant injecté en calculant la somme des courants circulant vers ces points. La mesure de la tension électrique se fait en calculant la différence de potentiel dans le profil V_1 entre les deux contacts situés en x_{V+} et x_{V-} :

$$\Delta V = V_1(-x_V) - V_1(x_V) .$$

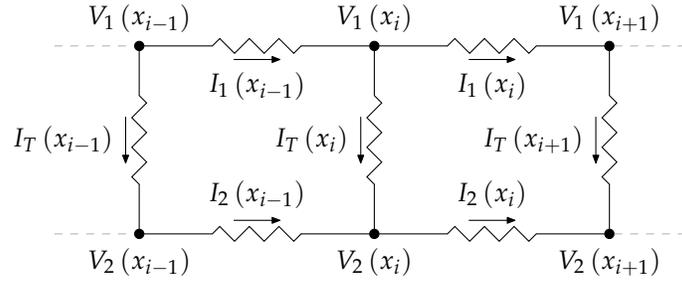


FIGURE 8.1 – Discretisation du système quasi unidimensionnel

8.2.2 Équations pour système quasi unidimensionnel

Afin d'établir les équations qui gouvernent les distributions de courant et de tension électrique, nous allons discrétiser le système comme illustré à la figure 8.1. La discrétisation se fait par éléments de longueur Δx . On peut lier les résistances discrètes dans les canaux à leurs conductivités respectives grâce aux constantes du système. Cependant, on va préférer exprimer les conductances discrètes. Ainsi, pour la couche $a = \{1, 2\}$ la conductance discrète est donnée par l'expression suivante,

$$G_a = R_a^{-1} = \frac{t_a \ell}{\Delta x} \sigma_a.$$

Selon la loi des noeuds de Kirchhoff, le courant qui circule d'un canal à l'autre est lié aux variations de I_1 et I_2 en fonction de x . Cela se traduit par les deux égalités suivantes,

$$I_T(x_i) = I_1(x_{i-1}) - I_1(x_i) = I_2(x_i) - I_2(x_{i-1}). \quad (8.3)$$

On peut lier le courant qui circule dans un canal à la différence de potentiel électrique entre ses deux extrémités grâce à la loi d'Ohm :

$$I_a(x_i) = G_a [V_a(x_i) - V_a(x_{i+1})]. \quad (8.4)$$

Le mécanisme de conductance d'un canal à l'autre à travers l'interface est, pour l'instant, inconnu. On peut néanmoins poser, de manière complètement générale, que ce courant électrique est fonction de la différence de potentiel entre les deux canaux au point x . La fonction qui donne ce courant n'est rien d'autre que la caractéristique I de V de l'interface :

$$I_T(x_i) = F_T(V_1(x_i) - V_2(x_i)).$$

On peut passer à une forme continue en introduisant les densités de courant qui sont égales aux courants normalisés par les sections qu'ils traversent :

$$j_a = \frac{I_a}{t_a \ell} \quad \text{et} \quad j_T = \frac{I_T}{\Delta x \ell}.$$

En remplaçant ces densités de courant dans les équations 8.3 et 8.4, on peut passer à la limite continue en faisant tendre $\Delta x \rightarrow 0$. On obtient alors les équations différentielles suivantes :

$$j_T(x) = -t_1 \frac{dj_1}{dx} = t_2 \frac{dj_2}{dx} \quad (8.5)$$

$$j_a(x) = -\sigma_a \frac{dV_a}{dx}. \quad (8.6)$$

En définissant la fonction f_T , qui n'est rien d'autre que la caractéristique I de V normalisée,

$$j_T(x) = f_T(V_1(x) - V_2(x)) \equiv \frac{1}{\Delta x \ell} F_T(V_1(x) - V_2(x))$$

on peut combiner les équations 8.5 et 8.6 pour obtenir les équations différentielles qui gouvernent les potentiels électriques dans chacun des canaux :

$$f_T(V_1(x) - V_2(x)) = t_1 \sigma_1 \frac{d^2 V_1}{dx^2} \quad (8.7)$$

$$\frac{d^2 V_2}{dx^2} = -\frac{t_1 \sigma_1}{t_2 \sigma_2} \frac{d^2 V_1}{dx^2}. \quad (8.8)$$

Notons que ces équations deviennent inutilisables dans le cas où le canal correspondant est dans un état supraconducteur. Dans de tels cas, le profil de tension dans la canal devient alors une équipotentielle et V_a est une constante.

8.3 Barrière ohmique

Afin de guider notre étude, nous allons d'abord considérer une interface ohmique. Cette approximation remplit deux objectifs connexes. D'abord, elle permet de trouver une solution analytique au système étudié et d'établir un point de départ dans notre compréhension du comportement en transport de celui-ci. Ensuite, le régime non linéaire de l'interface est généralement atteint pour des tensions électriques suffisamment grandes. Cette limite ohmique peut donc bien décrire le système pourvu que les différences de potentiel impliquées soient assez petites.

On pose que l'interface a une conductivité σ_T et une épaisseur h_T . La caractéristique I de V d'une telle interface est une droite :

$$j_T = f_T(V) = \frac{\sigma_T}{h_T} V. \quad (8.9)$$

L'équation 8.8 s'appliquera très bien dans le régime NIN. Son utilisation deviendra problématique dans les régimes NIS et SIS car les conductivités divergeront. On doit donc traiter chacun de ces régimes de manière indépendante.

8.3.1 Solution dans l'état NIN

Écrivons d'abord l'équation différentielle 8.7 dans le régime linéaire en utilisant l'équation 8.9 :

$$V_1(x) - V_2(x) = t_1 \sigma_1 \frac{h_T}{\sigma_T} \frac{d^2 V_1}{dx^2}. \quad (8.10)$$

En prenant la dérivée seconde de cette relation et en y substituant l'équation 8.8 on obtient une équation du quatrième ordre en V_1 :

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{d^2 V_1}{dx^2} = \frac{d^4 V_1}{dx^4}. \quad (8.11)$$

Cette dernière équation fait intervenir la longueur caractéristique λ que l'on définit de la manière suivante,

$$\frac{1}{\lambda^2} \equiv \frac{\sigma_T}{h_T} \left(\frac{1}{t_1 \sigma_1} + \frac{1}{t_2 \sigma_2} \right) = \frac{\sigma_T}{h_T} \left(\frac{\rho_1}{t_1} + \frac{\rho_2}{t_2} \right). \quad (8.12)$$

La solution générale à cette équation contient à la fois une forme linéaire et des exponentielles croissantes et décroissantes :

$$V_1(x) = C_1 + D_1 \frac{x}{\lambda} + A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{-x/\lambda}. \quad (8.13)$$

On a introduit artificiellement la longueur λ dans le terme linéaire pour que toutes les constantes possèdent des unités de voltage.

Un traitement similaire permet d'obtenir la même solution pour le profil de tension électrique du second canal :

$$V_2(x) = C_2 + D_2 \frac{x}{\lambda} + A_2 e^{x/\lambda} + B_2 e^{-x/\lambda}.$$

Spécifions que le paramètre λ est le même pour les deux canaux.

On peut alors remplacer ces deux solutions dans les équations 8.8 et 8.10 pour obtenir les relations suivantes entre les différentes constantes des deux profils :

$$C_2 = C_1 \quad D_2 = D_1 \quad A_2 = -\frac{t_1 \sigma_1}{t_2 \sigma_2} A_1 \quad B_2 = -\frac{t_1 \sigma_1}{t_2 \sigma_2} B_1. \quad (8.14)$$

Comme les constantes C_1 et C_2 sont égales et que le potentiel peut toujours être défini à une constante près, nous les considérerons nulles dans l'état normal. Les autres constantes seront déterminées à partir des conditions aux frontières. Notons toutefois que dans le cas où σ_1 et σ_2 divergent cette solution n'est plus valide. Nous verrons que dans ce cas, les constantes C_1 et C_2 ne sont plus nécessairement égales.

Complétons la solution générale en écrivant les expressions pour les profils de courant à partir

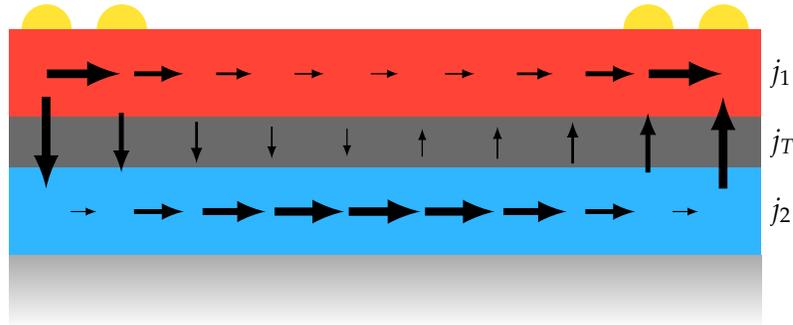


FIGURE 8.2 – Schéma de la distribution du courant pour une mesure de type longitudinale dans une bicouche de LSCO (■) et PCCO (■) séparée par une barrière ohmique (■). Les courants dans chacune des couches (j_1 et j_2) ainsi que le courant qui traverse l'interface (j_T) varient tous en fonction de la position sur une distance caractéristique λ .

des équations 8.5 et 8.6 :

$$j_a(x) = -\sigma_a \frac{1}{\lambda} \left(D_a + A_a e^{x/\lambda} - B_a e^{-x/\lambda} \right)$$

$$j_T(x) = \frac{t_1 \sigma_1}{\lambda^2} \left(A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{-x/\lambda} \right).$$

Afin de visualiser ces distributions de courant, nous les avons schématisées à la figure 8.2, dans le cas particulier d'une mesure longitudinale (voir la figure 6.1a) dans l'état NIN. On remarque d'abord que la densité de courant qui traverse la barrière ohmique (j_T) est concentrée aux extrémités de la bicouche là où le courant est injecté. La direction de celui-ci fait en sorte que le courant dans le PCCO (j_1) passe par un minimum à mi-chemin de la longueur de la couche. Les courants dans les deux couches étant complémentaires, celui du LSCO (j_2) suit un comportement opposé. Les variations en fonction de la position x de ces trois densités de courant se font toutes selon une distance caractéristique λ donnée par l'équation 8.12.

8.3.2 Solution dans l'état NIS

Comme on l'a déjà mentionné, l'équation différentielle 8.8 n'est plus valide lorsque la résistivité du second canal s'annule dans l'état supraconducteur. La solution pour le profil de tension du canal supraconducteur est une constante. Comme le potentiel électrique est défini à une constante près nous avons encore la liberté de choisir cette constante nulle.

$$V_2(x) = C_2 = 0$$

L'équation différentielle qui gère le profil de tension de la couche du haut 8.10 devient alors

une forme simplifiée de l'équation de Helmholtz,

$$V_1(x) = t_1 \sigma_1 \frac{h_T}{\sigma_T} \frac{d^2 V_1}{dx^2}. \quad (8.15)$$

La solution à cette équation différentielle est la même que précédemment, sauf pour la partie linéaire qui doit être absente.

$$V_1(x) = A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{-x/\lambda} \quad (8.16)$$

La longueur caractéristique du système change de forme dans ces conditions :

$$\lambda^2 = \frac{h_T}{\sigma_T} t_1 \sigma_1. \quad (8.17)$$

Sa définition est néanmoins compatible avec celle de l'équation 8.12 lorsque σ_2 diverge.

La densité de courant qui circule dans la couche du bas lorsqu'elle est supraconductrice ne peut plus être calculée grâce à la loi d'Ohm. Elle est entièrement dépendante du courant qui réussit à traverser l'interface. Son profil est donc contrôlé par la tension dans la couche du haut. On pourra généralement extraire le profil du courant de la couche du bas en utilisant l'expression de $j_2(x)$ obtenue dans l'état normal et en appliquant la limite $\sigma_2 \rightarrow \infty$.

8.3.3 Solution dans l'état SIS

Lorsque les résistances sont nulles dans les deux couches, les deux sont des équipotentielles.

$$V_1(x) = C_1 \qquad V_2(x) = C_2$$

La densité de courant qui traverse l'interface est également une constante et est déterminée par la différence entre ces deux constantes :

$$j_T(x) = \frac{\sigma_T}{h_T} (C_1 - C_2). \quad (8.18)$$

Pour faire le lien avec les deux régimes précédents, on considère que la longueur caractéristique λ diverge dans ce cas-ci. Les systèmes où les deux couches sont supraconductrices ont généralement des solutions triviales.

8.4 Mesure longitudinale

Afin de simuler la mesure de type longitudinale décrite à la section 6.1.1, nous allons positionner les contacts sur le système unidimensionnel comme illustré à la figure 8.3. Cette configuration respecte convenablement les conditions expérimentales illustrées à la figure 6.1a. Elle permet éga-

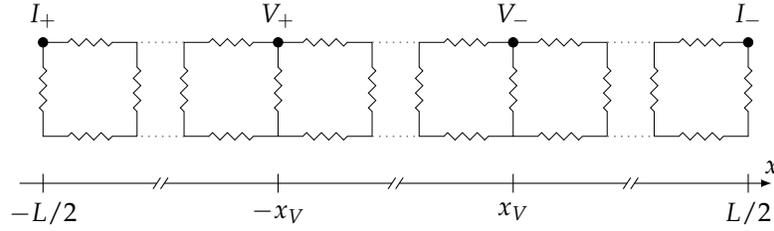


FIGURE 8.3 – Schéma de la configuration des contacts pour la mesure longitudinale

lement d'obtenir une solution simple tout en reproduisant plusieurs caractéristiques qui seront observées dans les systèmes réels.

Les contacts d'injection de courant sont appliqués aux extrémités ($\pm L/2$) de la couche du haut, alors que les contacts de tension sont situés en ($\pm x_V$). On injecte un courant I_0 entre I_+ et I_- . Ce courant est uniquement injecté dans j_1 . En effet, pour un intervalle Δx la section que traverse la densité de courant est nulle pour j_T et finie pour j_1 . Cela permet de calculer la densité de courant aux extrémités du canal du haut. Le courant injecté en $-L/2$ doit être complètement récupéré en $L/2$. Cela permet d'écrire les deux premières conditions limites que notre solution doit respecter :

$$\frac{I_0}{t_1 \ell} = j_1(-L/2) = j_1(L/2) . \quad (8.19)$$

De manière similaire, aucun courant n'est injecté horizontalement dans le canal du bas, ce qui se traduit en deux conditions limites supplémentaires :

$$j_2(-L/2) = j_2(L/2) = 0 . \quad (8.20)$$

8.4.1 Solution dans l'état NIN

Avant d'appliquer ces contraintes à la solution générale (équation 8.13), réécrivons celle-ci de manière à ce que les constantes soient définies positives :

$$V_1(x) = -D_1 \frac{x}{\lambda} - A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{x/\lambda} . \quad (8.21)$$

À l'aide des contraintes 8.19 et 8.20, on extrait les valeurs des constantes A_1 , B_1 et D_1 en fonction du courant injecté.

$$D_1 = I_0 \frac{\lambda}{\ell} \frac{1}{(t_1 \sigma_1 + t_2 \sigma_2)} \quad A_1 = \frac{D_1 t_2 \sigma_2}{2 t_1 \sigma_1} \frac{1}{\cosh(L/2\lambda)} \quad B_1 = A_1 \quad (8.22)$$

Le profil de tension à la surface de l'échantillon est donc une combinaison d'une droite descendante

et d'un sinus hyperbolique, également descendant,

$$V_1(x) = -D_1 \frac{x}{\lambda} - 2A_1 \sinh\left(\frac{x}{\lambda}\right). \quad (8.23)$$

Pour compléter la solution de ce système, on exprime les profils de courants dans les deux couches ainsi qu'à travers l'interface :

$$j_a(x) = \frac{\sigma_a}{\lambda} \left(D_a + 2A_a \cosh\left(\frac{x}{\lambda}\right) \right) \quad (8.24)$$

$$j_T(x) = -2A_1 \frac{\sigma_T}{h_T} \left(1 + \frac{t_1 \sigma_1}{t_2 \sigma_2} \right) \sinh\left(\frac{x}{\lambda}\right). \quad (8.25)$$

La partie linéaire est en fait l'équivalent de deux résistances en parallèle. Leurs conductances s'additionnent simplement comme le montre l'expression de la constante D_1 (équation 8.22). La partie hyperbolique vient du courant qui traverse l'interface qui est proportionnelle à la constante A_1 , comme le montre l'équation 8.25. La longueur λ gouverne donc l'étendue sur laquelle le courant traverse l'interface à proximité des contacts d'injection de courant.

8.4.2 Solution dans l'état NIS

Lorsque la couche du bas est supraconductrice, la constante D_1 s'annule et la partie linéaire du profil de tension ne contribue plus. On réécrit la solution 8.16 de manière à ce que les constantes soient positives :

$$V_1(x) = -A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{x/\lambda}. \quad (8.26)$$

Les contraintes 8.19 et 8.20 permettent de fixer les constantes de cette solution.

$$D_1 = 0 \quad A_1 = \frac{I_0 \lambda}{2 \ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{1}{\cosh(L/2\lambda)} \quad B_1 = A_1 \quad (8.27)$$

On peut immédiatement exprimer les profils de tension et de courant de la couche du haut ainsi que du courant qui traverse l'interface :

$$V_1(x) = -I_0 \frac{\lambda}{\ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{\sinh(x/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)} \quad (8.28)$$

$$j_1(x) = I_0 \frac{1}{t_1 \ell} \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)} \quad (8.29)$$

$$j_2(x) = I_0 \frac{1}{t_2 \ell} \left(1 - \frac{\cosh(x/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)} \right) \quad (8.30)$$

$$j_T(x) = -I_0 \frac{\lambda \sigma_T}{\ell h_T} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{\sinh(x/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)}. \quad (8.31)$$

Cette solution est équivalente à la limite $\sigma_2 \rightarrow \infty$ appliquée aux expressions des équations 8.22 à 8.25. Aussi, on remarque que les densités de courant dans chacun des canaux vérifient l'équation suivante,

$$I_0 = \ell (t_1 j_1 + t_2 j_2) .$$

8.4.3 Solution dans l'état SIS

Lorsque la couche du haut est supraconductrice, tout le courant injecté y circule. Comme cette couche devient également une équipotentielle, il ne peut pas s'établir de chute de potentiel qui permettrait le passage d'un courant à travers l'interface. La densité de courant j_T est donc nulle à travers toute l'interface. Il est donc nécessaire que les deux couches soient au même potentiel. On choisit ce potentiel constant comme étant nul :

$$V_1(x) = V_2(x) = 0 .$$

Comme aucun courant ne traverse l'interface, le courant circulant dans la couche du bas est nécessairement nul. La densité de courant dans la couche du haut est triviale.

$$j_1(x) = \frac{I_0}{t_1 \ell} \qquad j_2(x) = 0 \qquad j_T(x) = 0$$

8.4.4 Régimes linéaire et hyperbolique

Au cours de la transition supraconductrice de la couche du bas, on voit les contributions des constantes D_1 et A_1 au profil de tension s'inverser. On identifiera les deux régimes, où ces constantes dominent, comme étant *linéaire* et *hyperbolique*.

En particulier, le régime linéaire domine dans l'état normal et le régime hyperbolique domine si la couche du bas est dans son état supraconducteur. On passe donc d'un régime à l'autre au cours de la première transition. Pour observer ce passage, il est utile de considérer le rapport des deux contributions à la différence de potentiel entre les deux contacts d'injection de courant :

$$\eta = \frac{D_1 L/2\lambda}{2A_1 \sinh(L/2\lambda)} = \frac{t_1 \sigma_1}{t_2 \sigma_2} \frac{L/2\lambda}{\tanh(L/2\lambda)} . \quad (8.32)$$

En fonction de la valeur de ce rapport, on se retrouvera dans le régime linéaire ($\eta \gg 1$) ou dans le régime hyperbolique ($\eta \ll 1$). On ne s'attardera pas au régime intermédiaire qui serait difficile à décrire et qui ne joue pas un rôle déterminant dans ce qui va suivre.

Pour que le système se trouve dans le régime linéaire il est d'abord nécessaire que les conductivités σ_1 et σ_2 aient des valeurs finies, ce qui correspond bien à l'état normal. Il est également nécessaire que la longueur caractéristique λ soit très courte par rapport à la longueur de l'échantillon L .

Le régime hyperbolique est atteint lorsque σ_2 diverge alors que la couche du haut demeure dans son état normal. Cela diminue le rapport η jusqu'à la limite où il s'annule lorsque la couche du bas

Paramètre	Valeur	Source
t_1	50 nm	[26]
$\rho_1 (T \gg T_{c1})$	$1 \Omega \mu\text{m}$	
T_{c1}	17 K	
t_2	50 nm	[67]
$\rho_2 (T \gg T_{c2})$	$1 \Omega \mu\text{m}$	
T_{c2}	20 K	
h_T	10 nm	[26, 68]
ρ_T	$10^8 \Omega \mu\text{m}$	
L	4 mm	
x_V	1.5 ou 1.8 mm	
ℓ	1 mm	
I_0	100 μA	

TABLE 8.1 – Paramètres de la simulation de la mesure longitudinale

devient supraconductrice. Dans ces conditions, le courant injecté tend à traverser l'interface sur une distance caractéristique λ pour utiliser le canal supraconducteur. Cette distinction ne s'applique plus lorsque la couche du haut est supraconductrice.

8.4.5 Simulation de la mesure longitudinale

Pour guider notre analyse, nous avons simulé le comportement du système en appliquant les paramètres listés au tableau 8.1 sur les solutions trouvées aux sections 8.4.1 à 8.4.3. Ces paramètres sont réalistes, mais approximatifs. Les résistivités données dans ce tableau permettent de calculer les conductivités qui interviennent dans la modèle ($\sigma = \rho^{-1}$).

Nous allons étudier les résultats de cette simulation sous deux angles. D'abord, nous suivrons l'évolution en fonction de la température de la différence de potentiel mesurée ΔV entre les contacts V_+ et V_- . Cette chute de potentiel se calcule grâce au profil de tension de la couche du haut de la manière suivante,

$$\Delta V = V_1(-x_V) - V_1(x_V). \quad (8.33)$$

Cette chute de potentiel va être influencée par les variations des conductivités σ_1 et σ_2 alors que les deux couches subissent à tour de rôle des transitions supraconductrices. Nous appliquerons donc les solutions trouvées pour les trois régimes décrits plus haut, et ce, pour deux configurations de positionnement des contacts de tension (x_V et x'_V). Cela permettra de mettre en évidence deux comportements typiques qui peuvent apparaître en fonction de la position de ces contacts, en particulier l'observation ou non d'une anomalie juste au-dessus de la température critique de la couche du haut.

Les résultats de cette simulation sont reproduits à la figure 8.4. On y retrouve d'abord les

courbes de résistivité utilisées pour chacune des couches (8.4a). La différence de potentielle mesurée à la surface de l'échantillon ainsi que l'évolution de la longueur caractéristique λ sont présentées aux figures 8.4b et 8.4c pour les deux valeurs de x_V . Finalement, l'évolution des constantes qui définissent la solution est également présentée (8.4d).

Nous nous intéresserons ensuite, à la section 8.4.6, aux profils de tension électrique et aux champs de densité de courant dans tout l'échantillon pour quelques températures spécifiques. Cela nous permettra de mieux comprendre l'origine d'une anomalie que l'on aura observée au niveau de la transition dans l'état SIS.

État normal

Lorsque la température est plus haute que les deux températures critiques, σ_1 et σ_2 sont finies et les deux canaux se comportent comme des conducteurs normaux. La tension électrique mesurée entre les contacts V_+ et V_- prend l'expression suivante.

$$\Delta V = 2D_1 \frac{x_V}{\lambda} + 4A_1 \sinh\left(\frac{x_V}{\lambda}\right) \quad (8.34)$$

La figure 8.4d montre que, dans ces conditions, le terme linéaire domine la forme du profil de tension. Vérifions cela en considérant la définition de λ à l'équation 8.12. Le produit des épaisseurs h_T et t_1 est au maximum de l'ordre de 1000 nm^2 , alors que le rapport des conductivités σ_1/σ_T ou σ_2/σ_T sont typiquement de l'ordre de 10^7 . Cela fait en sorte que la longueur caractéristique λ dans l'état normal est d'environ $100 \mu\text{m}$. On peut donc affirmer que dans l'état normal $\lambda \ll L/2$ et que la partie linéaire domine le profil de tension.

Première transition

À l'approche de la première transition, les fluctuations supraconductrices font augmenter la conductivité σ_2 de la couche du bas (LSCO). Cela a pour effet principal de faire chuter la valeur de la constante D_1 (équation 8.22) et donc la mesure de la chute de potentiel ΔV . Comme la partie linéaire domine sur la partie hyperbolique dans l'état normal, la variation en température de ΔV est principalement contrôlée par la dérivée de la constante D_1 (équation 8.22) via la conductivité de σ_2 .

$$\frac{d\Delta V}{dT} \approx 2 \frac{d}{dT} (D_1 x_V / \lambda) = -\frac{2I_0}{\ell} \frac{t_2 x_V}{(t_1 \sigma_1 + t_2 \sigma_2)^2} \frac{d\sigma_2}{dT}$$

Comme $\frac{d\sigma_2}{dT} < 0$ à travers la transition supraconductrice, la différence de potentiel chute lorsqu'on abaisse la température. Une fois la transition complétée, le système est dans l'état NIS.

On définit la longueur caractéristique après la première transition qui sera une quantité importante plus loin :

$$\lambda_c \equiv \lambda(T = T_{c2}) . \quad (8.35)$$

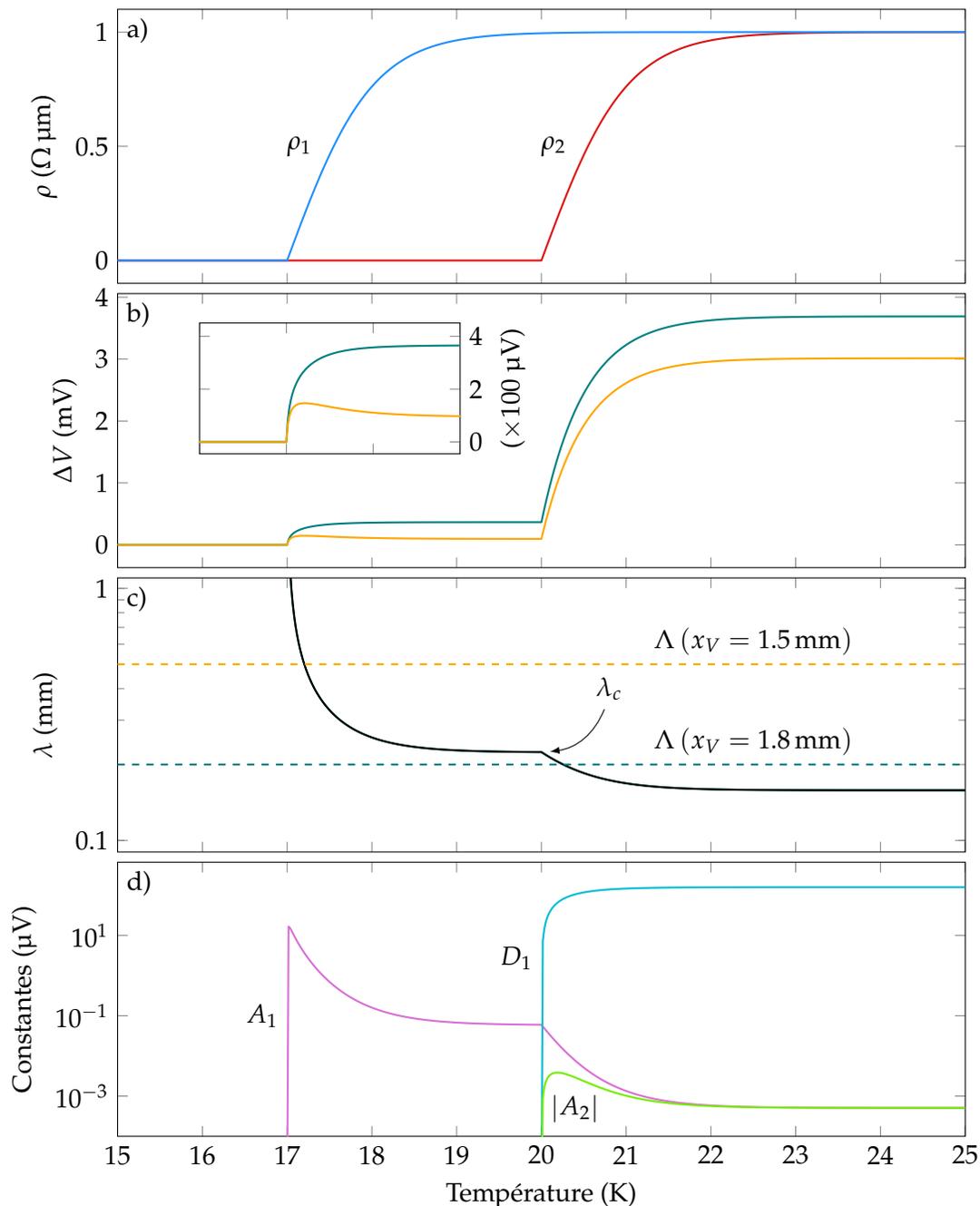


FIGURE 8.4 – Simulation numérique de la dépendance en température d’une mesure longitudinale. Les paramètres de la simulation sont listés au tableau 8.1. (a) Résistivité ($\rho = \sigma^{-1}$) de la couche du haut (—) et de la couche du bas (—). (b) Chute de potentiel ΔV mesurée entre les contacts de tension pour $x_V = 1.5$ mm (—) et 1.8 mm (—). (c) Progression de la longueur caractéristique λ à travers les deux transitions et les longueurs critique pour les deux configurations de contact de tension. (d) Constantes du profil de tension de la couche du haut. La partie hyperbolique A_1 (—) et la partie linéaire D_1 (—).

Cette longueur est identifiée sur la figure 8.4c.

Après la première transition, la tension électrique mesurée forme un plateau en fonction de la température. Il peut être exprimé grâce aux équations 8.28 et 8.33 :

$$\Delta V = \frac{2I_0}{\ell} \frac{h_T}{\sigma_T} \frac{1}{\lambda} \frac{\text{sinc}(x_V/\lambda)}{\cosh(L/2\lambda)}. \quad (8.36)$$

Comme x_V apparaît à l'intérieur d'un sinc, la hauteur de ce plateau est fortement dépendante de la position des contacts de tension.

Seconde transition et anomalie

En abaissant encore la température, la conductivité de la couche du haut va augmenter à l'approche de la seconde transition supraconductrice. On s'attendrait alors à ce que la différence de potentiel mesurée suive la même tendance, mais dans certaines circonstances, c'est l'inverse qui se produit. La figure 8.4b montre les deux scénarios possibles. On se rappelle que ce qui différencie ces deux courbes est seulement la position des contacts V_+ et V_- . Dans le cas où $x_V = 1.5$ mm, on observe une remontée dans la mesure de tension alors qu'elle n'est pas présente lorsque $x_V = 1.8$ mm.

L'observation de cette anomalie est possible si la dérivée de ΔV par rapport à la température est négative quelque part dans l'état NIS. C'est-à-dire

$$\frac{d\Delta V}{dT} < 0 \quad \text{pour} \quad T_{c1} < T < T_{c2}. \quad (8.37)$$

Pour mettre en évidence les conditions qui permettent cela, exprimons la variation de la tension électrique mesurée en fonction de la température. Pour alléger le processus, procédons par dérivées en chaînes :

$$\frac{d\Delta V}{dT} = 4 \frac{d}{dT} (A_1 \sinh(x_V/\lambda)) = \frac{2I_0}{\ell} \frac{h_T}{\sigma_T} \frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\sinh(x_V/\lambda)}{\lambda \cosh(L/2\lambda)} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_1} \frac{d\sigma_1}{dT}. \quad (8.38)$$

La dérivée de la constante λ par rapport à σ_1 alors que $\rho_2 = 0$ se calcule facilement. Elle s'exprime de manière compacte en fonction de λ et on remarque qu'elle est strictement positive.

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \sigma_1} = \frac{1}{2} \frac{h_T}{\sigma_T} \frac{t_1}{\lambda} \quad (8.39)$$

La dérivée du terme entre parenthèses de l'équation 8.38 comporte trois termes. Une mise en évidence permet de l'écrire sous la forme suivante,

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \left(\frac{\sinh(x_V/\lambda)}{\lambda^2 \cosh(L/2\lambda)} \right) = - \frac{\sinh(x_V/\lambda)}{\lambda^3 \cosh(L/2\lambda)} \left(\lambda + x_V \coth(x_V/\lambda) - \frac{L}{2} \tanh(L/2\lambda) \right). \quad (8.40)$$

Le signe du terme entre parenthèses de la dernière expression détermine le signe de la dérivée 8.38.

Définissons donc la fonction

$$g(\lambda, x_V, L) \equiv \lambda + x_V \coth(x_V/\lambda) - \frac{L}{2} \tanh(L/2\lambda) \quad (8.41)$$

pour représenter ce terme. En considérant le fait que $\frac{d\sigma_1}{dT} < 0$ à travers la transition ainsi que l'équation 8.40, on remarque que la dérivée de la tension mesurée par rapport à la température est du même signe que $g(\lambda, x_V, L)$. Le critère 8.37 pour observer l'anomalie est donc équivalent au critère suivant,

$$g(\lambda, x_V, L) < 0 \quad \text{pour} \quad T_{c1} < T < T_{c2} \quad (8.42)$$

Il est intéressant de calculer la dérivée de g par rapport à λ . En effet, on remarque qu'elle est toujours positive :

$$\frac{dg}{d\lambda} = 1 + \frac{x_V^2}{\lambda^2} \cosh^2(x_V/\lambda) + \frac{L^2}{4\lambda^2} \operatorname{sech}^2(L/2\lambda) > 0.$$

Pour nous aider à distinguer les conditions qui font changer le signe de la variation du voltage en fonction de la température, définissons la longueur critique Λ grâce à l'équation implicite suivante,

$$g(\Lambda, x_V, L) \equiv 0.$$

Notons que Λ dépend exclusivement de la géométrie de l'échantillon (L) et de la position des contacts (x_V). Comme la dérivée $\frac{dg}{d\lambda}$ est toujours positive, la fonction $g(\lambda)$ est nécessairement négative pour $\lambda < \Lambda$ et positive pour $\lambda > \Lambda$. Comme $\frac{d\lambda}{dT}$ est généralement négatif (figure 8.4c) la tension ΔV atteint donc un maximum lorsque $\lambda = \Lambda$.

Ainsi, si la longueur caractéristique après la première transition que nous avons définie comme étant λ_c (équation 8.35) est plus petite que Λ , on observera un maximum dans la tension électrique mesurée au cours de la seconde transition. Nous pouvons alors traduire à nouveau le critère d'observation depuis le critère 8.42 :

$$\lambda_c < \Lambda. \quad (8.43)$$

La figure 8.4c illustre ces deux scénarios possibles. D'abord pour la mesure avec $x_V = 1.5$ mm la valeur de Λ est plus grande que λ_c ; la fonction $g(\lambda)$ est donc négative à cette température et ΔV augmente en abaissant la température. On observe donc un maximum dans ΔV lorsque $\lambda = \Lambda$. Pour la mesure avec $x_V = 1.8$ mm, au contraire, on n'observe pas de maximum, car $\lambda_c > \Lambda$ après la première transition; la longueur critique a déjà été dépassée lors de la première transition.

Il existe donc une position critique x_{Vc} des contacts de tension qui permet l'observation ou non de l'anomalie. Si les contacts de tension sont positionnés au-delà de cette valeur, l'anomalie ne pourra pas être observée. On peut identifier cette position comme étant la plus grande valeur

possible qui permet que la fonction $g(\lambda)$ soit négative à T_{c2} :

$$g(\lambda_c, x_{Vc}, L) \equiv 0.$$

Aux températures plus basses, $\lambda > \Lambda$ et le tension mesurée recommence à diminuer avec la descente en température pour éventuellement atteindre la valeur nulle à la température de transition de la couche du haut. À partir de cette température, la couche du haut devient une équipotentielle et aucun courant ne traverse alors l'interface.

8.4.6 Évolution du profil de tension pour la mesure longitudinale

Afin de mieux comprendre l'origine de l'anomalie décrite à la section précédente, il est pertinent d'étudier le profil de tension $V_1(x)$ ainsi que la distribution du courant à travers l'échantillon. La figure 8.5 représente cette information à trois températures différentes : dans l'état NIN (23 K), entre les deux transitions (19 K) et sur l'anomalie (~ 17.2 K). Aucune donnée sous la seconde transition n'est montrée.

La figure 8.5a montre premièrement que le profil de tension dans la couche du haut est quasiment parfaitement linéaire dans l'état normal et que la chute de potentiel entre les contacts situés en $\pm x_V$ est de l'ordre de 1 mV. Sous la transition de la couche du bas, le profil de $V_1(x)$ s'affaisse rapidement en particulier parce que la tension appliquée en ± 2 mm, nécessaire pour faire circuler le courant constant I_0 dans l'échantillon, chute rapidement. En d'autres mots, la résistance totale de l'échantillon chute.

En s'approchant de la seconde transition, cette tension appliquée chute davantage. Néanmoins, sous l'effet de l'augmentation de la longueur caractéristique λ le profil de tension $V_1(x)$ à 17.2 K est plus grand qu'à 19 K sur un certain domaine de part et d'autre du centre de l'échantillon (voir l'agrandissement sur la figure). Si x_V se trouve dans ce domaine, la mesure de la chute de potentiel sera plus grande à 17.2 K qu'à 19 K. La mesure à $x_V = 1.5$ nm répond à ce critère, alors que ce n'est pas le cas pour la mesure $x_V = 1.8$ nm.

Les profils de tension normalisés de la figure 8.5b permettent de bien voir le passage du régime linéaire au régime hyperbolique entre 23 et 19 K. La tendance apparente de la courbe à 17.2 K à revenir vers le régime linéaire s'explique par l'augmentation de la longueur λ pendant la transition de la couche du haut.

Les figures 8.5c à 8.5e montrent les densités de courant dans chacune des couches ainsi qu'à travers l'interface. En particulier, la figure 8.5e permet d'apprécier directement l'augmentation graduelle de la longueur caractéristique sur laquelle le courant traverse l'interface au voisinage des contacts d'injection de courant avec la baisse de la température. Les profils de courant dans chacune des couches sont complémentaires ; le courant qui circule dans la couche du bas ne circule plus dans la couche du haut.

Il est important de remarquer que la densité de courant circulant dans la couche du haut est plus élevée à 17.2 K qu'à 19 K. La mesure de la chute de potentiel ΔV est en fait proportionnelle à

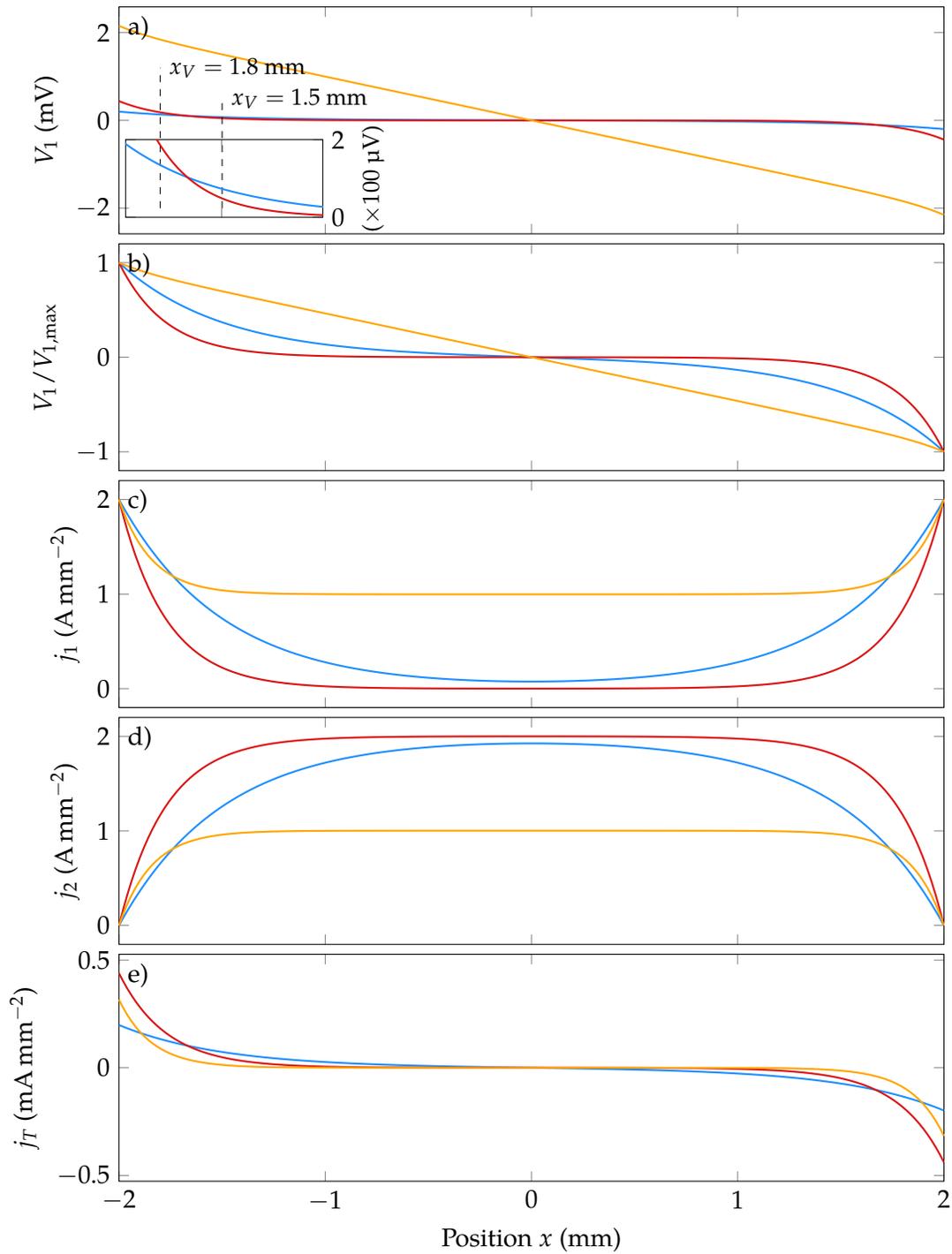


FIGURE 8.5 – Profils de tension et distribution du courant pour la simulation du modèle à barrière ohmique pour trois températures : sur l’anomalie à 17.2 K (—), entre les deux transitions à 19 K (—) et dans l’état normal à 23 K (—).

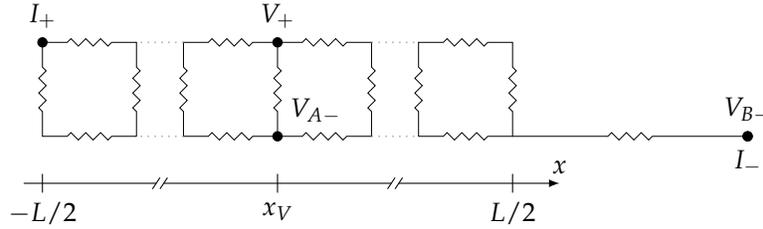


FIGURE 8.6 – Schéma de la configuration des contacts pour la mesure d'interface

l'intégrale du courant entre les deux contacts fois la résistivité du canal :

$$\Delta V \propto \rho_1 \int j_1(x) dx .$$

La variation de la tension mesurée est donc le produit de deux contributions.

En conclusion, on peut expliquer l'anomalie par une augmentation de la densité de courant dans la couche du haut attribuable à la chute de la résistivité proche de la transition supraconductrice. Pour que l'anomalie soit obtenue, il est donc nécessaire que l'augmentation de la densité de courant soit plus rapide que la chute de résistivité.

8.5 Mesure d'interface

Pour modéliser le transport à travers l'interface, on doit positionner un contact d'injection de courant de chaque côté de l'interface. On utilisera la configuration illustrée à la figure 8.6 qui permet de simuler la distribution de courant et la mesure de tension électrique sur l'îlot de gauche sur la figure 6.1b. L'injection du courant se fait aux extrémités opposées ($\pm L/2$) dans chacune des couches. On ajoute également une résistance supplémentaire au système pour simuler la résistance de la tranchée toujours présente dans les résultats de mesure. Cela a pour seul objectif de reproduire l'apparence des mesures expérimentales.

La configuration des contacts de courant impose que les conditions aux frontières soient les suivantes :

$$j_1(-L/2) = \frac{I_0}{t_1 \ell} \quad j_2(L/2) = \frac{I_0}{t_2 \ell} \quad j_1(L/2) = j_2(-L/2) = 0. \quad (8.44)$$

On considérera deux différences de potentiel dans notre étude que l'on notera ΔV_A et ΔV_B . Dans les deux cas, le contact V_+ sera positionné en x_V à la surface de l'échantillon. Le contact V_- sera soit directement sous le contact V_+ pour la mesure de ΔV_A ou au même endroit que le contact I_- pour la mesure de ΔV_B . La première configuration n'est pas expérimentalement réalisable, mais nous sera utile pour comprendre l'ensemble du système. La seconde différence de potentiel représente bien le genre de mesure expérimentale que nous ferons sur ce système.

8.5.1 Solution dans l'état NIN

On réécrit la forme générale de la solution pour la couche du haut :

$$V_1(x) = -D_1 \frac{x}{\lambda} + A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{-x/\lambda}. \quad (8.45)$$

Cette forme est légèrement différente de l'expression initiale 8.13 afin que les constantes soient encore définies positives pour ce cas spécifique. De plus, on omet encore la constante additive qui ne joue aucun rôle dans l'état normal.

Pour que cette solution respecte les conditions aux frontières pour cette configuration (équation 8.44), les constantes doivent prendre les valeurs suivantes :

$$D_1 = I_0 \frac{\lambda}{\ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1 + t_2 \sigma_2} \quad A_1 = \frac{D_1}{2t_1 \sigma_1} \frac{t_1 \sigma_1 e^{L/2\lambda} + t_2 \sigma_2 e^{-L/2\lambda}}{\sinh(L/\lambda)} \quad B_1 = \frac{D_1}{2t_1 \sigma_1} \frac{t_1 \sigma_1 e^{-L/2\lambda} + t_2 \sigma_2 e^{L/2\lambda}}{\sinh(L/\lambda)} \quad (8.46)$$

Les expressions explicites des différents profils de tension et de courant sont dans ce cas-ci trop lourdes pour que cela soit pertinent de les écrire.

8.5.2 Solution de l'état NIS

Lorsque la couche du bas est supraconductrice, le terme linéaire du profil de tension disparaît. La forme de celui-ci se limite donc aux deux exponentielles :

$$V_1(x) = A_1 e^{x/\lambda} + B_1 e^{-x/\lambda}. \quad (8.47)$$

On se rappelle que pour obtenir cette solution nous avons choisi le potentiel dans la couche du bas comme nul :

$$V_2(x) = 0.$$

L'application des conditions pour cette configuration permet d'obtenir les constantes suivantes :

$$D_1 = 0 \quad A_1 = \frac{I_0 \lambda}{2 \ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{e^{-L/2\lambda}}{\sinh(L/\lambda)} \quad B_1 = \frac{I_0 \lambda}{2 \ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{e^{L/2\lambda}}{\sinh(L/\lambda)} \quad (8.48)$$

Le profil de tension prend la forme d'un cosinus hyperbolique centré à l'extrémité $x = L/2$ de l'échantillon :

$$V_1(x) = I_0 \frac{\lambda}{\ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1} \frac{\cosh((L/2 - x)/\lambda)}{\sinh(L/\lambda)}. \quad (8.49)$$

Finalement on exprime les densités de courant :

$$\begin{aligned} j_1(x) &= \frac{I_0 \sinh((L/2 - x)/\lambda)}{t_1 \ell \sinh(L/\lambda)} \\ j_2(x) &= \frac{I_0}{t_2 \ell} \left(1 - \frac{\sinh((L/2 - x)/\lambda)}{\sinh(L/\lambda)} \right) \\ j_T(x) &= \frac{I_0 \cosh((L/2 - x)/\lambda)}{\lambda \ell \sinh(L/\lambda)}. \end{aligned}$$

On note en particulier que la densité de courant qui traverse l'interface n'est pas uniforme.

8.5.3 Solution de l'état SIS

Lorsque les deux couches sont supraconductrices, elles sont des équipotentielles. Les solutions pour les profils de tension sont donc des constantes. Par souci de cohérence avec la solution précédente, on fixe le potentiel dans la couche du bas à 0.

$$V_1(x) = C_1 \qquad V_2(x) = 0$$

La densité de courant qui traverse l'interface est uniforme en x et se calcule directement avec le courant total et la section de l'interface :

$$j_T(x) = \frac{I_0}{L\ell}.$$

En effet, le courant total injecté dans l'échantillon en I_+ doit traverser l'interface pour rejoindre le contact I_- .

La différence de potentiel entre les deux couches est déterminée par cette densité de courant et l'équation 8.18. On en déduit donc le potentiel électrique de la couche supérieure.

$$V_1(x) = \frac{I_0 h_T}{L\ell \sigma_T}$$

Pour mettre l'accent sur la continuité entre cette solution et la précédente on peut éviter d'introduire la constante C_1 et séparer le potentiel constant entre les constantes A_1 et B_1 de la manière suivante,

$$C_1 = 0 \qquad A_1 = B_1 = \frac{1}{2} \frac{I_0 h_T}{L\ell \sigma_T}. \qquad (8.50)$$

Cette valeur correspond justement à la limite $\sigma_1 \rightarrow \infty$ des expressions à l'équation 8.48. De plus, comme la longueur caractéristique diverge pour cette solution, les exponentielles tendent vers 1. Cela fait en sorte que A_1 et B_1 agissent comme des constantes additives et que l'on retrouve la

bonne valeur pour le potentiel de la couche du haut.

$$V_1(x) = A_1 + B_1$$

Finalement, on remarque que bien que les deux profils de tension ainsi que la densité de courant traversant l'interface soient tous des constantes, les densités de courant dans chacune des couches ne le sont pas. Leurs expressions sont en fait des droites dont les dérivées correspondent à la densité de courant j_T .

$$j_1(x) = \frac{I_0}{t_1 \ell} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{L} \right) \qquad j_2(x) = \frac{I_0}{t_2 \ell} \left(\frac{1}{2} + \frac{x}{L} \right)$$

8.5.4 Étude de la mesure d'interface

De la même manière que pour la mesure longitudinale, nous avons effectué une simulation de la courbe de résistance en fonction de la température pour la mesure de transport à travers l'interface. Les paramètres physiques de la simulation sont les mêmes que la mesure longitudinale qui sont présentés au tableau 8.1. Les paramètres géométriques sont néanmoins propres à cette simulation et sont listés au tableau 8.2. En particulier, le contact de tension situé au-dessus de l'interface sera positionné à deux endroits différents à des fins de comparaison.

On peut écrire les deux chutes de potentiel qu'on suivra durant cette étude. La première étant mesurée entre les deux points dans chacune des couches situés à la même position x_V :

$$\Delta V_A = V_1(x_V) - V_2(x_V) . \qquad (8.51)$$

La seconde tension est mesurée entre le même point à la surface et le contact d'injection de courant de l'autre côté de la tranchée. Notons que la résistance supplémentaire qui représente la tranchée est prise comme ayant les mêmes dimensions et caractéristiques physiques que la couche du bas qui participe à la formation de l'interface. La chute de potentiel entre ces deux points est donc la suivante,

$$\Delta V_B = V_1(x_V) - V_2(L/2) + I_0 \frac{L}{\ell} \frac{1}{t_2 \sigma_2} . \qquad (8.52)$$

La figure 8.7 présente les résultats de cette simulation en fonction de la température. Comme pour la mesure longitudinale on y retrouve les résistivités des deux couches (8.7a), les différences de potentiel (8.7b), l'évolution de la longueur caractéristique λ (8.7c) ainsi que des différentes constantes qui caractérisent les profils de tension et de courant dans l'échantillon (8.7d).

État normal

Les mesures de l'interface dans l'état normal sont compromises par la résistance de la tranchée. Il est donc difficile d'en tirer de l'information sur l'interface, en particulier pour la mesure ΔV_B .

Néanmoins, sur la figure 8.7b on remarque que les mesures ΔV_A pour les deux configurations

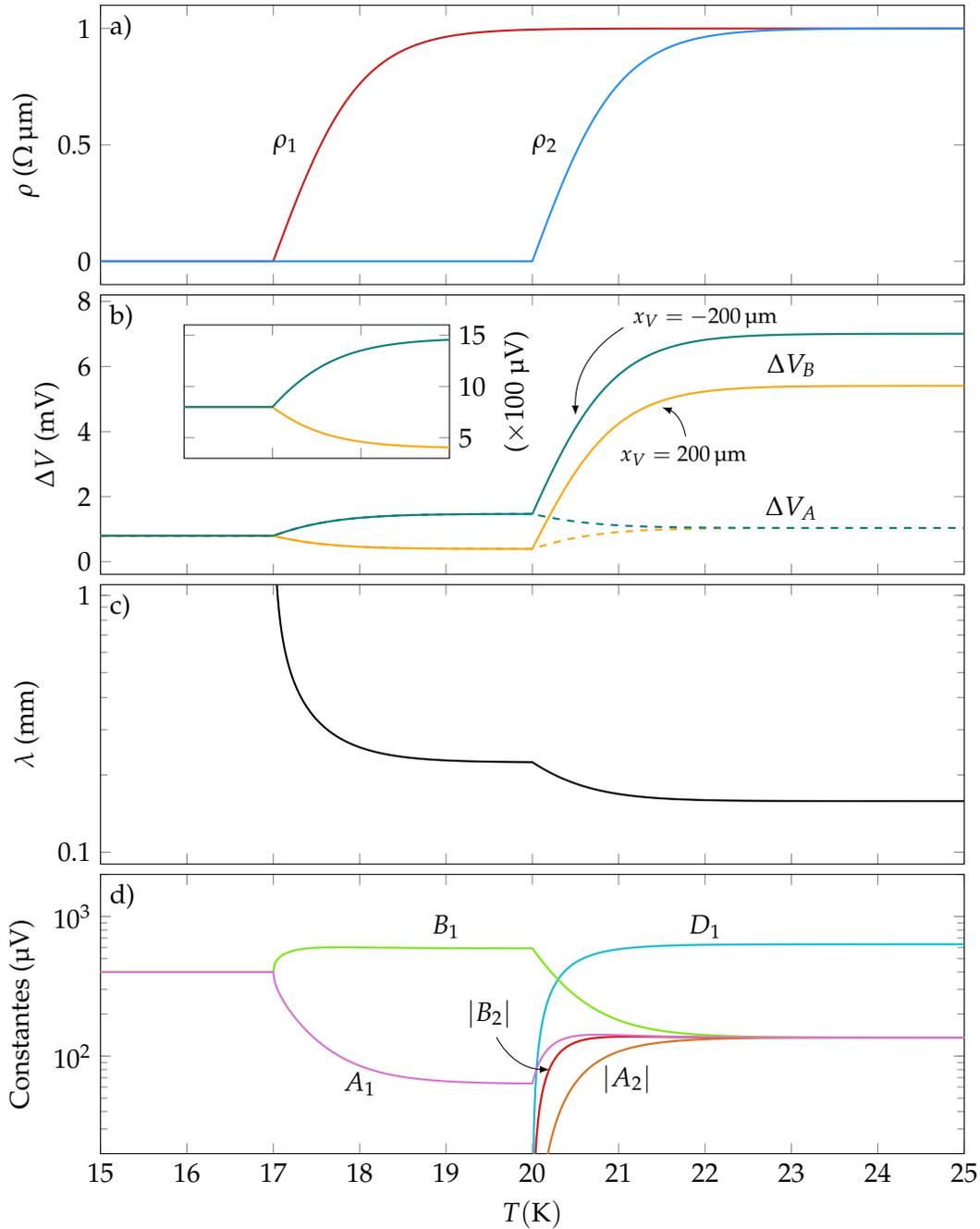


FIGURE 8.7 – Simulation numérique de la dépendance en température d’une mesure d’interface. Les paramètres de la simulation sont listés au tableau 8.2. (a) Résistivité ($\rho = \sigma^{-1}$) de la couche du haut (—) et de la couche du bas (—). (b) Chute de potentiel ΔV_A et ΔV_B mesurée pour deux positions du contact V_+ (— et —). (c) Progression de la longueur caractéristique λ . (d) Constantes des profils de tension des couches du haut et du bas. La solution équivalente de l’équation 8.50 est utilisée pour décrire le système dans l’état SIS.

Paramètre	Valeur
L	500 μm
x_V	$\pm 200 \mu\text{m}$
ℓ	250 μm
I_0	100 μA

TABLE 8.2 – Paramètres de la simulation de transport à travers l’interface

de contact sont très similaires pour $T \gg T_{c2}$. Cela implique que la densité de courant est égale en ces deux points. En effet, comme les deux couches ont la même conductance dans leur état normal, les constantes A_1 et B_1 sont égales (équation 8.46 et figure 8.7d) et le profil de j_T est symétrique par rapport à $x = 0$. Comme les positions du contact V_+ sont également symétriques, on observe des chutes de potentiel égales. Cela est donc un phénomène accidentel.

Première transition

Lorsqu’on abaisse la température, la conductivité de la couche du bas augmente à l’approche de la première transition. On observe évidemment une chute de la résistance de la tranchée qui caractérise principalement le comportement de ΔV_B . De plus, après la transition ΔV_A et ΔV_B coïncident, car la résistance de la tranchée s’annule.

En ce qui concerne spécifiquement la mesure ΔV_A , on constate que les deux configurations de contacts se séparent lors de la transition ; la mesure où x_V est plus proche du contact I_+ augmente, alors que la mesure sur le contact éloigné diminue. Cela implique que la densité de courant j_T suit le même comportement. Le courant injecté à la surface de l’échantillon a donc tendance à traverser l’interface proche du contact d’injection lorsque la conductivité de la couche du bas augmente.

Dans un cas limite extrême, la densité de courant j_T pourrait tendre vers 0 pour une distance suffisamment grande entre V_+ et I_+ . La différence de potentiel entre les deux couches serait alors nulle à ce point, malgré le fait que le courant traverse l’interface.

La différence de potentiel mesurée de part et d’autre de l’interface est donc extrêmement dépendante de la position du contact V_+ . Il semble donc qu’il ne sera pas possible de caractériser la fonction caractéristique I de V , éventuellement non linéaire, de l’interface dans cet état.

Pour contourner ce problème, il serait nécessaire de fabriquer des interfaces dont les dimensions seraient beaucoup plus petites que la longueur caractéristique λ . Selon nos simulations, cette longueur est typiquement de l’ordre de 100 μm .

Seconde transition

À l’approche de la seconde transition, la couche du haut devient à son tour une équipotentielle. Ce qui permet à la densité de courant j_T d’être uniforme sur toute la section de l’interface. C’est pourquoi on observe une chute de ΔV pour x_V proche du contact I_+ et une remontée dans le cas contraire. Les deux courbes se rejoignent sous la seconde transition. C’est le phénomène attendu si les deux côtés de l’interface sont supraconducteurs.

Pour mieux comprendre ce phénomène, définissons x_c comme le point où la densité de courant j_T avant la transition est égale à la densité de courant uniforme après la transition :

$$j_T(x_c) \equiv \frac{I_0}{L\ell} \quad \text{pour} \quad T_{c1} \ll T < T_{c2}.$$

À ce point, la chute de potentiel mesurée devrait être la même avant et après la transition. Les points situés à gauche de celui-ci ($x < x_c$) mesureraient une diminution de la différence de potentiel, alors que les autres ($x > x_c$) mesureraient une augmentation.

Cette augmentation de la différence de potentiel mesurée au cours de la seconde transition, est simplement due au fait mentionné plus haut que la densité de courant j_T devient très faible loin du contact I_+ dans l'état NIS. La transition supraconductrice de la couche du haut provoque une uniformisation de cette densité de courant et donc ce comportement particulier.

8.6 Limitation du modèle à barrière ohmique

Le modèle pour une barrière ohmique permet principalement d'expliquer sans ambiguïté deux phénomènes a priori contre-intuitifs : les remontées de la résistance apparente d'une bicouche au cours de sa seconde transition supraconductrice dans des mesures longitudinale et d'interface. Néanmoins, les simplifications qu'on a utilisées et qui nous permirent de résoudre complètement le système de manière analytique sont également les sources des limitations de ce modèle.

D'abord, ce modèle ne permet pas d'introduire une non-linéarité dans le transport à travers l'interface. En effet, si la barrière entre les deux couches est réellement de nature isolante, les électrons devront la traverser par effet tunnel, ce qui devrait engendrer une courbe I de V non linéaire. Cela est d'autant plus important si les densités d'états de part et d'autre de la barrière sont affectées par l'ouverture de gaps supraconducteurs. Nous couvrirons brièvement l'effet tunnel à la fin de ce chapitre à la section 8.8.

La seconde limitation est d'ordre géométrique. Pour ce modèle, on a utilisé une configuration très simple où l'injection du courant se fait de manière ponctuelle aux extrémités de la couche du haut. Cela reflète très mal les conditions expérimentales réelles où les contacts seront de dimensions finies et seront positionnés à une certaine distance des bords de l'échantillon. Ces deux considérations ont pour effet principal d'augmenter la surface de l'interface soumise aux plus grandes différences de potentiel et donc d'injecter une plus grande proportion du courant dans la couche inférieure.

Nos configurations avaient pour autres caractéristiques d'être symétriques. Dans le cas de la mesure longitudinale en particulier, cela avait pour effet d'imposer que les profils de tensions dans chacune des couches soient parfaitement antisymétriques. En particulier, dans l'état NIS, le potentiel de la couche inférieure se situe directement entre les tensions appliquées aux contacts de courant. L'introduction d'asymétrie dans la forme de l'échantillon, mais également dans la position des contacts, devrait débalancer rapidement les profils de tension.

Les mesures sur des systèmes réels sont donc sujettes à de nombreuses corrections par rapport au modèle de la barrière ohmique tel que nous l'avons élaboré. Il n'est pas réaliste d'introduire ces

corrections de manière analytique. C'est pourquoi nous avons développé un outil numérique pour traiter ce genre de système : les réseaux de résistances. Nous n'en ferons pas directement usage dans cette thèse, mais il pourrait être pertinent de l'appliquer éventuellement sur différents systèmes aux propriétés de transport non linéaires et inhomogènes. Pour cette raison, nous présentons cet outil à l'annexe C.

8.7 Commentaire sur les mesures de transport dans les hétérostructures

Comme on a pu le voir, la mesure de résistance sur un milieu inhomogène vient avec son lot de complications. Le courant électrique ne s'écoulant pas de manière uniforme, la mesure ne peut pas caractériser le milieu dans son ensemble. Cela compliquera évidemment l'interprétation des résultats et leur analyse.

On peut alors développer un modèle, comme nous l'avons fait, pour tenter de décrire les observations. Un bon modèle donnera des indications afin de concevoir une expérience qui permette de simplifier les conditions expérimentales ou d'isoler un élément du système. Par exemple, dans le cas des bicouches de LSCO et de PCCO, la définition d'une tranchée par gravure permet d'abord de forcer le courant à traverser l'interface et la mesure dans l'état SIS uniformise le courant.

L'étude théorique du transport dans les bicouches de LSCO et de PCCO nous aura donc appris qu'il est primordial d'user de précautions lorsqu'on effectue des mesures de transport sur des hétérostructures et qu'une préparation adéquate et judicieuse de l'échantillon mesuré devrait permettre d'obtenir des résultats significatifs.

8.8 Transport par effet tunnel

Le transport à travers l'interface entre les couches de LSCO et de PCCO sera potentiellement effectué par effet tunnel. Nous terminons donc ce chapitre avec une brève description de cet effet. Pour une description plus détaillée, on peut se référer au livre de Wolf [69].

8.8.1 Courant tunnel

L'effet tunnel décrit le passage d'une particule, d'énergie E et représentée par la fonction d'onde $\psi_E(z)$, à travers une barrière de potentiel $U(z, V)$ et de longueur h_T . Nous supposons déjà que la forme de la barrière peut être modifiée par l'application d'une tension électrique V entre les deux côtés de la barrière. Cet effet est purement quantique et on utilise l'équation de Shrödinger pour le décrire :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_E(z) + U(z, V) \psi_E(z) = E \psi_E(z) . \quad (8.53)$$

Si la particule est d'énergie plus élevée que celle de la barrière, elle pourra la franchir. Dans le cas contraire, sa fonction d'onde devient évanescence dans la barrière et la probabilité qu'elle puisse la traverser est donnée par le carré de sa fonction d'onde de l'autre côté. Pour un potentiel qui

dépend explicitement de la position, la fonction d'onde à travers la barrière est une exponentielle décroissante d'une fonction de la position, de l'énergie et de la tension sur la barrière :

$$\psi_E(z) = Ae^{-K(z,E,V)}.$$

Dans l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB), on peut écrire la fonction K sous la forme suivante,

$$K(z, E, V) = \int_{z_0}^z dz' \kappa(z', E, V) \quad \text{avec} \quad \kappa(z, E, V) = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} (U(z, V) - E)^{1/2}. \quad (8.54)$$

La coordonnée z_0 est un point de référence quelconque. Son choix influence cependant la constante de proportionnalité A . Pour simplifier les démonstrations basées sur des arguments de symétries, on choisit néanmoins de positionner la barrière entre $z = -h_T/2$ et $h_T/2$. La probabilité de passage d'une particule d'un côté à l'autre de la barrière est donnée par le ratio des probabilités de trouver cette particule à ces deux endroits :

$$D(E, V) = \frac{|\psi_E(h_T/2)|^2}{|\psi_E(-h_T/2)|^2} = \exp\left(-2 \int_{-h_T/2}^{h_T/2} dz \kappa(z, E, V)\right). \quad (8.55)$$

L'application d'une tension électrique V de part et d'autre de la barrière entraîne l'apparition d'un champ électrique dans la barrière et donc d'un gradient dans le potentiel $U(z, V)$. Dans l'approximation où le champ électrique est constant, la forme du potentiel électrique est donnée par l'équation suivante,

$$U(z, V) = U(z, 0) - eV \frac{z}{h_T}. \quad (8.56)$$

Nous allons maintenant tenter d'écrire le courant électrique qui s'établit par effet tunnel entre les côtés 1 et 2 de la barrière. Il existe, de part et d'autre de la barrière, plusieurs particules d'énergie différentes qui sont susceptibles de la traverser. La distribution du nombre de particules en fonction de leurs énergies est donnée par les densités d'états $g_1(E)$ et $g_2(E)$. Pour qu'une particule traverse la barrière de manière élastique, il est nécessaire qu'un état d'énergie E soit occupé du côté 1 et inoccupé du côté 2. L'occupation est déterminée par la fonction de Fermi-Dirac $f(E)$. L'application d'une différence de potentiel sur la barrière entraîne un déplacement relatif d'une grandeur eV des échelles d'énergie de part et d'autre de la barrière. Finalement, le courant électrique est proportionnel à la charge des porteurs, à leur probabilité de passage ainsi qu'à leurs vitesses v . On écrit donc le courant tunnel qui circule du côté 1 vers le côté 2 comme l'intégrale suivante,

$$J_{12}(V) = e \int dE D_{12}(E, V) v_1(E) g_1(E) g_2(E + eV) f(E) [1 - f(E + eV)].$$

On doit soustraire de ce courant, les particules qui effectuent le trajet inverse :

$$J_{21}(V) = e \int dE D_{21}(E, V) v_2(E) g_2(E) g_1(E - eV) f(E) [1 - f(E - eV)] .$$

Comme la barrière est probablement asymétrique, nous avons noté explicitement les directions des probabilités de passage. Le courant total s'exprime comme la différence de ces deux courants :

$$\begin{aligned} J(V) &= J_{12}(V) - J_{21}(V) \\ &= eDv \int dE g_1(E) g_2(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] . \end{aligned} \quad (8.57)$$

Pour ne pas compliquer inutilement notre traitement, nous avons supposé que les probabilités de passage et les vitesses sont des constantes. Ces approximations sont valables, en particulier si l'énergie eV est petite devant la hauteur de la barrière.

Pour des températures suffisamment basses où $k_B T \ll eV$, les fonctions de Fermi-Dirac agissent comme une fenêtre d'intégration et définissent les bornes de l'intégrale. Le courant tunnel prend alors la forme simplifiée suivante,

$$J(V) \approx eDv \int_{-eV}^0 dE g_1(E) g_2(E + eV) . \quad (8.58)$$

8.8.2 Non-linéarité

Il existe deux sources principales de non-linéarité dans la conductivité par effet tunnel : les variations dans les densités d'états et les déformations de la barrière.

Dans le cas où les densités d'états, les vitesses et les probabilités de passage sont indépendantes de l'énergie, ce courant dépend uniquement de la largeur de la fenêtre en énergie. Le courant est alors proportionnel à la tension électrique et on retrouve la loi d'Ohm. Si les densités d'états, dépendent de E , en particulier à l'intérieure de la fenêtre d'énergie pertinente, le courant ne sera pas linéaire avec la tension. Le courant tunnel est alors proportionnel au chevauchement des densités d'états décalées de eV dans la fenêtre d'énergie située entre $-eV$ et 0.

Pour illustrer cela, il est plus simple de considérer une seule densité d'états non constante. On suppose également que la hauteur de la barrière est beaucoup plus grande que eV de sorte que la probabilité de passage est également pratiquement constante. On calcule donc la dérivée du courant (équation 8.58) par rapport à la tension appliquée pour D et g_1 constants :

$$\frac{dJ}{dV} \approx eDv g_1 g_2(eV) . \quad (8.59)$$

La conductivité différentielle est, dans ce cas, directement proportionnelle à la densité d'états du côté 2 de l'interface. Cela illustre bien comment le transport par effet tunnel peut être non linéaire. Si, par exemple, un des matériaux est caractérisé par un gap au niveau de Fermi, la densité d'états devrait être nulle à $E = 0$ et donc la conductivité différentielle à tension nulle aussi. Si les deux

densités d'états ne sont pas constantes, la conductivité différentielle s'apparente alors au produit de convolution des deux densités d'états limité au domaine entre $-eV$ et 0 .

La non-linéarité peut également émerger de la déformation du potentiel de la barrière par l'application d'une tension. On illustre cela en remplaçant l'inclinaison de la barrière en fonction de la tension appliquée (équation 8.56) dans l'expression de la probabilité de passage (équation 8.55). On suppose une barrière initialement de hauteur constante pour simplifier la démonstration.

$$D(E, V) = \exp \left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-h_T/2}^{h_T/2} dz \left(U_0 - E - eV \frac{z}{h_T} \right)^{1/2} \right]$$

On considère que le potentiel appliqué est toujours petit devant la hauteur de la barrière. Cela nous permet de considérer V comme une perturbation. On effectue un développement en série de Taylor de l'intégrant. Comme le domaine d'intégration est symétrique, le terme linéaire en V et en z s'annule. On doit donc conserver le terme quadratique. Comme la barrière à tension nulle est constante, on peut facilement effectuer les intégrales sur z :

$$D(E, V) \approx D(E, 0) \exp \left[\frac{1}{48} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{h_T e^2 V^2}{(U_0 - E)^{3/2}} \right].$$

L'argument de la seconde exponentielle est petit, pour des raisons qu'on a déjà évoquées. On peut donc garder que les premiers termes du développement de la fonction exponentielle :

$$D(E, V) \approx D(E, 0) \left(1 + \frac{1}{48} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{h_T e^2 V^2}{(U_0 - E)^{3/2}} \right).$$

Ainsi, dans une situation où les densités d'états sont constantes, on observera tout de même une dépendance quadratique en tension de la conductivité différentielle.

8.8.3 Asymétrie

Une condition suffisante pour obtenir une conductivité différentielle asymétrique est que les probabilités de passage dans les directions opposées ne soient pas équivalentes. Nous allons rapidement montrer que cela implique que la barrière de potentiel est elle-même asymétrique. C'est-à-dire que,

$$D_{12}(E, V) \neq D_{21}(E, -V).$$

Pour une même tension, V les probabilités de passage d'une particule d'énergie E du côté 1

vers 2 et du côté 2 vers 1 s'écrivent ainsi :

$$D_{12}(E, V) = \exp \left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-h_T/2}^{h_T/2} dz \left(U(z, 0) - eV \frac{z}{h_T} - E \right)^{1/2} \right]$$

$$D_{21}(E, V) = \exp \left[2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{h_T/2}^{-h_T/2} dz \left(U(z, 0) - eV \frac{z}{h_T} - E \right)^{1/2} \right].$$

Pour la seconde équation, nous avons simplement effectué le chemin opposé en inversant les bornes d'intégration. Cela change également le signe de l'intégrale. On exprime ensuite celle-ci pour une tension opposée. On effectue immédiatement un changement de variables de $z \rightarrow -z$ pour obtenir l'expression suivante,

$$D_{21}(E, -V) = \exp \left[-2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} \int_{-h_T/2}^{h_T/2} dz \left(U(-z, 0) - eV \frac{z}{h_T} - E \right)^{1/2} \right].$$

Celle-ci est identique à la probabilité $D_{12}(E, V)$ à l'exception du signe de z dans la fonction du potentiel de la barrière. Ainsi, ces probabilités seront différentes, pour des tensions opposées, à la condition que la barrière de potentiel soit asymétrique. Autre dit, si

$$U(z, 0) \neq U(-z, 0).$$

La barrière qui apparaît à l'interface dans une jonction est généralement asymétrique si les deux matériaux utilisés ont des potentiels chimiques différents. En effet, lorsqu'on met ces matériaux en contact, des électrons du matériau au potentiel chimique le plus élevé migreront vers l'autre. Ce transfert de charges créera, dans l'interface, un champ électrique et donc un gradient dans le potentiel électrique. Ce gradient rendra donc automatiquement la barrière asymétrique.

8.8.4 Dépendance avec la température

Pour déterminer l'effet de la température sur les conductivités par effet tunnel, on dérive directement l'équation 8.57 par rapport à la tension électrique. On se place encore une fois dans le cas où la densité d'états g_1 est constante.

$$\frac{dJ}{dV} = eDvg_1 \int dE \frac{dg_2(E + eV)}{dV} [f(E) - f(E + eV)]$$

$$- eDvg_1 \int dE g_2(E + eV) \frac{df(E + eV)}{dV}$$

Pour que la mesure par effet tunnel soit pertinente, on doit généralement se placer à une température assez basse pour que la fonction de Fermi-Dirac varie beaucoup plus rapidement en énergie que la densité d'états. Dans le cas inverse, on ne pourra pas distinguer des variations de densité d'états plus abruptes que la largeur de $k_B T$. En d'autres mots, on veut que le second terme de l'équation précédente domine sur le premier.

On retrouve alors une expression qui apparait comme la convolution de la conductivité à température nulle (équation 8.59) avec la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac,

$$\frac{dJ}{dV} \approx \int dE eDv g_1 g_2(E) \left[-\frac{df(E)}{dV} \right]. \quad (8.60)$$

Cette dernière est une fonction piquée en $E = 0$, d'une largeur $k_B T$ et nulle partout ailleurs. La température agit donc comme un lissage sur la courbe de conductivité différentielle.

8.9 Application de la modélisation

L'objectif de ce chapitre était de prédire le comportement de mesures à 4 contacts de type longitudinales ou d'interface sur un système de deux couches supraconductrices séparée par une interface résistive. Nous verrons au chapitre suivant que le modèle de la barrière ohmique, bien que très simple, permet d'expliquer des comportements étranges observés dans des systèmes réels. La description exhaustive faite dans le présent chapitre sera en accord continuuel avec les observations expérimentales faites dans le régime des faibles courants et tensions. En particulier, l'observation d'une remontée de la résistance mesurée en abaissant la température ou encore la mesure d'un profil de tension exponentiel à la surface de l'échantillon, les deux dans le régime NIS, constitueront des signatures claires et uniques de la présence d'une interface résistive.

Finalement, les mesures d'interface utilisant des tensions et des courants plus élevés révéleront le caractère non linéaire de l'interface. On pourra alors s'appuyer sur le bref rappel du transport par effet tunnel de la section 8.8 pour interpréter nos résultats.

Chapitre 9

Résultats des mesures de résistance

La question centrale de cette thèse est la suivante : existe-t-il un transfert de charge entre deux cuprates de dopages opposés ? Si c'est le cas, cet effet pourrait générer un état électronique différent à la frontière entre ceux-ci. Nous utiliserons la mesure de la résistance afin d'évaluer si un comportement électronique différent de ceux attendus pour chacune des couches prises individuellement a lieu à l'interface entre les cuprates LSCO et PCCO.

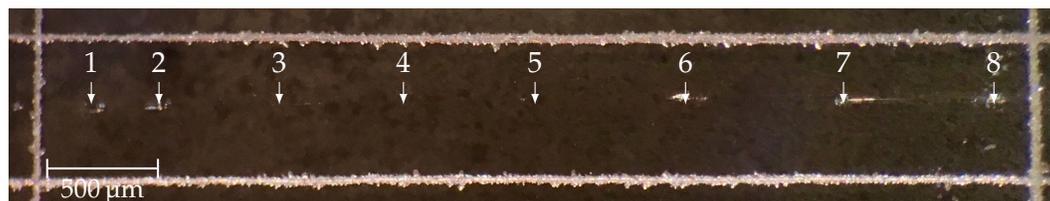
Nous décrirons d'abord l'échantillon ainsi que les géométries utilisées pour les mesures de résistance longitudinale et d'interface. Nous en profiterons pour identifier les différents contacts essentiels à ces mesures.

Les premières mesures de résistance longitudinale nous permettront d'identifier deux transitions supraconductrices, celles des couches de LSCO et de PCCO. Le déplacement des températures critiques avec l'application d'un champ magnétique sur l'échantillon sera utilisé pour confirmer cette identification.

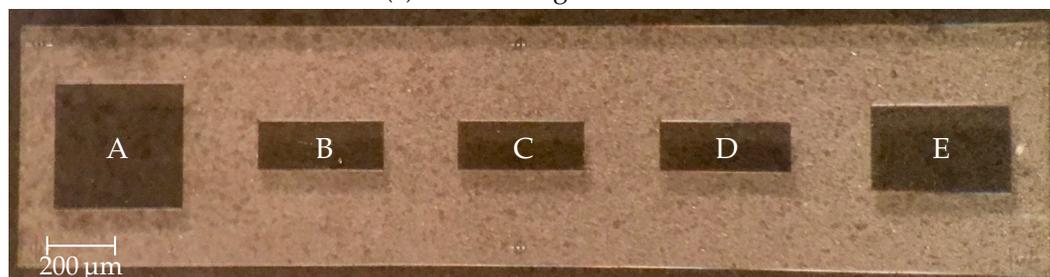
La forme étrange des courbes de résistance en fonction de la température, en particulier l'existence d'une résistance résiduelle pour des températures situées entre les températures critiques des deux couches, fournira le premier indice qu'un phénomène nouveau a lieu au niveau de l'interface. On mesurera ensuite le profil de tension à la surface de l'échantillon en utilisant huit contacts positionnés en ligne. L'évolution de ce profil avec la température et la comparaison avec les résultats des simulations au chapitre 8 nous confirmeront que l'interface se comporte de manière résistive, et ce, même lorsque la couche de LSCO est supraconductrice.

Avant d'aborder les mesures d'interface, nous devons d'abord confirmer que le chemin emprunté par le courant électrique permet d'effectuer des mesures significatives. Encore une fois, les résultats des simulations nous seront utiles à cet effet. Nous pourrons ensuite tenter de décrire davantage la nature de l'interface en effectuant des mesures de résistance directement à travers l'interface. Nos résultats nous indiqueront clairement qu'une portion d'épaisseur finie de la bicouche, à proximité de l'interface, agit comme une barrière très résistive entre les deux supraconducteurs.

Nous caractériserons ensuite le transport électrique à travers cette barrière à l'aide de la mesure de courbes IV. Celles-ci permettront de mettre en évidence un comportement non linéaire et asymétrique en tension. Les dépendances en température et en champ magnétique des courbes IV, nous indiqueront que l'interface se comporte comme une jonction tunnel entre, d'une part, l'état



(a) Mesure longitudinale



(b) Mesure d'interface

FIGURE 9.1 – Photographies des régions d'un échantillon utilisées pour les mesures de résistance longitudinale et d'interface. Ces images étant légèrement déformées par l'aberration géométrique du microscope, les échelles fournies ne sont pas très précises.

normal du PCCO et, d'autre part, un simple métal.

Nous concluons ce chapitre en proposant un scénario, basé sur le transfert de charge entre les couches de LSCO et PCCO, qui permet d'expliquer l'ensemble de nos résultats. En particulier, la barrière isolante sera décrite comme un isolant de Mott pour un dopage nul à mi-chemin entre les dopages de chacune des deux couches.

9.1 Échantillon pour la mesure de résistance

Les mesures de résistance, tant longitudinale que d'interface, ont été réalisées sur différentes sections d'un même échantillon. Celui-ci est composé d'une bicouche de $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ sur laquelle est déposée une seconde couche de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Ces couches ont chacune des épaisseurs moyennes de 63 et 117 nm respectivement. Il s'agit en fait du même échantillon que celui étudié par la mesure de la diffraction des rayons X à la section 5.3. La qualité cristalline de celui-ci est donc extrêmement bonne et ne comporte aucune trace mesurable de phase parasite. De plus, nous avons montré que l'interface entre le LSCO et le PCCO est directe et sans couche intercalée.

Des photographies au microscope des régions utilisées pour chacun de types de mesures sont présentées à la figure 9.1. Les spécificités de la préparation de l'échantillon seront détaillées au début de chacune des sections 9.2 et 9.4.

9.2 Résultats des mesures de résistance longitudinale

Rappelons que la mesure longitudinale consiste à injecter un courant par la surface d'une bicouche et à mesurer la différence de potentiel entre deux contacts également situés à la surface de l'échantillon. Le schéma d'une telle mesure est présenté à la figure 6.1a. La différence de potentiel mesurée à la surface est donnée par le courant qui circule dans la couche supérieure et la résistance entre les deux contacts de tension. Comme l'échantillon est une bicouche, la distribution du courant peut être inhomogène et dépendre, entre autres, des propriétés de transport de l'interface.

Les détails du montage expérimental et des appareils de mesurés utilisés ont déjà été couverts à la section 6.4.

9.2.1 Préparation de l'échantillon

La région utilisée pour la mesure longitudinale consiste en un rectangle d'environ $600(20) \mu\text{m}$ de largeur et de $4.4(1) \text{ mm}$ de longueur tracée à la pointe à diamant (section 6.2.1). Cette préparation, très simple, a l'avantage de ne faire intervenir aucune étape de fabrication susceptible de détériorer les propriétés de l'échantillon. Une photographie au microscope de cette région est présentée à la figure 9.1a. L'échantillon est ensuite installé sur notre porte-échantillon comportant la presse à contacts. Afin de mesurer plusieurs différences de potentiel, huit contacts pressés ont été positionnés en ligne au centre de l'échantillon. Bien que ces contacts aient été retirés sur la photo, on identifie quand même leurs positions approximatives.

9.2.2 Mesures entre 300 et 2 K sans champ magnétique

On effectue d'abord une simple mesure de résistance à 4 points (schéma 6.1a) à champ nul en fonction de la température à l'aide du système d'acquisition du PPMS[®]. On utilise les contacts 1 et 8 pour injecter un courant continu de $100 \mu\text{A}$ et on mesure la chute de potentiel entre les contacts 3 et 6. On balaie la température depuis 300 K jusqu'à 2 K pour obtenir une mesure de résistance effective en fonction de la température. Les résultats de cette mesure sont présentés à la figure 9.2. Insistons sur le fait que cette résistance est *effective*, car elle est mesurée sur une bicouche, un échantillon hétérogène. Pour être plus exacte, la courbe présentée sur la figure est la différence de potentiel mesurée entre les contacts 3 et 6, donc à la surface de l'échantillon, divisée par le courant injecté aux contacts 1 et 8.

Hautes températures

Il est d'abord intéressant d'utiliser les résistivités connues des matériaux qui composent chacune des couches afin d'évaluer la résistance équivalente attendue à 300 K (voir le tableau 1.2). On suppose une incertitude de 10 % pour ces valeurs. Ce calcul nécessite également les facteurs géométriques de l'échantillon ainsi que la distance entre les contacts de tension pour cette mesure, qui est d'environ $2.4(2) \text{ mm}$. Ces paramètres nous permettent d'évaluer les relations 8.22 et 8.23 dans le régime linéaire ($D_1 \gg A_1$). On estime alors que la résistance de l'échantillon devrait être

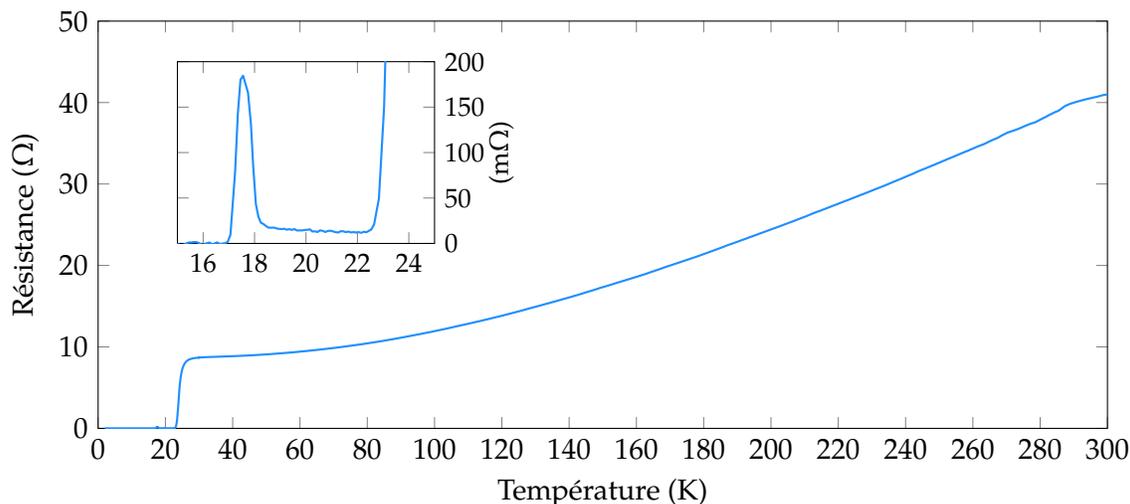


FIGURE 9.2 – Résistance longitudinale d’une bicouche de LSCO et de PCCO de 300 à 2 K sans champ magnétique appliqué. L’agrandissement permet d’observer deux changements rapides de la résistance qui s’apparentent à des transitions supraconductrices à des températures de 22 et 17 K. La seconde transition est également accompagnée d’un maximum dans la résistance.

d’environ,

$$R = \frac{\Delta x}{\ell} \frac{1}{t_1 \sigma_1 + t_2 \sigma_2} \approx 30(5) \Omega.$$

La résistance mesurée à 300 K étant de 40Ω , notre estimation semble valable. Néanmoins, le fait que l’échantillon soit légèrement plus résistif que ce qui était attendu pourrait signifier qu’une portion non négligeable de son épaisseur ne contribue pas au transport et qu’aucun courant n’y circule. Ceci pourrait effectivement être le cas si une zone plus résistive apparaissait à l’interface suite à un transfert de charge entre les deux couches. Les incertitudes, notamment sur les résistivités réelles des différents composés, nous empêchent d’en conclure davantage.

Cet exercice numérique nous apprend également que la majorité du courant électrique (environ 90 %) circule par la couche de PCCO dans l’état NIN. Cela est dû en partie à sa résistivité plus faible, mais également à son épaisseur qui est le double de celle de la couche de LSCO. Cela explique également que le comportement en température dans l’état NIN est très similaire à celui d’une couche mince de PCCO au dopage optimal ($x = 0.15$) [24, 70].

Basses températures

Aux plus basses températures, on observe d’abord une diminution abrupte de la résistance effective de l’échantillon. Nous confirmerons plus loin que celle-ci est effectivement provoquée par la transition supraconductrice de la couche de LSCO. Cette transition se termine autour de 22.5 K.

La résistance de l’échantillon n’est cependant pas nulle sous cette température, car on mesure

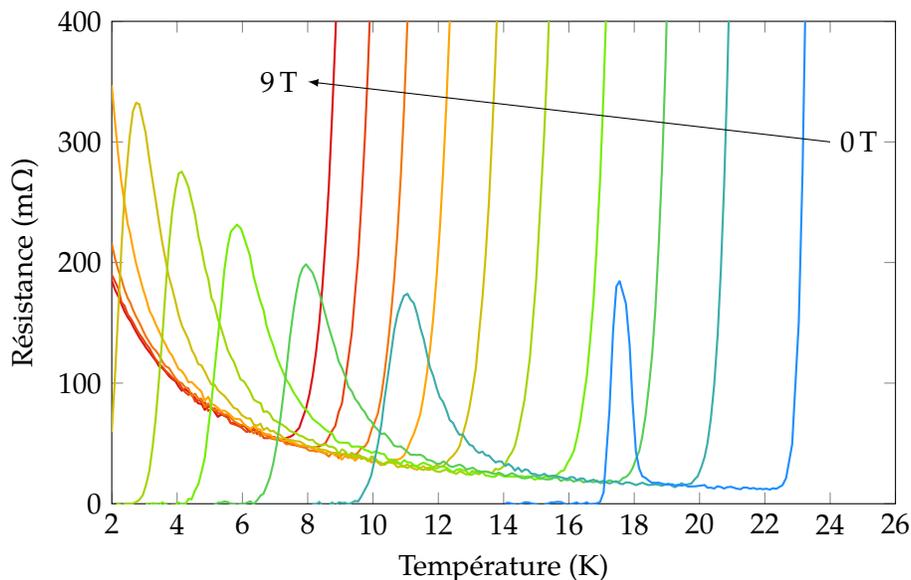


FIGURE 9.3 – Évolution des anomalies dans la résistance longitudinale d’une bicouche de LSCO et de PCCO avec l’application d’un champ magnétique. Les mesures sont effectuées entre 0 et 9 T par sauts de 1 T.

toujours une chute de potentielle petite, mais finie, entre les contacts 3 et 6. Cette résistance résiduelle suit une lente augmentation entre 22 et 19 K avant de monter et redescendre brutalement entre 18 et 17 K. Sous ces températures la résistance de l’échantillon est nulle.

Nous ferons référence à la première chute et au maximum dans la mesure de la résistance comme étant respectivement la première et la seconde anomalie dans la résistance longitudinale. Bien que les formes de ces anomalies partagent beaucoup de similitudes avec les résultats de notre modèle de la barrière ohmique (section 8.4), nous devons d’abord confirmer qu’elles sont respectivement associées aux transitions supraconductrices des couches de PCCO et LSCO. C’est le sujet de la prochaine section.

Notons finalement que ce genre de courbes de résistance en fonction de la température comportant ces anomalies, et en particulier, la remontée de résistance à la température critique du PCCO, a déjà été observé dans des bicouches de $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ sur $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ [71, p. 87].

9.2.3 Évolution des anomalies avec le champ magnétique et identification des transitions supraconductrices

Afin de confirmer le lien entre des anomalies et les transitions supraconductrices des couches de LSCO et de PCCO, nous avons appliqué un champ magnétique constant sur la bicouche durant la mesure de la résistance. Nous avons effectué des balayages en température pour des champs magnétiques de 0 à 9 T par sauts de 1 T. Les contacts d’injection de courant et de mesure de tension étaient les mêmes que pour les mesures précédentes. Les résultats de ces mesures sont présentés à la figure 9.3.

On remarque d'abord que la seconde anomalie, initialement à 18 K, se déplace beaucoup plus rapidement que la première. Étant donné que le champ critique H_{c2} pour le composé PCCO est beaucoup plus faible que celui du LSCO [72, 73], on s'attend effectivement à ce que la transition supraconductrice du premier se déplace plus rapidement avec l'application d'un champ magnétique. On peut donc déduire que ces anomalies sont respectivement associées aux transitions supraconductrices des couches de LSCO et de PCCO.

On aura donc à étudier les trois régimes distincts en fonction de la température que nous avons déjà identifiés au chapitre 8 : NIN, NIS et SIS.

9.2.4 Profil de tension à la surface de l'échantillon

La forme de la seconde anomalie est pour le moins surprenante. Les résultats obtenus via le modèle de la barrière ohmique au chapitre 8 nous indiquent qu'elle est potentiellement la signature d'une barrière résistive à l'interface entre les deux couches supraconductrices (voir la figure 8.4b). Ce même modèle prévoit également que le profil de tension en fonction de la position à la surface de l'échantillon devrait suivre la forme d'une fonction sinh dans l'état NIS.

Mesure du profil

Pour vérifier cela, nous avons mesuré le profil de tension à la surface de l'échantillon en utilisant une configuration similaire à celle présentée à la figure 6.1c. En injectant toujours le courant par les contacts 1 et 8, nous avons mesuré les différences de potentiel entre les contacts 2 à 7 et le contact de référence 5 situé proche du centre de l'échantillon (voir figure 9.1a).

Cela implique de mesurer 5 différences de potentiel différentes en même temps. Nous avons donc utilisé, pour cette expérience, le second montage basé sur une source de courant, un nanovoltmètre, un multiplexeur et notre logiciel d'acquisition maison. Pour éliminer toute tension parasite, nous avons effectué une série de courbes IV en balayant le courant entre -100 à $100 \mu\text{A}$ pour chaque 0.5 K entre 2 et 31 K. Nous avons ensuite évalué la résistance linéaire entre les paires de contacts comme la pente des courbes IV à courant nul :

$$R_{\text{lin}} \equiv \left. \frac{dV}{dI} \right|_{I=0}.$$

Les résistances linéaires pour les 5 paires de contacts sont illustrées à la figure 9.4a. La tension nulle entre le contact 5 et lui-même n'a pas été mesurée, mais est ajoutée pour faciliter la compréhension.

Pour chaque paire de contacts, on observe des courbes similaires de la résistance en fonction de la température avec des transitions autour de 17 et 22.5 K. Les contacts étant distribués de manière relativement homogène, on observe une évolution grossièrement linéaire en fonction du numéro du contact dans le régime NIN.

L'agrandissement (figure 9.4b) nous permet de constater que ce n'est cependant pas le cas dans le régime NIS où les résistances mesurées avec les contacts des extrémités sont finies alors que les autres sont presque nulles. Aussi, le rapport entre la valeur de la résistance au maximum et

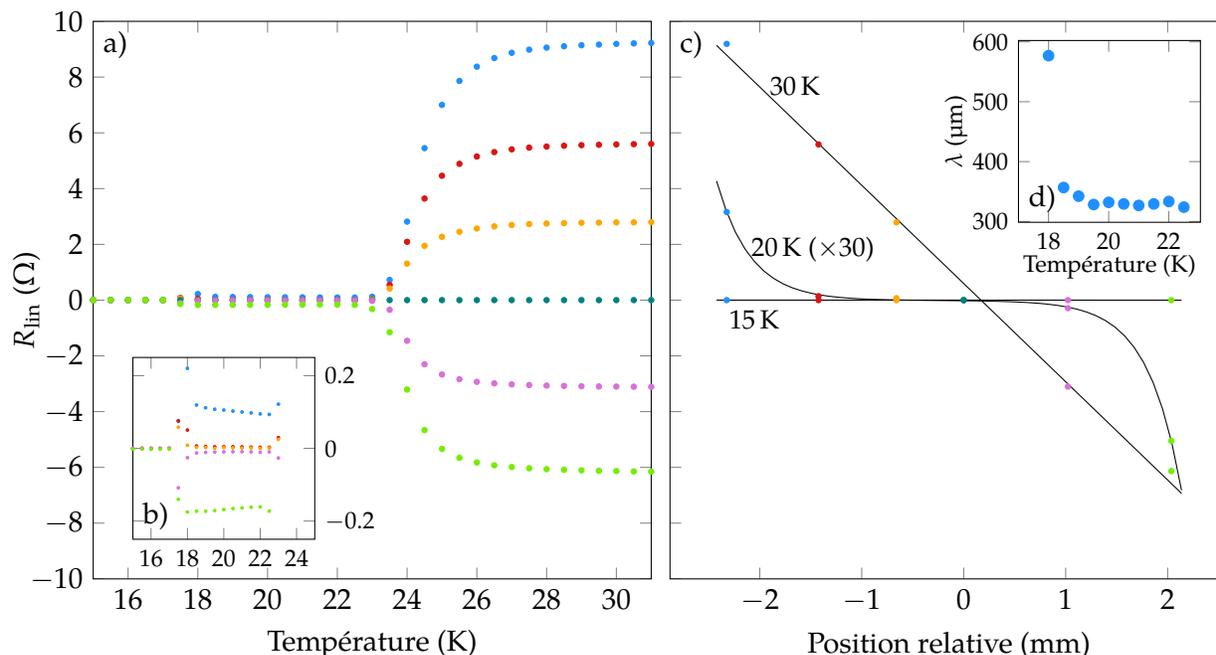


FIGURE 9.4 – Évaluation du profil de tension à la surface d’une bicouche de LSCO et de PCCO avec l’utilisation de 8 contacts. Les contacts 1 et 8 sont utilisés pour injecter le courant électrique. **a)** Résistance linéaire entre le contact 5 et les contacts 2 à 7 en fonction de la température (2 •, 3 •, 4 •, 5 •, 6 • et 7 •). La tension pour le contact 5 n’a pas réellement été mesurée, mais est illustré à titre indicatif. **b)** L’agrandissement permet d’observer que certaines résistances sont presque nulles et d’autres pas dans l’état NIS. **c)** Dépendance de la résistance linéaire en fonction de la position relative au contact 5 le long de l’échantillon pour 3 températures situées dans les trois régimes NIN (30 K), NIS (20 K) et SIS (15 K). Les lignes pleines (—) servent à mieux apprécier les différentes dépendances. **d)** La longueur caractéristique λ sur laquelle le profil de tension change à la surface de l’échantillon peut être suivie en fonction de la température dans l’état NIS.

celle dans le régime NIS est moins important pour les points situés près des contacts d’injection de courant. Cela est particulièrement visible pour le contact 7 (•). Nous avons également prédit ce phénomène au cours de nos simulations (figure 8.4b).

Pour suivre directement la forme du profil de tension à la surface de l’échantillon, on trace, à la figure 9.4c, les résistances linéaires en fonction de la position du contact pour 3 températures situées dans les régimes NIN, NIS et SIS. Comme il s’agit de résistances linéaires, le profil de tension à la surface de l’échantillon devrait suivre une courbe directement proportionnelle à celles présentées sur la figure.

Interprétation

À 30 K les deux couches sont dans leur état normal et conduisent l’électricité selon la loi d’Ohm. On observe donc une dépendance linéaire du profil de tension avec la distance. Le champ électrique longitudinal est donc constant tout comme la densité de courant circulant dans le plan de la

bicouche. Les déviations des valeurs expérimentales par rapport à la droite théorique sont probablement attribuables aux incertitudes sur les positions des contacts.

Lorsqu'on passe dans le régime NIS (20 K), la tension à la surface de l'échantillon n'est plus linéaire avec la distance. Elle suit plutôt une forme exponentielle en s'éloignant des contacts d'injection de courant. Cela indique d'abord qu'il y a toujours un courant qui circule longitudinalement dans la couche de PCCO, et ce, même si la couche inférieure de LSCO est supraconductrice.

Sous 17 K (courbe à 15 K), la couche supérieure de PCCO est supraconductrice et court-circuite la mesure. Le courant électrique s'écoule sans résistance électrique et la tension est nulle en tout point dans l'échantillon.

On peut estimer la longueur caractéristique λ sur laquelle la tension varie à la surface de l'échantillon dans l'état NIS en ajustant la fonction 8.16 au profil de tension. On peut suivre, à la figure 9.4d l'évolution de λ entre 18 et 22.5 K. Cette longueur est donnée par l'équation 8.17 qu'on réexprime ici en fonction des épaisseurs de la couche du haut (t_1), de la barrière à l'interface (h_T) et de leurs résistivités respectives.

$$\lambda^2 = t_1 h_T \frac{\rho_T}{\rho_1}$$

Elle semble suivre une lente augmentation en abaissant la température, mais elle reste néanmoins plus ou moins constante autour de 320(40) μm . Étant donné que la résistivité du PCCO dans cette gamme de température varie également très peu et est d'environ 20(5) $\mu\Omega\text{ cm}$ [24], on peut estimer la valeur du produit suivant,

$$t_1 h_T \rho_T = \lambda^2 \rho_1 \approx 2.0(6) \times 10^6 \Omega\text{ cm nm}^2.$$

On devra acquérir davantage d'information pour séparer ces différents facteurs.

On note également une augmentation abrupte de la longueur λ à 18 K. C'est la conséquence directe de la diminution de la résistivité de la couche de PCCO (ρ_1) à l'approche de sa transition supraconductrice.

9.3 Implications des résultats de la mesure longitudinale

Les mesures de résistance longitudinale dans l'état NIS nous indiquent qu'un courant circule dans le plan de la couche résistive de PCCO, et ce, même si la couche de LSCO est supraconductrice. On pourrait effectivement s'attendre à ce que cette dernière court-circuite tout l'échantillon.

Parce qu'elle est supraconductrice, le profil de tension dans la couche de LSCO doit être constant (équipotentielle). Les profils dans les deux couches étant différents, celles-ci doivent donc être séparées par une interface résistive. On en déduit qu'une portion de l'épaisseur de la bicouche, située proche de l'interface, conserve un comportement non supraconducteur et est suffisamment résistive pour empêcher le courant injecté dans la couche de PCCO de passer directement à la couche de LSCO.

On constate que le modèle de la barrière ohmique permet effectivement de reproduire l'en-

semble des caractéristiques des courbes de résistance en fonction de la température, mais également du profil de tension à la surface de l'échantillon, en particulier dans l'état NIS. Cet accord démontre également que la séparation des couches supraconductrices par une barrière résistive à leur interface s'effectue sur l'ensemble de l'échantillon et de manière homogène. Il n'y a donc pas de « trou » qui relie les deux couches à travers l'interface résistive. Cela est remarquable étant donné que les dimensions dans le plan sont de plus de 4 ordres de grandeur supérieurs à celle de l'épaisseur de la couche.

Pour l'instant, il nous est cependant impossible de confirmer si l'interface conserve sa nature résistive sous la température critique du PCCO. En effet, comme celui-ci court-circuite le passage du courant vers le LSCO, le courant n'a plus à traverser l'interface. Pour étudier le domaine de température sous 17 K, on doit donc effectuer une mesure d'interface qui forcera le courant à la traverser, même dans l'état SIS. Ce type de mesure nous permettra également d'étudier directement le transport à travers l'interface et non pas de manière indirecte comme on vient de le faire.

9.4 Résultats des mesures de résistance d'interface

La mesure d'interface vise à forcer le courant électrique à traverser l'interface, ce qui devrait permettre de caractériser directement ses propriétés de transport. La figure 6.1b en illustre le principe. Pour que cette mesure soit significative, deux conditions doivent être remplies. D'abord, comme il est impossible d'établir des contacts directs de chaque côté de l'interface, la chute de potentiel présente à l'interface doit pouvoir être isolée. Ce sera le cas si la couche inférieure (LSCO) est supraconductrice, en particulier le long des tranchées gravées par faisceau d'ions. Ensuite, le courant traversant l'interface doit être le plus uniforme possible. Pour ce faire, chaque côté de l'interface doit être au même potentiel, condition automatiquement remplie si chaque côté est dans un état supraconducteur. On utilisera donc principalement les résultats obtenus dans l'état SIS.

9.4.1 Préparation de l'échantillon

La mesure de résistance d'interface nécessite davantage de préparation que la mesure longitudinale. Un masque de résine est d'abord appliqué pour cacher les régions qui définissent les îlots à la figure 9.1b.

La région non protégée par le masque est ensuite gravée par un faisceau d'ions en utilisant les conditions lentes décrites à la section 6.2.3. Une description spécifique à cet échantillon est détaillée à la section 7.1. Une épaisseur totale de 120 nm de matière a ainsi pu être retirée. Cela correspond à un peu plus que l'épaisseur de la couche de PCCO de 117 nm mesurée par diffraction des rayons X (section 5.7.1). La couche de LSCO est donc pratiquement laissée intacte par la gravure.

On identifie les îlots par les lettres A à E. Ceux-ci sont tous de la même longueur, c'est-à-dire 500 μm . Les îlots A et E ont des largeurs de 500 et 333 μm respectivement. Les trois îlots du centre sont identiques et partagent une largeur de 200 μm . Les incertitudes sur ces dimensions sont d'environ 4 μm .

L'échantillon est ensuite monté dans la presse à contacts avec laquelle on applique deux contacts sur le dessus de chaque îlot. Le positionnement en ligne des îlots permet cette opération extrême-

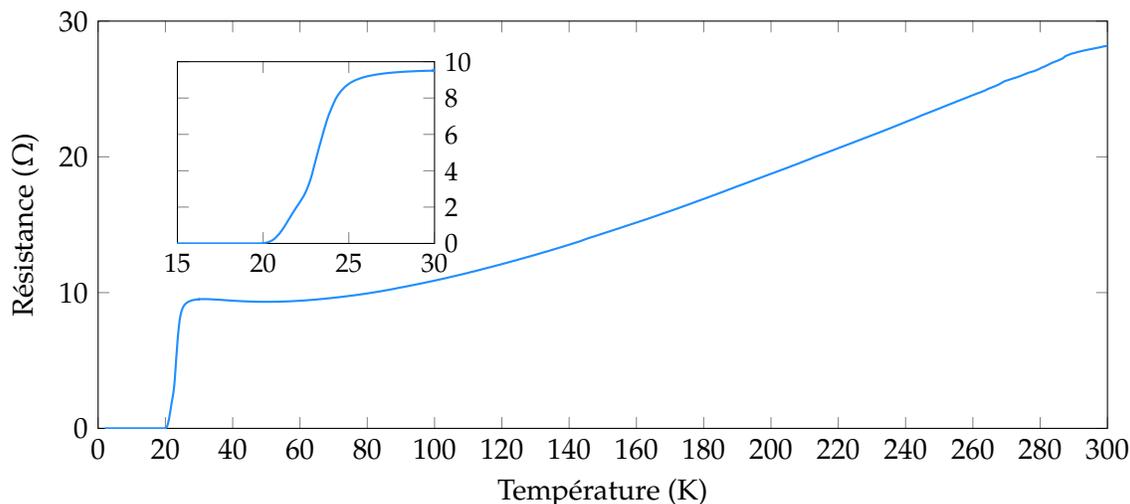


FIGURE 9.5 – Résistance de la tranchée entre des îlots. La transition supraconductrice est complète.

ment délicate. En effet, elle nécessite de positionner 10 contacts en même temps avec une précision d'environ $50\ \mu\text{m}$, et ce, à la main, sous le microscope. Ceux-ci doivent impérativement se situer sur le dessus des îlots, sans déborder, et évidemment ne pas être en contact les uns avec les autres.

9.4.2 Mesure de la tranchée

Pour isoler la résistance de l'interface dans une mesure du type présenté à la figure 6.1b, il est essentiel que la chute de potentiel à travers la tranchée soit négligeable devant celle à travers l'interface. Cela est évidemment le cas si cette tranchée est supraconductrice. On vérifie donc que la microfabrication de l'échantillon, en particulier la gravure par faisceau d'ions, n'a pas altéré les propriétés du LSCO.

Pour ce faire, on effectue une mesure de la résistance de la tranchée selon le schéma 6.1d. Le courant électrique est injecté sur le dessus des îlots A et E et la différence de potentiel est mesurée sur les îlots B et D (voir figure 9.1b). Cette mesure est effectuée en utilisant le système d'acquisition du PPMS[®] et les résultats obtenus sont reproduits à la figure 9.5.

Ces résultats permettent de confirmer que la tranchée de LSCO transite toujours dans l'état supraconducteur. Néanmoins, la température critique de résistance nulle a diminué de 22.5 à 20 K. De plus, on observe une transition qui s'effectue en deux temps. Cela semble indiquer que certaines portions de l'échantillon transitent toujours à 22.5 K alors que d'autres ont une température critique un peu plus basse. Ces observations laissent croire que la région située sous l'îlot C n'a pas été affectée et transite toujours à la température originale, alors que les portions qui forment la tranchée ont légèrement été affectées par les dommages liés à la microfabrication.

Cependant, la couche de LSCO est suffisamment en bon état pour permettre de conduire le courant électrique sans chute de potentiel sur un domaine de température assez large. Cette mesure de la tranchée nous confirme donc qu'il sera possible de négliger la résistance de la tranchée pour

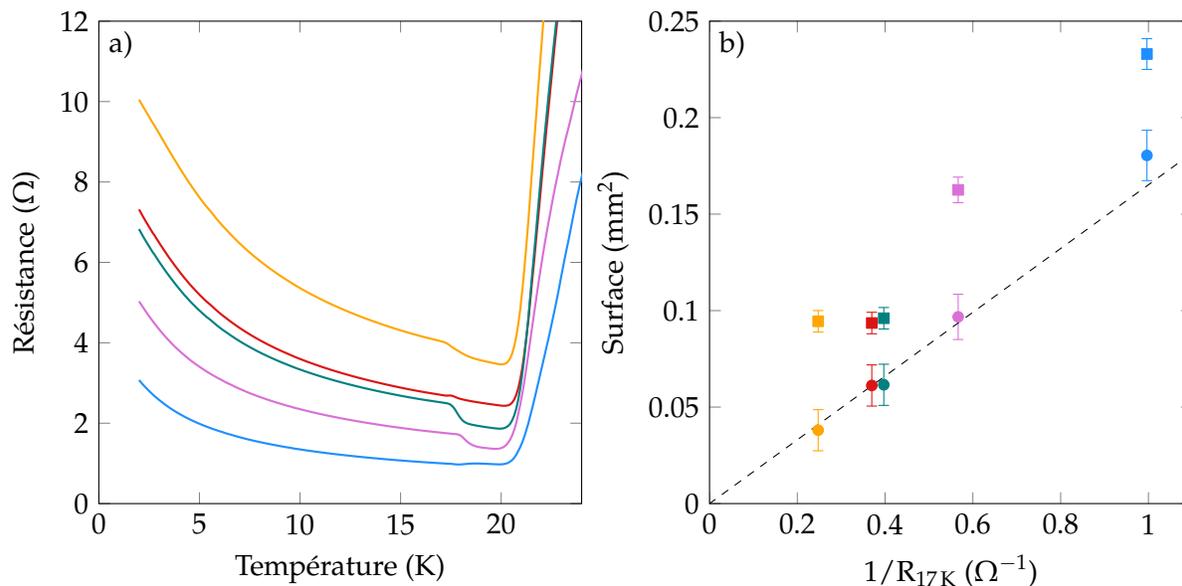


FIGURE 9.6 – a) Résistances d’interface entre le PCCO et le LSCO pour 5 îlots (A —, B —, C —, D — et E —). b) Dépendance de la conductance d’interface à 17 K avec les superficies totales (■) et effectives (●) des îlots.

des températures sous 20 K.

9.4.3 Description de l’injection du courant électrique

Nous avons vu à la section 7.2, que les contacts avaient tendance à s’oxyder et à retirer des atomes d’oxygène de la structure cristalline se trouvant immédiatement en dessous. Cette réduction entraîne également une dégradation des propriétés de transport électrique (section 7.3) ce qui peut modifier le chemin emprunté par le courant électrique injecté sur le dessus d’un îlot.

Pour que les mesures d’interface soient pertinentes, il est impératif que le courant injecté par le contact dans le PCCO traverse au LSCO via l’interface entre ces deux matériaux et non pas en passant par la région dégradée par l’oxydation des contacts (voir figure 7.5).

Pour ce faire, on effectue des mesures pour chacun des 5 îlots présents sur l’échantillon en utilisant des configurations basées sur le schéma 6.1b. Si le courant traverse l’interface entre le PCCO et le LSCO de manière uniforme, la résistance mesurée devrait être inversement proportionnelle à la superficie de l’îlot. La figure 9.6a présente les résistances des 5 interfaces mesurées en fonction de la température à l’aide du PPMS®.

Régime NIS

Notons que l’on observe des comportements différents d’un îlot à l’autre dans l’état NIS, c’est-à-dire entre 17 et 20 K. Dans la plupart des cas, la résistance mesurée remonte lors de la transition

supraconductrice du PCCO. Néanmoins, l'amplitude de cette remontée varie d'un îlot à l'autre et elle se transforme en une légère chute de résistance pour l'îlot A. Le modèle analytique de la section 8.5 prévoit ces deux comportements opposés et explique qu'ils sont principalement contrôlés par le positionnement relatif des contacts sur le dessus de l'îlot.

Régime SIS

Concentrons-nous maintenant sur l'état SIS, sous 17 K, où les couches de PCCO et de LSCO devraient être des équipotentielles loin de l'interface. On observe que toutes les mesures suivent une croissance de la résistance en abaissant la température. Comme toutes ces courbes sont semblables, il semble donc qu'elles mesurent le même genre d'interface. La conductance de l'interface devant être proportionnelle à sa superficie, on trace la relation de ces deux quantités à la figure 9.6b (■). On choisit de prendre la conductance à 17 K comme valeur de référence.

On constate alors que la superficie totale de chaque îlot est grossièrement proportionnelle à sa conductance ou à l'inverse de sa résistance. Ceci indique que le courant électrique traverse bien l'interface de manière uniforme. Néanmoins, les trois îlots de petite taille devraient avoir des résistances similaires. On observe plutôt qu'elles sont significativement différentes.

On pourrait expliquer ces variations de deux manières. D'abord, la nature même de l'interface pourrait varier d'un îlot à l'autre. En particulier, des différences dans l'épaisseur de la zone résistive pourraient entraîner des changements dans la résistance de l'interface. Il est néanmoins également possible que les superficies effectives des îlots aient été amputées par les régions dégradées. Comme nous n'avons pas de méthode pratique pour vérifier la première option, étudions la seconde.

À l'aide de photographies au microscope des îlots (exemple figure 7.3) et du programme de traitement d'images ImageJ [74], nous avons mesuré la portion intacte des surfaces par l'oxydation des contacts. En traçant ces surfaces effectives en fonction de la conductance (●), on obtient une bien meilleure corrélation. Il semble donc que les régions dégradées par l'ajout des contacts pressés ne contribuent pas à la conductance de l'interface. De plus, la corrélation linéaire entre les surfaces effectives des îlots et leurs conductances nous confirme que l'injection de courant se fait principalement directement dans la couche supérieure et que le courant traverse l'interface de manière très uniforme. Cela est donc conforme au scénario illustré à la figure 7.5c. Cette observation est cruciale et elle confirme que l'on peut caractériser le transport à travers l'interface malgré la dégradation de la bicouche dans les régions situées sous les contacts.

Étant donné que l'on peut corrélérer les conductances des îlots avec leurs superficies, il semble que l'interface isolante ait des caractéristiques qui sont très similaires d'un îlot à l'autre. On peut donc affirmer qu'elle est homogène sur la superficie de l'échantillon.

9.4.4 Caractérisation de la nature de l'interface (régime SIS)

Ayant confirmé que la chute de potentiel mesurée provient bien du passage du courant à travers l'interface entre le PCCO et le LSCO, nous pouvons tenter d'interpréter nos résultats. Les mesures présentées à la figure 9.6a nous indiquent donc qu'il existe une zone proche de l'interface et d'épaisseur finie qui agit comme une barrière résistive entre les portions supraconductrices des

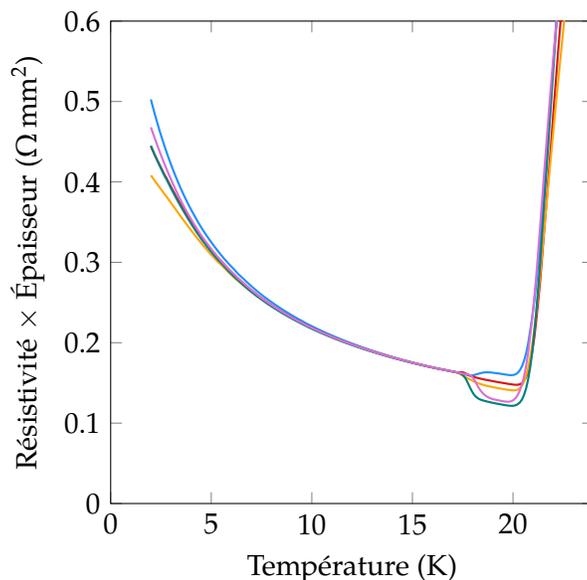


FIGURE 9.7 – Résistance par unité de surface de l’interface entre le PCCO et le LSCO pour les 5 îlots (A —, B —, C —, D — et E —).

couches de LSCO et de PCCO. On a montré au chapitre 5, qu’il n’y a pas de phase intercalée à l’interface pour l’échantillon présentement étudié. Cette barrière apparaît donc à même les structures du LSCO et du PCCO. Autrement dit, le comportement électronique de ces matériaux est altéré proche de l’interface.

Afin de caractériser les propriétés de l’interface, on aimerait calculer sa résistivité. Nous avons déjà mesuré la section de celle-ci, mais nous n’avons aucun moyen de connaître précisément son épaisseur. En multipliant la résistance (R) de l’interface de chaque îlot par sa surface effective (A), on obtient le produit de la résistivité (ρ) de l’interface avec son épaisseur (h_T) :

$$\rho_T h_T = RA.$$

La mesure de la surface à l’aide des photographies des îlots n’est pas très précise. On suppose que le passage du courant électrique à travers l’interface permet d’évaluer beaucoup plus précisément celle-ci. Afin de comparer les mesures sur les différents îlots, on les normalise donc en les multipliant avec leurs surfaces effectives obtenues à l’aide du graphique 9.6b.¹ Les mesures de résistivité en fonction de la température ainsi obtenues sont présentées à la figure 9.7.

On remarque une excellente reproductibilité du comportement de la résistivité en fonction de la température pour les 5 îlots.

Afin de valider à nouveau notre modèle, on combine le résultat obtenu à la section 9.2.4 et la

1. Cette opération revient à simplement diviser la résistance par la résistance de référence à 17 K et à appliquer la pente de la corrélation entre la surface effective et $1/R_{17K}$.

valeur de $\rho_T h_T$ à 20 K ($0.15(1) \Omega \text{ mm}^2$) pour retrouver l'épaisseur de la couche supérieure t_1 .

$$t_1 = \frac{\rho_1 \lambda^2}{\rho_T h_T} = \frac{2.0(6) \times 10^6 \Omega \text{ cm nm}^2}{0.15(1) \Omega \text{ mm}^2} \approx 130(40) \text{ nm}$$

La valeur obtenue est comparable à l'épaisseur de 117(4) nm mesurée par la diffraction des rayons X, notamment à cause des incertitudes relativement grandes, encore une fois attribuables aux valeurs approximatives des résistivités des couches minces prises individuellement. On peut donc affirmer que le modèle analytique de la bicouche permet d'obtenir un bon accord avec les ordres de grandeur des mesures expérimentales.

L'interface entre le PCCO et le LSCO suit le comportement d'un semiconducteur ou d'un isolant, car sa résistance augmente rapidement en abaissant la température. On remarque néanmoins certaines variations d'un îlot à l'autre aux basses températures. À 2 K, la résistivité croît avec les dimensions de l'îlot. Comme toutes ces mesures sont effectuées à un courant constant de 100 μA , la densité de courant est plus élevée pour les îlots plus petits. L'interface résistive entre les couches de LSCO et de PCCO est peut-être sujette à un comportement non linéaire. Nous approfondirons cette question à l'aide de courbes IV à la section 9.6.

9.4.5 Caractérisation de la nature de l'interface (régime NIS)

L'application d'un champ magnétique réduit les températures critiques des deux couches de manière à ce qu'il existe toujours un domaine de température où la bicouche se retrouve dans l'état NIS. En effectuant une série de mesures à différents champs magnétiques, on peut alors reconstruire la courbe de résistance de l'interface en fonction de la température dans l'état NIS.

Les figures 9.8a et b permettent ainsi de suivre les dépendances de la résistivité d'interface dans les états SIS (ligne ---) et NIS (ligne) pour les îlots A et D. On présente les résultats pour ces îlots en particulier, car ils présentent les deux comportements possibles pour l'état NIS.

Dans tous les cas, on remarque que la dépendance dans l'état NIS est extrêmement similaire à celle dans l'état SIS. Cela semble donc indiquer que la supraconductivité de la couche de PCCO ne joue pas un rôle important dans la résistance de la barrière isolante. La différence entre les courbes --- et provient donc uniquement de la chute de potentielle supplémentaire due au courant circulant dans le plan de la couche de PCCO résistive.

9.5 La nature de l'interface

Il ne fait aucun doute que les propriétés électroniques à l'interface entre LSCO et PCCO sont très différentes de celles de ces deux matériaux. L'optimisation de la qualité des bicouches, l'élimination de la phase parasite ainsi que les images TEM de l'interface excluent la possibilité que cette barrière isolante soit due à une structure additionnelle à l'interface. Néanmoins, d'autres scénarios sont envisageables quant à la nature de ce phénomène. Nous en explorerons trois : 1) une concentration d'oxygène plus élevée à l'interface, 2) la présence de déformations structurales et 3) le transfert de charge entre des matériaux aux potentiels chimiques différents.

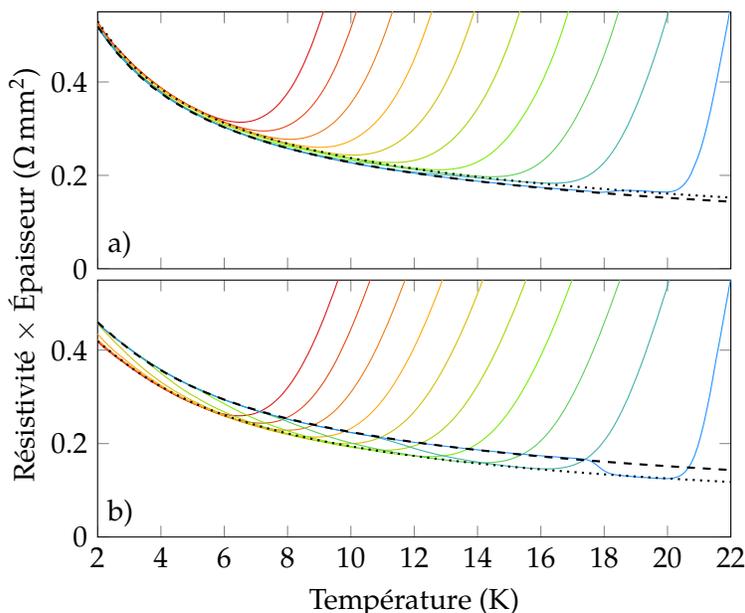


FIGURE 9.8 – Évolution de la résistance de l’interface entre le PCCO et le LSCO avec l’application d’un champ magnétique pour les îlots a) A et b) D. Les domaines en température situés entre les transitions supraconductrices des deux couches nous permettent d’étudier le comportement de l’interface dans l’état NIS. Les lignes pointillées (--- et -.-.-) permettent de suivre respectivement les dépendances dans les états SIS et NIS.

9.5.1 Concentration en oxygène proche de l’interface

D’abord, nous savons que le matériau $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ passe d’un comportement semi-conducteur à métallique en fonction de sa concentration en oxygène [75, 76]. Étant donnée le changement de gaz à l’intérieur de la chambre d’ablation durant le dépôt des bicouches (voir la section 2.2.2), il serait possible que la concentration en oxygène des premiers plans atomiques de la couche de PCCO fasse en sorte qu’il soit beaucoup plus résistif. Cela pourrait expliquer la présence d’une zone résistive à l’interface. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué une mesure de résistance longitudinale sur une bicouche entièrement déposée sous oxygène (voir la section 2.2.1). Les résultats sont présentés à la figure 9.9.

Mentionnons d’abord, que la transition supraconductrice à 11 K ne peut être que celle de la couche de LSCO, car le PCCO déposé sous oxygène ne devient jamais supraconducteur. De plus, la transition est particulièrement basse principalement parce qu’aucune optimisation n’a été effectuée pour ce type de couche.

Ensuite, on observe, également pour cette bicouche, une résistance résiduelle sous la T_c du LSCO qui remonte en abaissant la température. Selon le modèle de la barrière ohmique, en particulier la section 8.2.1, cela indique que la résistance selon l’axe c de l’interface est plus grande que celle de la couche de PCCO. Étant donné que la concentration d’oxygène est, à priori, uniforme dans cette bicouche, elle ne peut pas être la cause de la plus grande résistance à l’interface.

Pour appuyer davantage ce point, on calcule l’épaisseur nécessaire de la zone isolante pour atteindre les valeurs de résistance mesurées. À une température de 2 K, le produit $\rho_T h_T$ est d’envi-

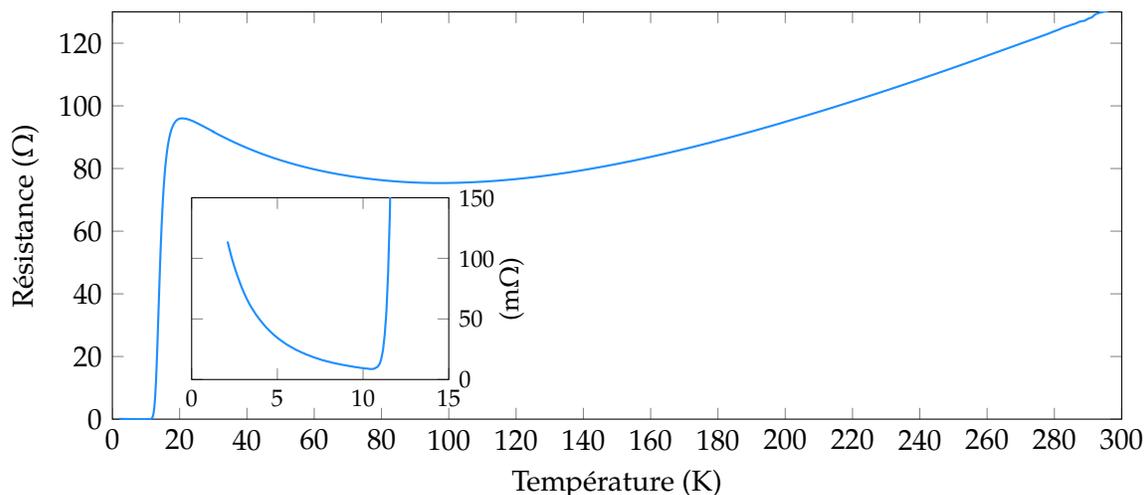


FIGURE 9.9 – Résistance longitudinale d’une bicouche de LSCO et de PCCO déposée sous O_2 de 300 à 2 K sans champ magnétique appliqué. L’agrandissement permet d’observer une résistance résiduelle sous la température critique de la couche de LSCO.

ron $0.5 \Omega \text{ mm}^2$. La résistivité selon l’axe c du composé $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ déposé sous oxygène est de l’ordre de $7 \Omega \text{ cm}$ [25] (voir le tableau 1.2). Cela implique que l’interface devrait faire $7 \mu\text{m}$ d’épaisseur pour obtenir les résistances observées. Cela correspond à près de deux ordres de grandeur de plus que l’épaisseur totale de la bicouche ! Ce scénario peut donc définitivement être écarté.

9.5.2 Contraintes à l’interface

Au chapitre 5, nous avons montré que les dislocations à l’interface entre le LSCO et le PCCO entraînent des déformations structurales qui s’étendent sur quelques nanomètres de part et d’autre de l’interface. Les propriétés électroniques sont susceptibles d’être modifiées par de telles déformations et pourraient provoquer une augmentation de la résistance proche de l’interface. Les effets de la pression hydrostatique ou uniaxiale ont déjà été démontrés pour le composé LSCO [6, 77]. En contre partie, la pression n’a que très peu d’effet sur la température critique des cuprates dopés aux électrons comme le PCCO [78].

En particulier, la résistivité selon l’axe c dans le composé $\text{La}_{1.855}\text{Sr}_{0.145}\text{CuO}_4$ change environ d’un facteur 2 pour une pression de 8 GPa. À cette pression le paramètre de maille c change quant à lui de plus de 1 % [79]. Nous avons mesuré que les déformations présentes à l’interface dans nos bicouches sont de l’ordre de 0.1 %. Ainsi, il apparaît comme impossible que les déformations puissent engendrer une augmentation suffisante de la résistivité pour expliquer les valeurs de résistance mesurées à l’interface.

9.5.3 Transfert de charge

Le phénomène du transfert de charge, similaire à l'effet analogue pour les jonctions $p-n$ à base de semiconducteurs, devrait générer une zone d'appauvrissement proche de l'interface [19, 20]. Cela devrait faire diminuer la densité de porteurs de charge dans une zone proche de l'interface et faire tendre les matériaux vers leur état isolant de Mott que l'on retrouve à dopage nul (voir le diagramme de phase des cuprates à la figure 1.3).

On peut imaginer qu'il est très difficile de mesurer la résistance selon l'axe c dans les composés parents La_2CuO_4 et Pr_2CuO_4 qui sont très isolants. En effet, nous n'avons pas été en mesure de trouver ce genre de mesures dans la littérature. Néanmoins, nous avons rassemblé au tableau 1.2 une liste de résistivités pertinentes dans les composés dopés. Nous nous en servons pour estimer une valeur minimale de cette résistivité pour les deux composés.

Le transport dans ces composés et dans cette direction s'effectue probablement de manière incohérente [80] et ne devrait pas dépendre particulièrement de la structure de bande, mais plutôt de la distance entre les sites par lesquels les électrons se déplacent et du nombre de porteurs de charge. En particulier, on peut comparer les valeurs mesurées pour les composés $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ à des dopages respectifs de 2 et 2.5 %. On constate qu'elles sont effectivement du même ordre de grandeur, ce qui nous permet d'affirmer que les résistivités de ces deux matériaux, aux très faibles dopages, sont similaires.

Le plus bas dopage sur lequel des mesures de résistance selon l'axe c ont été réalisées est de 1 % dans le LSCO. On estime donc qu'une zone complètement dépeuplée à l'interface aurait une résistivité d'au moins $1 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$. Étant donné les valeurs du produit $\rho_T h_T$ que nous avons mesurées, l'épaisseur de la barrière isolante ne devrait pas excéder quelques dizaines de nm.

$$\frac{RA}{\rho_T} = h_T \qquad \frac{0.5 \Omega \text{ mm}^2}{1 \times 10^4 \Omega \text{ mm}} = 50 \text{ nm}$$

Cette épaisseur est réaliste et constitue une valeur maximale. En effet, la résistivité des matériaux non dopés pourrait être beaucoup plus grande que celle des matériaux faiblement dopés. De plus, si l'interface est complètement isolante, le transport pourrait alors s'effectuer par effet tunnel. Dans ce cas, la résistance de l'interface serait exponentielle avec son épaisseur, non pas linéaire, et ce calcul ne serait plus valable. Dans tous les cas, l'épaisseur de la zone résistive ne pourrait être que plus petite.

Parmi les trois scénarios que nous avons explorés, l'émergence d'une barrière isolante de Mott à l'interface entre le $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et le $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ par dépeuplement des porteurs de charge proche de l'interface via un mécanisme de transfert de charge est la seule qui permette d'obtenir une interface suffisamment résistive pour reproduire nos résultats expérimentaux. Elle constitue donc l'explication la plus plausible.

Ce mécanisme étant une propriété intrinsèque à la combinaison de deux matériaux, l'interface devrait être homogène sur toute sa superficie. Elle ne devrait que très peu dépendre des défauts et des particularités locales de la structure et de sa composition. C'est en quelques sortes un argument topologique qui impose que la densité de porteurs diminue aux alentours de l'interface. Les deux autres scénarios ne sont pas sujets à ce type de contrainte.

Finalement, mentionnons que ce transfert de charge est prévu par les travaux théoriques de nos

collaborateurs [20]. La différence avec le système semiconducteur analogue est que la zone d'appauvrissement n'est pas le résultat d'un gap dans la structure de bande, mais bien d'une transition de Mott due aux interactions électron-électron. Dans cette région le dopage effectif est nul et le gap de Mott s'ouvre. C'est pourquoi cette région a été baptisée plateau d'appauvrissement de Mott.

9.6 Courbes IV de l'interface isolante

Afin d'investiguer la non-linéarité du transport à travers l'interface entre les couches de LSCO et de PCCO, nous avons effectué des séries de courbes IV sur les 5 îlots en variant la température, mais également le champ magnétique. Ces mesures ont été réalisées dans la configuration de mesure d'interface à l'aide du PPMS[®] et du montage alternatif composé d'une source de courant et d'un nanovoltmètre. L'acquisition était contrôlée par notre logiciel maison. Notons que le courant injecté se limitera, en valeur absolue, à environ 6 mA afin d'éviter le chauffage de l'échantillon par effet Joule à travers les résistances de contacts.

On présentera d'abord les données obtenues à 2 K et nous en extrairons la conductivité différentielle. On pourra alors constater que le transport à travers l'interface est très non-linéaire et également asymétrique. En utilisant les différentes dimensions des îlots de l'échantillon, nous vérifierons la reproductibilité des mesures de conductivité. Nous étendrons cette vérification à un second échantillon.

On utilisera ensuite l'ensemble des données recueillies pour déduire le type de transport à travers l'interface. Nous verrons qu'il s'agit de transport par effet tunnel à travers le plateau de Mott. Nous tenterons de déterminer la nature des matériaux en contact direct avec les deux côtés de cette barrière en étudiant l'évolution de la conductivité avec la température et l'application d'un champ magnétique. Finalement, nous concluons que toutes nos observations sont compatibles avec un scénario unique de transfert de charge dans l'interface p - n à base de cuprates supraconducteurs.

9.6.1 Résultats

La figure 9.10a présente les courbes obtenues à une température de 2 K et sans champ magnétique appliqué. On présente ces résultats comme le courant électrique pour une tension donnée. Spécifions tout de même qu'en pratique, nous avons imposé le courant traversant l'interface, et nous avons mesuré la différence de potentiel de part et d'autre de celle-ci. Notons également que les bornes positive et négative de la source de courant et du nanovoltmètre étaient connectées au LSCO et au PCCO respectivement.

La courbe IV de l'îlot E (—) ne passe pas par l'origine en $I = 0$ et $V = 0$. Cela s'explique par la présence de tensions parasites sur les câbles qui relient le nanovoltmètre à l'échantillon. Ces tensions sont généralement d'autant plus grandes que les résistances de contacts sont importantes, ce qui était le cas pour cet îlot. On peut généralement corriger ce problème en soustrayant la tension à courant nul.

L'application d'un courant de plusieurs mA permet de révéler une forte non-linéarité et une légère asymétrie dans les propriétés de transport de la barrière isolante. Rappelons que les mesures de résistance présentées plus tôt dans ce chapitre étaient effectuées avec un courant de 100 μ A, ce

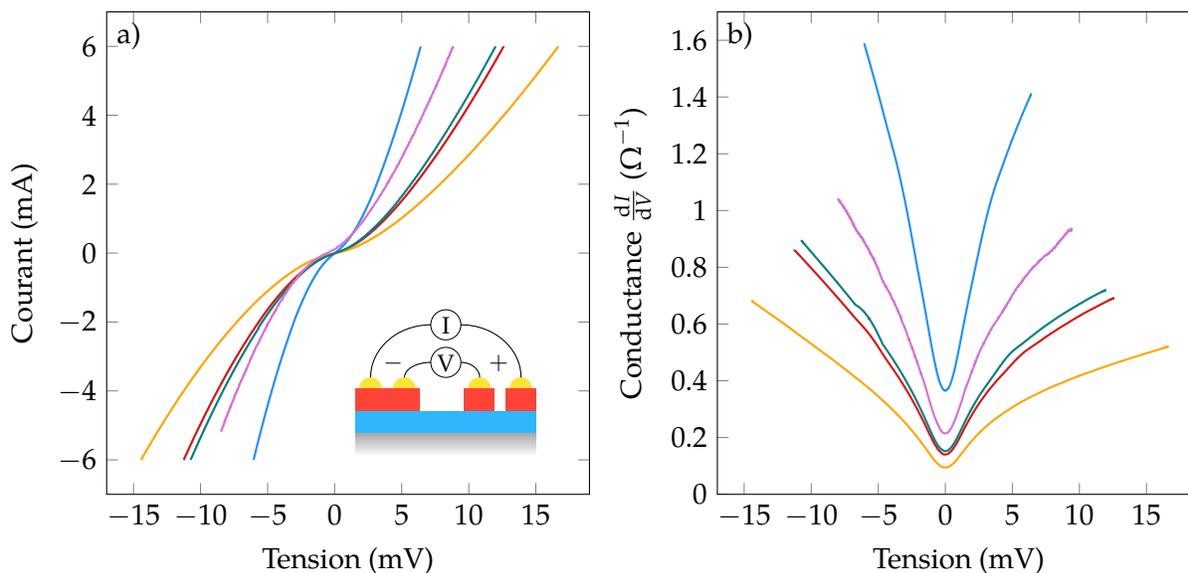


FIGURE 9.10 – a) Courbes IV de l’interface PCCO/LSCO à 2K et sans champ magnétique appliqué pour les 5 îlots (A —, B —, C —, D — et E —). Les bornes négatives de la source de courant et du nanovoltmètre sont connectées sur le dessus de la couche de PCCO, alors que les bornes positives sont, en pratique, connectées à la couche de LSCO. b) Conductances différentielles calculées à partir des courbes IV.

qui reste grossièrement dans le régime linéaire de ces courbes.

9.6.2 Conductivité différentielle

Pour mettre en évidence d’éventuels changements de pente ou l’asymétrie de ces courbes, on en calcule la conductance différentielle en dérivant numériquement le courant par la tension. De plus, si l’interface agit comme une jonction tunnel, celle-ci sera liée aux densités d’états des matériaux de part et d’autre de la barrière (équation 8.57). La dérivée numérique a ici été calculée grâce aux points situés à l’intérieur d’une fenêtre mobile de 500 μV de largeur. Cette méthode de calcul agit à la fois comme une dérivée et une opération de lissage sur les courbes. On présente les résultats de cette opération à la figure 9.10b.

Reproductibilité

Peu importe le mécanisme de conduction, si la densité de courant qui traverse l’interface est uniforme et que l’interface est la même pour tous les îlots, les courbes de conductivité devraient être identiques d’un îlot à l’autre. De la même manière que pour la résistivité, on peut connaître le rapport entre la conductivité (σ_T) de l’interface et son épaisseur (h_T) en divisant la conductance

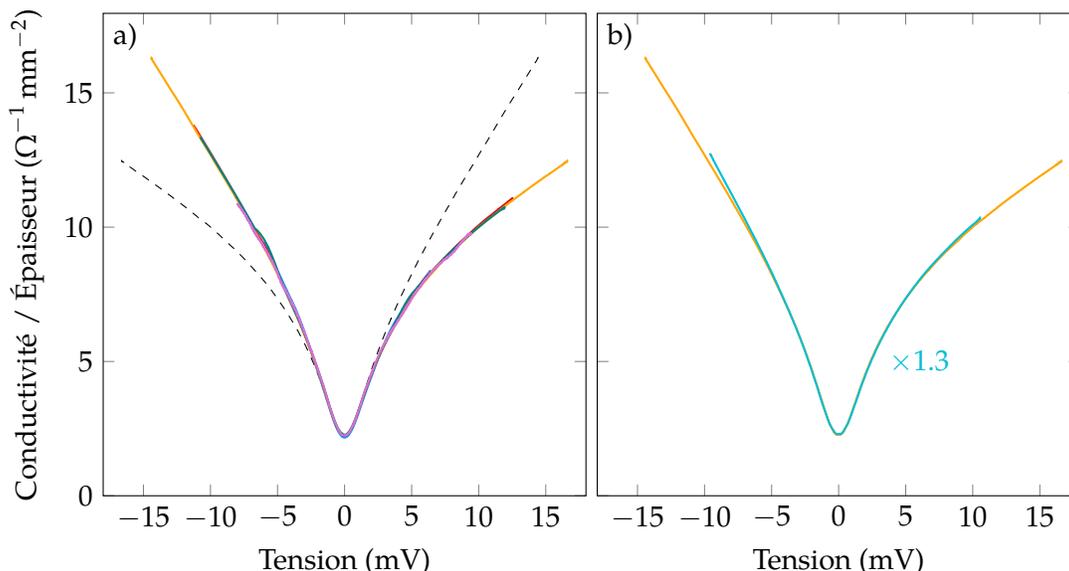


FIGURE 9.11 – Courbes de conductivité de l’interface pour les 5 îlots d’un même échantillon. L’inversion de la dépendance en tension (---) permet de mettre en évidence l’asymétrie dans les propriétés de transport de l’interface.

(G) par la superficie (A) :

$$\frac{\sigma_T}{h_T} = \frac{G}{A}.$$

La figure 9.11a montre le rapport entre la conductivité et l’épaisseur de la barrière, pour les 5 îlots, calculés à l’aide de la conductance de la figure 9.10b et des superficies utilisées dans le calcul des résistivités à la figure 9.7. On remarque que, cette fois-ci encore, les propriétés de transport de l’interface sont extrêmement reproductibles entre les différents îlots d’un même échantillon en autant que nous tenions compte des superficies effectives en excluant les dommages causés par les contacts.

La figure 9.11b compare les conductivités pour deux îlots de deux échantillons différents. On remarque encore une fois que la correspondance est excellente pourvu que l’on multiplie la conductivité du second îlot par un facteur 1.3. Ce facteur provient probablement du fait que le second échantillon n’a pas été fabriqué dans les conditions optimales. En particulier, la gravure par faisceau d’ions a endommagé le contour des îlots pour cet échantillon. Cette dégradation, illustrée à la figure 7.1a, réduit la section effective de l’îlot et donc sa conductance.

On peut donc affirmer que les courbes présentées à la figure 9.11 représentent très bien la conductivité de la barrière isolante à l’interface entre le LSCO et le PCCO à 2 K et à champ magnétique nul.

Asymétrie

La courbe en tension inversée, tracée en pointillés (- - -) à la figure 9.11a, vise à illustrer l'asymétrie dans le transport électrique à travers l'interface. Elle permet de constater qu'à faible tension, le transport semble symétrique, mais devient ensuite rapidement asymétrique. D'une manière générale, la conductivité est plus faible pour une polarisation positive de la jonction.

9.6.3 Commentaire sur le type de transport

Comme nous l'avons vu à la section 8.8.2, une conductivité fortement non linéaire en tension peut être le résultat d'un transport électrique par effet tunnel à travers une barrière isolante. De plus, si les potentiels chimiques des matériaux de chaque côté de l'interface sont différents, la barrière sera asymétrique ce qui provoquera une conductivité également asymétrique (voir la section 8.8.3 et la référence [69]). Les courbes de conductivité que nous avons mesurées suggèrent donc fortement que le transport à travers le plateau d'appauvrissement de Mott s'effectue par effet tunnel.

La forme des courbes de conductivité comportant un minimum bien défini à $V = 0$ avec une augmentation rapide avec la tension suggère fortement la présence d'un gap dans au moins une des densités d'états des matériaux qui sont en contact avec la barrière isolante. La nature de ce gap reste cependant à déterminer. C'est pourquoi, à la section suivante, nous étudierons l'évolution des courbes de conductivités et donc des densités d'états en fonction de la température ou du champ magnétique.

Notre estimation de l'épaisseur de la barrière, à la section 9.5.3, était basée sur un transport ohmique. Comme le transport s'effectue plutôt par effet tunnel, celle-ci n'est plus valide. Il est cependant difficile de procéder à une nouvelle estimation basée sur le transport par effet tunnel. En effet, comme nous l'indiquent les équations 8.54 et 8.58, le courant qui traverse l'interface, en plus de dépendre de l'épaisseur de la barrière isolante, dépend également de la masse et de la vitesse des quasi-particules. Or, il s'agit ici d'un effet tunnel selon l'axe c et étant donnée la relation de dispersion très bidimensionnelle des cuprates ces quantités sont très difficiles à évaluer. Par conséquent, l'épaisseur de la barrière est malheureusement tout autant difficile à estimer.

9.6.4 Dépendance en température et en champ magnétique

On présente l'évolution de la conductivité en fonction de la température entre 2 et 18 K pour l'îlot C à la figure 9.12a. Des résultats très similaires ont été obtenus pour tous les îlots. Ces résultats permettent de constater que la conductivité augmente graduellement en fonction de la température, mais uniquement pour des tensions situées entre ± 5 mV. Au-delà, on observe plutôt une très légère diminution de la conductivité. La courbe à 18 K est incluse pour illustrer que, pour cet îlot, la résistance apparente est plus basse dans l'état NIS que dans l'état SIS, comme on peut le voir à la figure 9.7, et que cela persiste à plus fort courant.

On vérifie d'abord que l'évolution en température n'est pas simplement due aux excitations thermiques. Pour ce faire, on applique un lissage thermique équivalent à une température de 16 K sur la courbe à 2 K selon l'équation 8.60. Comme la courbe utilisée n'est pas à température nulle,

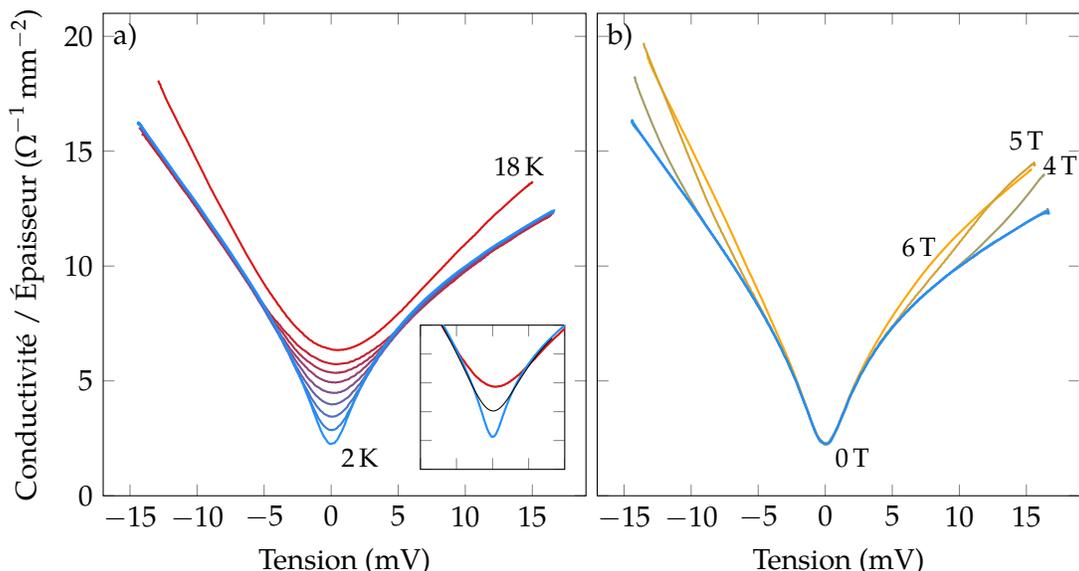


FIGURE 9.12 – Évolution des courbes de conductivité de l’interface PCCO/LSCO a) avec la température à champ magnétique nul et b) en fonction du champ magnétique appliqué à 2 K. L’agrandissement dans la première figure montre l’effet simulé d’un lissage thermique équivalent à une température de 16 K (—).

on risque seulement de surévaluer l’effet de la température. L’encart à la figure 9.12a permet d’observer que le lissage thermique n’est pas suffisant pour reproduire la courbe à 16 K. L’évolution est donc réellement due à un changement dans la densité d’états en fonction de la température.

La figure 9.12b présente, quant à elle, la dépendance, ou plutôt l’absence de dépendance, en champ magnétique de la conductivité différentielle. En effet, jusqu’à un champ magnétique de 3 T on n’observe aucun changement dans les courbes de conductivité. Pour des champs de 4 T ou plus, on observe une augmentation apparente de la conductivité à partir d’une tension de plus en plus petite. Cette augmentation est du même ordre que celle observée lorsque la bicouche transite dans l’état NIS (voir la courbe à 18 K de la figure 9.12a). Il apparaît donc que la couche de PCCO, soumise à un champ magnétique et à un courant électrique relativement élevé, transite dans son état normal. Cela rend le courant à travers l’interface inhomogène et la mesure de tension n’est alors plus fiable. Ainsi, en excluant les mesures effectuées à des champs supérieurs à 3 T, l’effet tunnel à travers le plateau de Mott semble indépendant du champ magnétique.

9.7 La nature de l’effet tunnel

Les couches de LSCO et PCCO étant supraconductrices, on pourrait s’attendre à ce que le gap sur les courbes de conductivité soit un gap supraconducteur. Par contre, ce type de gap est normalement accompagné, dans la densité d’états, de maxima de cohérence. Ces maxima ne sont pas observés sur nos résultats de courbes IV. De plus, l’application du champ magnétique n’a aucun impact sur la conductivité mesurée. Si l’effet tunnel s’effectuait à partir des matériaux supracon-

ducteurs, on devrait voir soit une légère diminution de la valeur du gap, ou encore un changement dans la conductivité causée par l'apparition de vortex dans lesquels la densité d'états est différente de celle du supraconducteur [81, 82]. Il semble donc que la barrière isolante ne soit pas en contact direct avec un supraconducteur, d'un côté comme de l'autre.

Cela est également en accord avec les résultats présentés aux sections 9.4.4 et 9.4.5 desquels nous avons déduit que l'état du PCCO, supraconducteur ou normal, n'affectait pas le transport à travers l'interface.

D'un autre côté, les courbes de conductivité différentielle sont extrêmement similaires à celles mesurées dans plusieurs expériences d'effet tunnel dans l'état normal des cuprates supraconducteurs dopés en électrons [83–86]. De plus, dans ces études, la conductivité différentielle reste indépendante du champ magnétique, pourvu que le système reste dans son état normal.

Plusieurs scénarios ont été proposés pour expliquer l'origine de ce gap : signature d'une transition de phase, pseudo-gap, préformation de paires, etc. Néanmoins, le scénario le plus vraisemblable est celui suggéré par He [86] qui se base sur les interactions électron-électron amplifiées par le désordre pour expliquer une diminution dans la densité d'états proche du niveau de Fermi.

Comme on observe des courbes de conductivité tunnel similaires à celles mesurées entre l'état normal du PCCO et un métal, il semble donc logique que l'effet tunnel que nous mesurons à travers notre interface s'effectue entre l'état normal du PCCO et une densité d'états relativement constante dans le LSCO. Nous verrons à la section suivante, comment le scénario de transfert de charge permet d'obtenir ce type de jonction.

Notons finalement que l'asymétrie dans les courbes de conductivité diffère entre les différentes études de l'état normal des matériaux dopés aux électrons. Nous avons déjà montré à la section 8.8.3 que cette asymétrie est généralement associée à une barrière isolante asymétrique. Celle-ci étant généralement la conséquence de la différence des potentiels chimiques de part et d'autre de la barrière tunnel, l'asymétrie est donc simplement liée au choix du matériau utilisé pour injecter le courant par effet tunnel. Dans le cas présent, c'est la différence de potentiel chimique entre $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ qui gère cette asymétrie. Nous verrons également à la section suivante que l'asymétrie est également compatible avec le scénario de transfert de charge.

9.8 Effet tunnel à travers le plateau de Mott

En nous basant sur nos différentes observations, mais également sur les travaux théoriques de nos collaborateurs [20], nous proposons un scénario de transfert de charge qui permet d'expliquer la dépendance de la conductivité de l'interface en fonction de la tension électrique. Par le fait même, ce modèle confirmera qu'un transfert de charge a bien lieu à l'interface entre les matériaux $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Nous nous aiderons de la figure 9.13 pour appuyer nos explications. Celle-ci est un schéma simplifié des résultats théoriques obtenus par nos collaborateurs [20].

Nous savons que le potentiel chimique du PCCO est plus élevé que celui de LSCO [18] et c'est ce que nous illustrons d'abord à la figure 9.13a. Les rectangles de couleurs représentent les bandes d'états disponibles dans chacun des matériaux.

Lorsque ceux-ci sont mis en contacts, un transfert de charge s'effectue de manière analogue

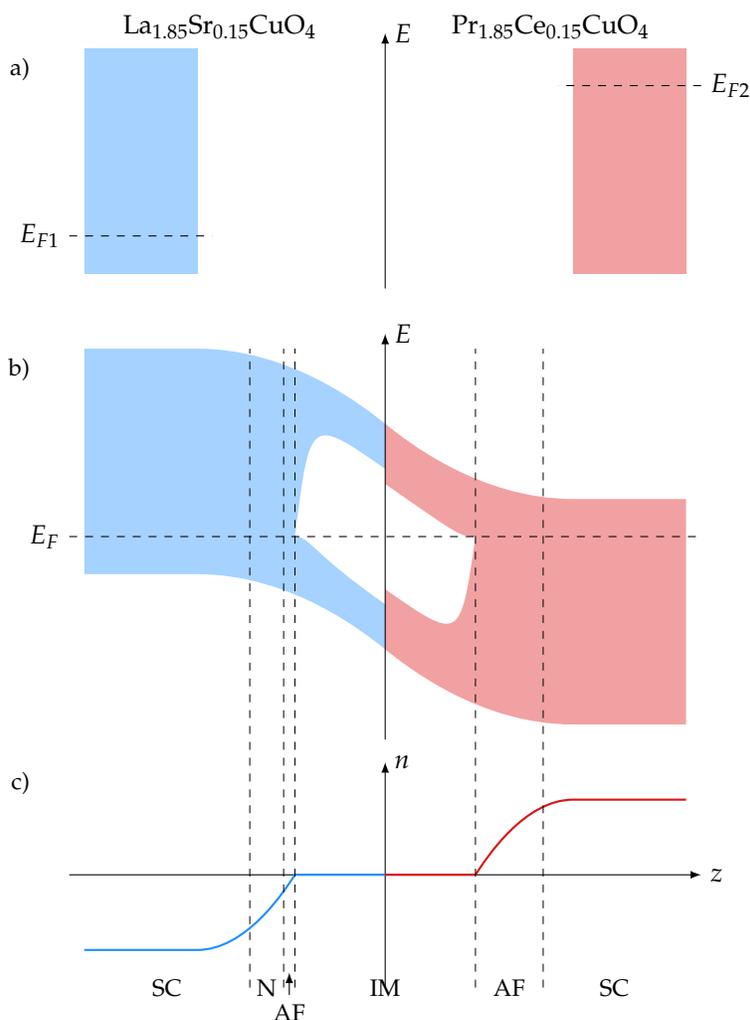


FIGURE 9.13 – Schéma de la formation de la barrière isolante. Les régions ■ et ■ représentent les densités d'états pour le LSCO et le PCCO respectivement. **a)** Les deux matériaux ont des potentiels chimiques différents. **b)** Le transfert de charge rééquilibre les potentiels chimiques et un champ électrique courbe les bandes autour de l'interface. Lorsque le potentiel chimique se retrouve dans une certaine gamme d'énergie, un gap de Mott s'ouvre. Cela se produit proche de l'interface. Cette figure est une représentation simplifiée d'une figure de [20]. **c)** La densité de porteurs s'annule dans la région où se trouve le gap de Mott, c'est le plateau de Mott. Loin de l'interface, la densité de porteurs rejoint les valeurs nominales des deux composés. La variation de la densité de porteurs génère une série de phases différentes à travers l'interface.

à une jonction $p-n$ de semiconducteurs. Des électrons de la couche de PCCO vont occuper des états de plus basses énergies dans la couche du LSCO. Cela génère des charges libres de chaque côté de l'interface ainsi qu'un champ électrique qui courbe les bandes en fonction de la position z (figure 9.13b). Le facteur de remplissage va alors varier avec la position à travers l'interface.

Dans un isolant de Mott (IM), le facteur de remplissage est égal à 1 (demi-remplissage) et est indépendant du potentiel chimique sur une certaine gamme d'énergies [20, figure 2]. Dans cette gamme d'énergies, un changement dans le potentiel chimique entraîne plutôt une modification de la densité d'états en fonction de l'énergie, mais la moitié des états de la bande se trouvent toujours sous l'énergie de Fermi et l'autre moitié, au-dessus. De plus, la densité d'états dans ce type de système est caractérisée par l'ouverture d'un gap au niveau de Fermi.

Ainsi, proche de l'interface où le potentiel chimique se rapproche du milieu de la bande, le potentiel chimique se retrouve dans cette gamme d'énergie pour une région d'épaisseur finie en z . Dans cette même région, un gap apparaît dans la densité d'états. On représente celui-ci par une ouverture dans la bande d'états électroniques à la figure 9.13b. Cette région est par définition un isolant de Mott et on l'identifie comme étant le plateau d'appauvrissement de Mott. Celui-ci constitue évidemment une barrière isolante pour le transport à travers l'interface. La forme inclinée de la barrière de potentiel est la conséquence directe du champ électrique résultant du transfert de charge (section 8.8.3).

De part et d'autre de ce plateau, la variation du potentiel chimique entraîne un changement dans le facteur de remplissage et donc dans la densité de porteurs n . Cela joue un rôle analogue à un changement de dopage effectif en fonction de z . On illustre cela à la figure 9.13c, où un n positif signifie un facteur de remplissage supérieur à 1. En passant d'un côté à l'autre de l'interface, on balaie donc, en quelque sorte, le diagramme de phase des cuprates supraconducteurs (voir la figure 1.3). La jonction ne se résume donc pas à une simple interface SIS, mais passe plutôt par toutes les phases qui se situent entre les dopages 0.15 et 0 du côté du LSCO et 0 et 0.15 du côté du PCCO.

Le plateau d'appauvrissement de Mott n'est donc pas bordé de chaque côté par des zones SC, mais plutôt par des zones AF qui comportent une certaine densité d'états au niveau de Fermi à cause du dopage [87–90]. L'effet tunnel devrait donc s'effectuer entre ces deux régions. Du côté du PCCO, cette phase est également affectée par une diminution de la densité d'états provoquée par l'amplification des interactions électron-électron par le désordre [86]. C'est ce phénomène qui est responsable de la forme particulière des courbes de conductivité en fonction de la tension électrique similaires à celles mesurées dans l'état normal de ce même matériau. De l'autre côté, le LSCO ne semble pas affecté par un effet similaire et sa densité d'états ne comporte pas de signature particulière dans le régime d'énergie sondé.

L'asymétrie des courbes de conductivité est également compatible avec la forme de la barrière de potentiel de la figure 9.13b. Lorsqu'on applique une différence de potentiel sur la jonction tunnel, un champ électrique s'installe dans la région la plus isolante. Cela déforme la barrière de potentiel différemment pour des tensions négatives et positives, comme cela est illustré à la figure 9.14.

En polarisation positive (figure 9.14b), le courant d'électrons (e) circule depuis le PCCO vers le LSCO (voir le schéma à la figure 9.10). On y illustre le passage des électrons à partir du niveau de Fermi du côté du PCCO par une flèche. Pour représenter le fait que tous les porteurs de charges dans la fenêtre d'énergie eV contribuent au courant, on illustre également le courant de trou (h)

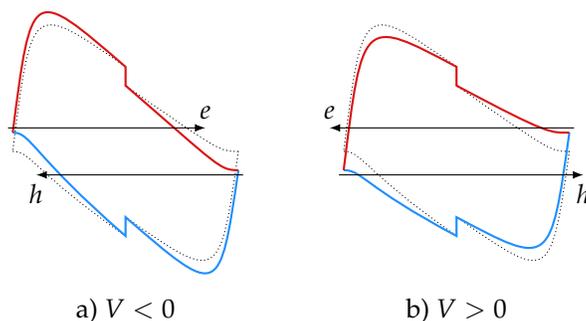


FIGURE 9.14 – Déformation de la barrière de potentiel par l’application d’une tension électrique a) négative et b) positive. On représente la barrière vue par les électrons en — et celle vue par les trous en —. La barrière originale est illustrée en La barrière apparaît comme moins longue pour une polarisation négative.

qui s’effectue dans le sens inverse. Dans les deux cas, la longueur de la barrière est similaire à celle à tension nulle. En polarisation négative, la barrière apparaît cependant comme plus courte, mais légèrement plus haute.

Selon l’approximation Wentzel-Kramers-Brillouin et l’équation 8.54, la décroissance exponentielle de la probabilité de passage à travers la barrière est linéaire avec sa longueur et va comme la racine carrée de sa hauteur. C’est donc la longueur de la barrière qui limite le plus la conductance. Ainsi, on s’attend à ce que la conductivité soit plus élevée en polarisation négative. C’est effectivement ce que l’on observe sur nos jonctions (voir figures 9.10 à 9.12).

Ce scénario de transfert de charge permet donc d’expliquer à la fois l’absence totale de signature des densités d’états des états supraconducteurs dans les propriétés de transport de l’interface isolante ainsi que l’asymétrie entre les deux polarisations. On en conclut que l’interface isolante observée entre les cuprates supraconducteurs $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ est effectivement un plateau de Mott provoqué par un mécanisme de transfert de charge.

Conclusion

L'objectif de ce travail était principalement de démontrer qu'un effet de transfert de charge avait bel et bien lieu entre les cuprates supraconducteurs $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ réunis en bicouche selon l'axe c pour ensuite caractériser les propriétés de leur interface.

La première étape fut de réaliser la croissance épitaxiale de ces bicouches en utilisant la technique de dépôt par ablation laser pulsé. L'obtention d'une bonne interface entre ces deux cuprates était d'abord compromise par l'important désaccord de maille entre ces matériaux et l'apparition, au niveau de l'interface, d'une couche intercalée formée d'une phase parasite. Un processus d'optimisation nous a néanmoins permis d'éliminer celle-ci afin d'obtenir une interface directe et de grande qualité nécessaire à la poursuite de ce projet. En particulier, l'ajout d'un excédent de cuivre dans la cible de PCCO, mais également dans celle de LSCO, nous a permis d'éliminer toutes traces de la phase parasite localisée à l'interface.

La caractérisation des bicouches a ensuite été menée sur deux fronts : les aspects structuraux et les propriétés de transport de l'interface.

L'étude de la structure cristalline a principalement été réalisée grâce à la mesure de la diffraction des rayons X. Le processus d'optimisation mentionné plus haut s'est appuyé principalement sur ces mesures.

Afin d'interpréter les résultats et d'en tirer un maximum d'information, nous avons élaboré un cadre théorique détaillé basé, en partie, sur les travaux de Warren et Averbach. Cet outil théorique permet, entre autres, de séparer les effets de taille finie et les effets des déformations du réseau cristallin dans le cas spécifique des couches minces. Il s'appuie sur le fait que l'amplitude de l'effet des déformations du réseau sur l'enveloppe d'un pic de diffraction croît avec l'ordre de la diffraction. L'extrapolation des transformées de Fourier des pics de diffraction en fonction de l'ordre de diffraction nous a donc permis d'effectuer cette séparation. Cette opération a évidemment nécessité de mesurer les pics d'ordre $00l$ ou l va de 2 à 10 pour chacune des couches minces présentes. Soulignons l'accord remarquable entre cette description théorique et les données expérimentales que nous avons recueillies.

Les premières informations pertinentes que nous avons pu tirer des données de diffraction sont les dimensions typiques des cristallites qui composent les couches minces. On a ainsi évalué les distributions d'épaisseurs de chacune d'elles ainsi que les dimensions caractéristiques dans le plan sur lesquelles les structures cristallines sont cohérentes. Ces informations caractérisent la qualité cristalline des bicouches et de leur interface. En effet, les largeurs des distributions d'épaisseurs définissent une borne supérieure pour la rugosité de l'interface. Dans le cas présent, cette rugosité est inférieure à 5 nm pour des couches minces faisant respectivement 66 (LSCO) et 117 nm (PCCO)

d'épaisseur. Notons également que les mesures d'épaisseurs sont particulièrement utiles pour calibrer les taux de croissance épitaxiale, mais également lors des procédés de microfabrication.

Les déformations du réseau cristallin ont également pu être étudiées en suivant l'évolution des enveloppes des mesures de diffraction avec l'ordre de la diffraction. Ensuite, nous avons dû construire un modèle empirique du champ de déformation basé sur la présence de dislocations à l'interface entre deux matériaux qui partagent un désaccord de maille. À partir de celui-ci, nous avons pu calculer analytiquement les premiers moments statistiques du champ de déformation et les relier directement aux observations expérimentales. Cela nous a finalement permis d'extraire certains paramètres, comme la longueur caractéristique sur laquelle les déformations dues aux contraintes à l'interface sont relâchées. Dans le cas présent, celle-ci est apparue comme très courte avec une longueur inférieure à 5 nm.

Les outils d'analyse de la diffraction des rayons X qui ont été développés dans le cadre de cette thèse pourront être appliqués à différents types d'hétérostructures. En particulier, ils pourront être utiles dans les études des effets des contraintes par le substrat sur les propriétés des couches minces.

Avant d'entamer les mesures de résistance électrique dans les bicouches, nous avons dû faire face à plusieurs obstacles liés à la microfabrication des échantillons. En effet, plusieurs procédés se sont révélés problématiques et ont dû être adaptés pour être appliqués aux systèmes à base d'oxydes. Les conditions de gravure par faisceau d'ions, en particulier, ont été considérablement modifiées afin de la ralentir et éviter les effets de chauffage qui dégradent les propriétés supraconductrices de nos matériaux.

L'application de contacts électriques pour la caractérisation des propriétés de transport s'est également présentée comme un défi important. L'adhésion de ceux-ci à la surface d'un oxyde est généralement favorisée par l'oxydation d'un métal à la surface de l'échantillon. Or, nous avons constaté que cette oxydation modifie grandement les propriétés de la couche qui se trouve sous le contact la transformant en un très mauvais conducteur. Cela augmente beaucoup les résistances de contact, mais surtout sème un doute sur l'endroit exact où le courant électrique est injecté dans la bicouche. Par conséquent, l'utilisation de contacts déposés par évaporation est très problématique, en particulier lors de la caractérisation du transport à travers l'interface. C'est pour cette raison que nous avons conçu une presse à même un porte-échantillon afin d'établir mécaniquement des contacts électriques. En pressant des fils d'or enduits d'indium, nous avons réussi à établir de bons contacts électriques. L'effet d'oxydation est également présent pour ces contacts, mais de manière moins importante. Cette amélioration a été suffisante pour nous permettre de démontrer que le courant était bel et bien injecté directement dans la couche de PCCO et donc de procéder à la caractérisation du transport dans les bicouches de LSCO et de PCCO.

Cette caractérisation a débuté avec de simples mesures de type longitudinales avec 4 points de contact. Ces mesures nous ont permis de confirmer que les couches de LSCO et de PCCO devenaient supraconductrices et d'identifier leurs températures critiques. On a également pu observer sur celles-ci une résistance résiduelle dans le régime NIS, c'est-à-dire dans la gamme de température où la couche de LSCO est supraconductrice, mais où celle de PCCO est métallique. Pour certaines configurations de contacts, cette résistance augmentait rapidement à l'approche de la T_c du PCCO juste avant que celui-ci ne devienne supraconducteur. Cette observation était pour le moins surprenante. Grâce au modèle de la barrière ohmique que nous avons développé au chapitre 8, nous avons pu reconnaître dans ce phénomène la signature d'une barrière résistive séparant deux canaux supraconducteurs.

Notons que ces observations soulèvent la question fondamentale de l'uniformité lors des mesures de résistance dans des systèmes inhomogènes, en particulier dans les hétérostructures comportant des régions supraconductrices. En effet, nous avons vu qu'il est essentiel d'avoir une bonne compréhension a priori du système et de bien concevoir l'expérience de mesure afin d'obtenir des résultats pertinents et fiables.

Nous avons ensuite effectué une mesure de résistance longitudinale à 6 contacts afin de suivre le profil de tension électrique à la surface de l'échantillon. Toujours dans le régime NIS, ce profil prenait la forme d'un $\sinh(x)$ prévu par notre modèle de la barrière ohmique. La valeur de la longueur caractéristique λ extraite de ce profil était également compatible avec les prévisions de ce modèle. Ces observations révèlent donc que la séparation des deux couches supraconductrices par une barrière résistive s'effectue sur la totalité de la superficie de l'échantillon. Cela suggère que la barrière est une propriété intrinsèque de l'interface entre ces matériaux.

Les premières mesures de résistance de la barrière dans l'état SIS ont confirmé que le courant électrique la traverse uniformément. En particulier, nous avons démontré que les conductances des interfaces étaient bien proportionnelles à leurs superficies. Il était donc possible de caractériser la barrière dans notre échantillon.

Ensuite, les courbes IV mesurées à travers l'interface ont révélé un comportement très non linéaire et une certaine asymétrie. Ces observations étaient compatibles avec un transport par effet tunnel, confirmant la nature isolante de l'interface. L'origine la plus vraisemblable de cette région isolante a été identifiée comme étant le transfert de charge, car c'est le seul scénario qui puisse causer une résistance aussi grande avec une épaisseur limitée. Ce transfert de charge génère une zone d'appauvrissement qui provoque une transition de Mott. La zone isolante résultante est appelée plateau de Mott.

La forme des courbes de conductivité s'est avérée extrêmement semblable à celles obtenues par des mesures d'effet tunnel dans l'état normal des cuprates dopés en électrons. Nous en avons conclu que la barrière isolante n'est pas en contact direct avec les états supraconducteurs présents dans les deux couches, mais plutôt avec les états normaux ou antiferromagnétiques. Cela confirme que le transfert de charge se fait de manière continue avec la position et permet de balayer tous les états présents sur le diagramme de phase des cuprates situés entre les deux dopages optimaux. En effet, la phase isolante de Mott située à dopage nul n'est pas en contact direct avec les phases supraconductrices de part et d'autre du diagramme.

La distance entre les zones supraconductrices et la zone isolante dans cette interface élimine la possibilité d'un couplage Josephson à travers celle-ci. Cela constitue également une entrave importante à l'observation d'un comportement similaire à une diode Esaki suggérée dans ce genre de système par Mannhart *et coll.* [19] qui suppose un contact plus direct entre les zones supraconductrice et isolante.

Nos mesures se sont limitées ici à une échelle d'énergie de quelques dizaines de meV autour du niveau de Fermi, principalement parce que les interfaces étaient de grandes dimensions. Les valeurs absolues des courants électriques injectés aux plus fortes tensions étaient alors de l'ordre de plusieurs mA provoquant à la fois un effet Joule important à travers les résistances de contact et une suppression de la supraconductivité des couches à l'approche des densités de courant critique. En améliorant les procédés de microfabrication, en particulier de dépôt des contacts par évaporation d'or, on pourrait réduire considérablement les dimensions des interfaces et ainsi espérer atteindre

des régimes d'énergie plus élevés de l'ordre de la grandeur du gap de Mott. Ce genre de dispositif pourrait alors constituer un système intéressant pour la caractérisation de la densité d'états des cuprates aux très faibles dopages.

Au terme de cette thèse, nous avons décrit plusieurs aspects, tant structuraux que liés au transport, de l'interface selon l'axe c entre $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ et $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. Soulignons toutefois que ce travail aura également été l'occasion d'accumuler des connaissances et de développer un savoir-faire essentiel dans l'étude des hétérostructures à base d'oxydes. Il ne fait pas de doute que les outils théoriques et expérimentaux élaborés ici seront extrêmement utiles dans de futurs projets de recherche.

Annexe A

Développements mathématiques (DRX)

Cette annexe rassemble des développements purement mathématiques qui sont utilisés dans le cadre théorique de la diffraction des rayons X.

A.1 Changement de variables de l'intégrale double

Dans le calcul de la transformée de Fourier de l'amplitude de la fonction enveloppe des pics de diffraction, on aura à effectuer ce type d'intégrales doubles :

$$I(\kappa) = \int_{-L/2}^{L/2} dx \int_{-L/2}^{L/2} dx' f(x, x') e^{i\kappa(x-x')}.$$

On peut effectuer un changement de variables qui permet d'exprimer cette intégrale double directement comme une transformée de Fourier. Pour ce faire, on utilise le changement de variable suivant,

$$z = \frac{x + x'}{2} \qquad Z = x - x'.$$

La variable z , qui est la moyenne des positions x et x' , joue le rôle d'une coordonnée absolue, alors que la variable Z , qui est la distance entre x et x' , joue le rôle d'une coordonnée relative. La transformation inverse est quant à elle la suivante,

$$x = z + \frac{Z}{2} \qquad x' = z - \frac{Z}{2}.$$

Le Jacobien de ce changement de variables est 1. L'évaluation des nouvelles bornes d'intégrations n'est pas triviale, mais on peut s'aider de la figure A.1. D'abord, considérons le domaine d'intégration des variables originales. Il s'agit d'un carré de côté L centré sur l'origine. Les nouvelles variables définies permettent de se déplacer selon les diagonales de ce carré. On remarque

Comme les données mesurées sont discrètes, cette intégrale s'exprime comme une somme :

$$f_i = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha}^N \Delta k_{\alpha} e^{ik_{\alpha} X_i} F_{\alpha}.$$

On prend bien soin de spécifier que chaque point α sur l'axe k occupe un intervalle Δk_{α} .

Pour une mesure $\theta - 2\theta$ les amplitudes F_{α} sont mesurées sur une échelle linéaire de θ . Les intervalles sur l'échelle k_{α} ne sont donc pas également espacés et s'expriment à l'aide l'intervalle constant $\Delta\theta$. La différentielle de l'équation (4.6) permet d'écrire,

$$\Delta k_{\alpha} = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \theta \Delta\theta.$$

On peut alors exprimer la somme à l'aide d'un intervalle unique.

$$f_i = \frac{2\Delta\theta}{\lambda} \sum_{\alpha}^N \cos \theta_{\alpha} e^{i4\pi \sin \theta_{\alpha} X_i / \lambda} F_{\alpha}$$

On retrouve alors la forme recherchée pour une FFT, soit le produit d'une matrice avec le vecteur des données :

$$f_i = \frac{2\Delta\theta}{\lambda} \sum_{\alpha}^N M_{i\alpha} F_{\alpha} \quad \text{où} \quad M_{i\alpha} = \cos \theta_{\alpha} e^{i4\pi \sin \theta_{\alpha} X_i / \lambda} \quad (\text{A.1})$$

Calcul d'erreur On utilisera la propagation d'erreur typique pour le calcul des incertitudes en prenant la racine carrée des carrés des contributions pour chacune des variables. C'est-à-dire pour une quantité y qui dépend des variables x_i avec des incertitudes, δx_i l'incertitude δy prend la forme suivante,

$$\delta y = \left(\sum_i \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \delta x_i \right)^2 \right)^{1/2}.$$

L'incertitude δf_i sur les coefficients f_i provient de deux contributions principales. D'abord, la grandeur du domaine en k_{α} sur lequel la transformée de Fourier est calculée introduit une incertitude sur la valeur de x_i qui elle-même influence la précision des f_i . L'incertitude est la même pour tous les X_i et on l'évalue comme l'inverse de la grandeur du domaine en k que l'on note W_k . Ainsi,

$$\delta X_i = \delta X \approx \frac{2\pi}{W_k}.$$

La seconde source d'erreur est simplement l'incertitude de mesure δF_{α} . Ces deux contributions

vont influencer les incertitudes sur les parties réelle et imaginaire de f_i .

$$\operatorname{Re} [f_i] = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha}^N \Delta k_{\alpha} \cos (k_{\alpha} X_i) F_{\alpha} \quad \operatorname{Im} [f_i] = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha}^N \Delta k_{\alpha} \sin (k_{\alpha} X_i) F_{\alpha}$$

On utilise la propagation d'erreur pour estimer le carré des incertitudes sur ces deux parties. Les coefficients devant les erreurs étant le carré des dérivées partielles par rapport à chaque F_{α} .

$$\Delta \operatorname{Re} [f_i] = \frac{1}{(2\pi)} \left(\sum_{\alpha}^N \Delta k_{\alpha}^2 \cos^2 (k_{\alpha} X_i) \delta F_{\alpha}^2 + \left(\sum_{\alpha}^N k_{\alpha} \Delta k_{\alpha} \sin (k_{\alpha} X_i) F_{\alpha} \right)^2 \delta X^2 \right)^{1/2}$$

$$\Delta \operatorname{Im} [f_i] = \frac{1}{(2\pi)} \left(\sum_{\alpha}^N \Delta k_{\alpha}^2 \sin^2 (k_{\alpha} X_i) \delta F_{\alpha}^2 + \left(\sum_{\alpha}^N k_{\alpha} \Delta k_{\alpha} \cos (k_{\alpha} X_i) F_{\alpha} \right)^2 \delta X^2 \right)^{1/2}$$

Les expressions de l'amplitude et l'angle de f_i en fonction de ses parties réelle et imaginaire sont les suivantes :

$$|f_i| = \left(\operatorname{Re} [f_i]^2 + \operatorname{Im} [f_i]^2 \right)^{1/2} \quad \arg [f_i] = \operatorname{atan} \left(\frac{\operatorname{Im} [f_i]}{\operatorname{Re} [f_i]} \right).$$

On utilise à nouveau le carré des dérivées partielles pour évaluer les erreurs de ces deux expressions.

$$\Delta |f_i| = \frac{1}{|f_i|} \left(\operatorname{Re} [f_i]^2 \Delta \operatorname{Re} [f_i]^2 + \operatorname{Im} [f_i]^2 \Delta \operatorname{Im} [f_i]^2 \right)^{1/2}$$

$$\Delta \arg [f_i] = \frac{1}{|f_i|^2} \left(\operatorname{Im} [f_i]^2 \Delta \operatorname{Re} [f_i]^2 + \operatorname{Re} [f_i]^2 \Delta \operatorname{Im} [f_i]^2 \right)^{1/2}$$

A.3 Extrapolation linéaire de la fonction $A (G, Z)$

On cherche à faire l'extrapolation des fonctions suivantes pour obtenir leurs ordonnées à l'origine et leurs pentes en $G = 0$ (équations 3.81 et 3.82).

$$\operatorname{Re} [\ln [A (G, Z)]] = \ln [A^T (Z)] + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{2n!} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^{2n} (Z) \rangle \rangle$$

$$\frac{1}{GZ} \arg [A (G, Z)] = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{(2n+1)!} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^{2n+1} (Z) \rangle \rangle$$

Nous allons effectuer une extrapolation linéaire pour chacune de ces équations. On définit la variable indépendante comme étant G^2 . On note les valeurs discrètes que celle-ci peut prendre par un indice i . La variable dépendante est la valeur de la fonction évaluée en G et en Z . On identifie

les valeurs de Z par un indice j .

$$x_i \equiv G_i^2 \quad y_{ij} \equiv \operatorname{Re} [\ln [A (G_i, Z_j)]] \quad \text{ou} \quad \frac{1}{G_i Z_j} \arg [A (G_i, Z_j)]$$

On associe également une incertitude δy_{ij} à chacune des valeurs y_{ij} . Cela nous permet d'écrire le χ_j^2 que l'on cherche à minimiser pour chacune des valeurs de Z_j :

$$\chi_j^2 = \sum_i^N \left(\frac{y_{ij} - m_j x_i - b_j}{\delta y_{ij}} \right)^2.$$

La minimisation de cette expression par rapport à m_j et b_j nous permet d'obtenir les deux expressions suivantes :

$$\frac{\partial \chi_j^2}{\partial m_j} = -2 \sum_i^N \frac{x_i y_{ij} - m_j x_i^2 - b_j x_i}{\delta y_{ij}^2} = 0 \quad \frac{\partial \chi_j^2}{\partial b_j} = -2 \sum_i^N \frac{y_{ij} - m_j x_i - b_j}{\delta y_{ij}^2} = 0.$$

Ces équations sont linéaires en m_j et b_j . On peut donc les écrire sous forme matricielle. Cela nous permet d'obtenir une forme explicite pour l'obtention des paramètres qui minimisent χ^2 .

$$\begin{pmatrix} m_j \\ b_j \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \sum_i^N x_i y_{ij} / \delta y_{ij}^2 \\ \sum_i^N y_{ij} / \delta y_{ij}^2 \end{pmatrix} \quad \mathbf{M} = \begin{pmatrix} \sum_i^N x_i^2 / \delta y_{ij}^2 & \sum_i^N x_i / \delta y_{ij}^2 \\ \sum_i^N x_i / \delta y_{ij}^2 & \sum_i^N 1 / \delta y_{ij}^2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

Le calcul des incertitudes sur ces paramètres s'effectue par la propagation d'erreur. Calculons les dérivées partielles de m_j et b_j par rapport à la valeur y_{ij} .

$$\frac{\partial}{\partial y_{ij}} \begin{pmatrix} m_j \\ b_j \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} x_i / \delta y_{ij}^2 \\ 1 / \delta y_{ij}^2 \end{pmatrix}$$

Cela nous permet d'exprimer directement les incertitudes sur les paramètres de l'extrapolation linéaire.

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \delta m_j \\ \delta b_j \end{pmatrix} &= \left[\sum_i^N \left(\frac{\partial}{\partial y_{ij}} \begin{pmatrix} m_j \\ b_j \end{pmatrix} \right)^2 \delta y_{ij}^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[\sum_i^N \left(\mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} x_i / \delta y_{ij}^2 \\ 1 / \delta y_{ij}^2 \end{pmatrix} \right)^2 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

A.4 Effet des erreurs d'alignement sur l'extrapolation de $A(G, Z)$

Les erreurs d'alignement du diffractomètre introduisent un terme constant (δ_G) dans l'expression de la phase réduite de $A(G, Z)$:

$$\frac{1}{GZ} \operatorname{Im} [\ln [A^E(G, Z)]] = \delta_G + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{(GZ)^{2n}}{(2n+1)!} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^{2n+1}(Z) \rangle \rangle. \quad (\text{A.3})$$

Dans le contexte de la régression linéaire de l'annexe A.3, cette constante vient s'ajouter aux valeurs de y_{ij} . Cette constante est la même pour tous les y_{ij} d'un G_i donné. Par conséquent,

$$y_{ij} \rightarrow y_{ij} + \delta_i.$$

En remplaçant cela dans l'équation A.2, on remarque que l'introduction des δ_i ne fait qu'ajouter une constante à ces deux paramètres.

$$\begin{pmatrix} m_j \\ b_j \end{pmatrix} = \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \sum_i^N x_i y_{ij} \\ \sum_i^N y_{ij} \end{pmatrix} + \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \sum_i^N x_i \delta_i \\ \sum_i^N \delta_i \end{pmatrix}$$

On définit ces deux constantes comme ceci,

$$\begin{pmatrix} \Delta m_j \\ \Delta b_j \end{pmatrix} \equiv \mathbf{M}^{-1} \begin{pmatrix} \sum_i^N x_i \delta_i \\ \sum_i^N \delta_i \end{pmatrix}.$$

Les paramètres de l'extrapolation sont donc encore liés aux cumulants d'ordre 1 et 3 de la déformation, mais sont décalés par des constantes.

$$b_j = \langle \langle \bar{\epsilon}_z(Z_j) \rangle \rangle + \Delta b \qquad m_j = -\frac{Z^2}{6} \langle \langle \bar{\epsilon}_z^3(Z_j) \rangle \rangle + \Delta m$$

On remarque que ces paramètres sont indépendants de l'indice j . La dépendance de ceux-ci par rapport à Z est donc conservée, ce qui nous permettra d'en extraire de l'information. Notons finalement que ces paramètres sont respectivement les termes p_1 et p_3 de l'équation 5.4.

Annexe B

Calcul des premiers moments du champ de déformation

Lorsque deux cristaux, ayant des paramètres de mailles proches, mais différents, partagent une interface épitaxiale, des dislocations d'interfaces apparaîtront pour accommoder le désaccord de maille. Le champ de déplacement perpendiculaire à l'interface peut être décrit par l'équation 3.89 [53] :

$$u_z(x, y, z) = -\lambda f(x, y) e^{-z/\lambda} + Cz. \quad (\text{B.1})$$

On choisit un signe négatif devant le premier terme pour obtenir une déformation positive (étirement) lorsque f est positif.

Le paramètre C représente une déformation uniforme du cristal. La fonction $f(x, y)$ est proportionnelle au profil de la déformation à l'interface alors que la longueur λ permet de relâcher celles-ci loin de l'interface. Pour obtenir le profil de déformation à la surface située en $-L/2$, on doit multiplier $f(x, y)$ par le facteur de proportionnalité :

$$f^{\text{Interface}}(x, y) = e^{L/2\lambda} f(x, y).$$

Pour une couche mince partageant deux interfaces (une au-dessus, une en dessous) on suppose que l'on peut écrire le champ de déformation total sous la forme suivante (équation 3.90),

$$u_z(x, y, z) = \lambda \left(-f_1(x, y) e^{-z/\lambda} + f_2(x, y) e^{z/\lambda} \right) + Cz. \quad (\text{B.2})$$

Chaque interface possède un profil de déformation. La longueur caractéristique est la même dans les deux cas, car elle dépend exclusivement des constantes d'élasticité du matériau.

Nous traiterons les deux problèmes en même temps en considérant l'équation plus générale B.2. Pour retrouver la situation à une seule interface on posera simplement que $f_2(x, y) = 0$.

Le champ de déformation associé à B.2 s'obtient en dérivant par rapport à z :

$$\epsilon_z(x, y, z) = \frac{\partial u_z}{\partial z} = \left(f_1(x, y) e^{-z/\lambda} + f_2(x, y) e^{z/\lambda} \right) + C.$$

Pour décrire de quelle manière un tel champ de déformation affecte les spectres de diffraction des rayons X , on va devoir calculer les intégrales suivantes (équation 3.58),

$$\langle w_z^n(Z) \rangle = \frac{1}{L_x^2 L_y^2 \Lambda_{L_z}(Z)} \iint dx dX \iint dy dY \int dz w_z^n(x, y, z, X, Y, Z).$$

Si on écrit cela en fonction du champ de déplacement u_z (équation 3.49), il est plus pratique d'utiliser les coordonnées absolues dans le plan xy . C'est pourquoi nous utiliserons, uniquement dans cette annexe, la notation suivante,

$$w_z(x, y, x', y', z, Z) \equiv u_z(x, y, z + \frac{Z}{2}) - u_z(x', y', z - \frac{Z}{2}).$$

Les intégrales dans le plan seront également effectuées directement sur ces variables.

$$\iint dx dX \iint dy dY \rightarrow \iint dx dx' \iint dy dy'$$

En termes du champ de déplacement B.2, le déplacement relatif est le suivant,

$$w_z(x, y, x', y', z, Z) = \lambda \left[e^{-z/\lambda} \left(f'_1 e^{Z/2\lambda} - f_1 e^{-Z/2\lambda} \right) + e^{z/\lambda} \left(f_2 e^{Z/2\lambda} - f'_2 e^{-Z/2\lambda} \right) \right] + CZ$$

où on a utilisé les notations $f_i = f_i(x, y)$ et $f'_i = f_i(x', y')$.

On définit la contribution non uniforme au champ de déplacement que l'on normalise par λ :

$$w(x, y, x', y', z, Z) \equiv e^{-z/\lambda} \left(f'_1 e^{Z/2\lambda} - f_1 e^{-Z/2\lambda} \right) + e^{z/\lambda} \left(f_2 e^{Z/2\lambda} - f'_2 e^{-Z/2\lambda} \right).$$

Cette définition sera utile pour simplifier l'écriture des développements qui vont suivre.

B.1 Valeur moyenne

La valeur moyenne de la déformation s'exprime grâce à la fonction w :

$$\langle w_z(Z) \rangle = \lambda \langle w(Z) \rangle + CZ.$$

L'expression $\langle w(Z) \rangle$ se calcule facilement en deux étapes. On calcule d'abord la valeur moyenne dans le plan. Cela fait intervenir les valeurs moyennes des profils. On peut d'ailleurs les mettre en

évidence pour faire apparaître la fonction $\sinh(x)$.

$$\langle w(z, Z) \rangle_{xyx'y'} = 2 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \left(\langle f_1 \rangle e^{-z/\lambda} + \langle f_2 \rangle e^{z/\lambda} \right)$$

On effectue ensuite le calcul de la valeur moyenne sur z . On utilisera éventuellement la relation suivante pour plusieurs valeurs de n différentes,

$$\frac{1}{\Lambda_L(Z)} \int_{-\frac{\Lambda_L(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda_L(Z)}{2}} dz e^{\pm nz/\lambda} = \pm \frac{\lambda}{n\Lambda_L(Z)} e^{\pm nz/\lambda} \Big|_{-\frac{\Lambda_L(Z)}{2}}^{\frac{\Lambda_L(Z)}{2}} = \operatorname{sinhc}\left(n \frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \quad (\text{B.3})$$

où on a introduit la fonction $\operatorname{sinhc}(x) = \sinh(x)/x$. La fonction $\operatorname{sinhc}(x)$ étant paire, on peut laisser tomber le \pm . Cette relation est valide uniquement pour $0 \leq Z \leq L$. La valeur moyenne de w est donc la suivante,

$$\langle w(Z) \rangle = 2 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle). \quad (\text{B.4})$$

La valeur moyenne du déplacement relatif s'exprime à partir de cette quantité.

$$\langle w_z(Z) \rangle = 2\lambda \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) + CZ$$

On obtient la valeur moyenne de la déformation en divisant par Z comme nous l'indique l'équation 3.62.

$$\langle \bar{\varepsilon}_z(Z) \rangle = \operatorname{sinhc}\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) + C \quad (\text{B.5})$$

B.2 Variance

On exprime la variance du déplacement relatif à partir de la fonction w :

$$\sigma_{w_z}^2(Z) = \lambda^2 \langle [w(Z) - \langle w(Z) \rangle]^2 \rangle = \lambda^2 (\langle w^2(Z) \rangle - \langle w(Z) \rangle^2). \quad (\text{B.6})$$

On remarque que la déformation uniforme (C) ne contribue pas à la variance, ni à aucun des moments centrés.

On écrit le carré de w comme la somme de 3 termes

$$w^2(x, y, x', y', z, Z) = e^{-2z/\lambda} \textcircled{1} + e^{2z/\lambda} \textcircled{2} + 2 \textcircled{3} \quad (\text{B.7})$$

qui sont définis comme ceci :

$$\begin{aligned}\textcircled{1} &= f_1'^2 e^{Z/\lambda} + f_1'^2 e^{-Z/\lambda} - 2f_1 f_1' \\ \textcircled{2} &= f_2'^2 e^{Z/\lambda} + f_2'^2 e^{-Z/\lambda} - 2f_2 f_2' \\ \textcircled{3} &= f_1' f_2 e^{Z/\lambda} + f_1 f_2' e^{-Z/\lambda} - f_1 f_2 - f_1' f_2'.\end{aligned}$$

Les valeurs moyennes dans le plan de ces expressions sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\langle \textcircled{1} \rangle &= 2\langle f_1'^2 \rangle \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) - 2\langle f_1 \rangle^2 \\ \langle \textcircled{2} \rangle &= 2\langle f_2'^2 \rangle \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) - 2\langle f_2 \rangle^2 \\ \langle \textcircled{3} \rangle &= 2\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) - 2\langle f_1 f_2 \rangle\end{aligned}$$

Les valeurs moyennes sur z pour l'équation B.7 sont obtenues en utilisant l'équation B.3.

$$\langle w^2(Z) \rangle = \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \left(\langle \textcircled{1} \rangle + \langle \textcircled{2} \rangle \right) + 2\langle \textcircled{3} \rangle$$

L'expression complète du moment d'ordre 2 de w est la suivante,

$$\begin{aligned}\langle w^2(Z) \rangle &= 2 \left(\langle f_1'^2 \rangle + \langle f_2'^2 \rangle \right) \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad - 2 \left(\langle f_1 \rangle^2 + \langle f_2 \rangle^2 \right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad + 4\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) - 4\langle f_1 f_2 \rangle.\end{aligned}\tag{B.8}$$

Pour calculer la variance nous avons besoin du carré de la valeur moyenne de w :

$$\langle w(Z) \rangle^2 = 4 \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}^2\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \left(\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle \right)^2.$$

On exprime la variance de w en rassemblant les fonctions semblables de Z . On utilise également l'identité $\cosh(x) = 1 + 2 \sinh^2(x/2)$.

$$\begin{aligned}\langle w^2(Z) \rangle - \langle w(Z) \rangle^2 &= 2 \left(\langle f_1'^2 \rangle - \langle f_1 \rangle^2 + \langle f_2'^2 \rangle - \langle f_2 \rangle^2 \right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad + 4 \left(\langle f_1'^2 \rangle + \langle f_2'^2 \rangle \right) \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad - 4 \left(\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle \right)^2 \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}^2\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad + 8\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) + 4\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle - 4\langle f_1 f_2 \rangle\end{aligned}$$

On reconnaît, dans le premier terme, les expressions de $\sigma_{f_1}^2$ et $\sigma_{f_2}^2$ et dans les deux derniers l'expression de $\operatorname{Cov}[f_1, f_2]$. On peut mettre en lien les variances de w et $\bar{\varepsilon}_z$ grâce aux équations B.6

et 3.62.

$$\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) = \frac{\sigma_{w_z}^2(Z)}{Z^2} = \frac{1}{Z^2} (\langle w^2(Z) \rangle - \langle w(Z) \rangle^2)$$

On obtient ainsi l'expression suivante,

$$\begin{aligned} \sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) &= \frac{2\lambda^2}{Z^2} (\sigma_{f_1}^2 + \sigma_{f_2}^2) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\ &\quad + (\langle f_1^2 \rangle + \langle f_2^2 \rangle) \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\ &\quad - (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle)^2 \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\ &\quad + 2\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) - \frac{4\lambda^2}{Z^2} \operatorname{Cov}[f_1, f_2]. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Il est pratique d'exprimer cette variance comme la combinaison des 5 fonctions de Z suivantes :

$$\begin{aligned} F_1(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\ F_2(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \\ F_3(Z) &= \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\ F_4(Z) &= \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\ F_5(Z) &= \operatorname{sinhc}^2 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

Grâce à ces définitions, la variance de la déformation est la suivante,

$$\begin{aligned} \sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) &= 2 (\sigma_{f_1}^2 + \sigma_{f_2}^2) F_1(Z) + (\langle f_1^2 \rangle + \langle f_2^2 \rangle) F_4(Z) - (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle)^2 F_3(Z) \\ &\quad + 2\langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle F_5(Z) - 4 \operatorname{Cov}[f_1, f_2] F_2(Z). \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Une seule interface S'il y a une seule interface qui contraint la couche mince, on peut simplifier cette expression en posant $f_2 = 0$. On obtient alors l'expression suivante,

$$\sigma_{\tilde{\epsilon}_z}^2(Z) = 2 (\langle f_1^2 \rangle - \langle f_1 \rangle^2) F_1(Z) + \langle f_1^2 \rangle F_4(Z) - \langle f_1 \rangle^2 F_3(Z). \quad (\text{B.12})$$

B.3 Dissymétrie (*skewness*)

Le troisième moment centré du déplacement relatif s'écrit en fonction des moments de la fonction w .

$$\gamma_{w_z}^3(Z) = \lambda^3 \langle [w(Z) - \langle w(Z) \rangle]^3 \rangle = \lambda^3 (\langle w^3(Z) \rangle - 3\langle w^2(Z) \rangle \langle w(Z) \rangle + 2\langle w(Z) \rangle^3) \quad (\text{B.13})$$

Dans le but d'exprimer le troisième moment de w on écrit le cube de cette fonction comme la somme des 4 exponentielles suivantes,

$$w^3(Z) = e^{-3z/\lambda} \textcircled{1} + e^{3z/\lambda} \textcircled{2} + 3e^{-z/\lambda} \textcircled{3} + 3e^{z/\lambda} \textcircled{4} \quad (\text{B.14})$$

où les 4 coefficients sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} &= f_1^3 e^{3Z/2\lambda} - f_1^3 e^{-3Z/2\lambda} - 3f_1^2 f_1 e^{Z/2\lambda} + 3f_1^2 f_1 e^{-Z/2\lambda} \\ \textcircled{2} &= f_2^3 e^{3Z/2\lambda} - f_2^3 e^{-3Z/2\lambda} - 3f_2^2 f_2 e^{Z/2\lambda} + 3f_2^2 f_2 e^{-Z/2\lambda} \\ \textcircled{3} &= f_1^2 f_2 e^{3Z/2\lambda} - f_1^2 f_2 e^{-3Z/2\lambda} - f_1^2 f_2 e^{Z/2\lambda} + f_1^2 f_2 e^{-Z/2\lambda} - 2f_1 f_1' f_2 e^{Z/2\lambda} + 2f_1 f_1' f_2 e^{-Z/2\lambda} \\ \textcircled{4} &= f_1 f_2^2 e^{3Z/2\lambda} - f_1 f_2^2 e^{-3Z/2\lambda} - f_1 f_2^2 e^{Z/2\lambda} + f_1 f_2^2 e^{-Z/2\lambda} - 2f_1' f_2 f_2' e^{Z/2\lambda} + 2f_1' f_2 f_2' e^{-Z/2\lambda} \end{aligned}$$

On effectue ensuite le calcul des valeurs moyennes dans le plan de ces coefficients.

$$\begin{aligned} \langle \textcircled{1} \rangle &= 2\langle f_1^3 \rangle \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) - 6\langle f_1^2 \rangle \langle f_1 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \\ \langle \textcircled{2} \rangle &= 2\langle f_2^3 \rangle \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) - 6\langle f_2^2 \rangle \langle f_2 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \\ \langle \textcircled{3} \rangle &= 2\langle f_1^2 \rangle \langle f_2 \rangle \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) - 2\langle f_1^2 f_2 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) - 2\langle f_1 f_2 \rangle \langle f_1 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \\ \langle \textcircled{4} \rangle &= 2\langle f_1 \rangle \langle f_2^2 \rangle \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) - 2\langle f_1 f_2^2 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) - 2\langle f_1 f_2 \rangle \langle f_2 \rangle \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \end{aligned}$$

La valeur moyenne sur z s'obtient en appliquant la relation B.3 sur B.14 et permet de rassembler les coefficients deux à deux.

$$\langle w^3(Z) \rangle = \text{sinhc}\left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) (\langle \textcircled{1} \rangle + \langle \textcircled{2} \rangle) + 3 \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) (\langle \textcircled{3} \rangle + \langle \textcircled{4} \rangle)$$

On écrit explicitement le troisième moment de w :

$$\begin{aligned} \langle w^3(Z) \rangle &= 2 (\langle f_1^3 \rangle + \langle f_2^3 \rangle) \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad - 6 (\langle f_1^2 \rangle \langle f_1 \rangle + \langle f_2^2 \rangle \langle f_2 \rangle) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ &\quad + 6 (\langle f_1^2 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle f_1 \rangle \langle f_2^2 \rangle) \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad - 6 (\langle f_1^2 f_2 \rangle + \langle f_1 f_2^2 \rangle) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad - 6 \langle f_1 f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \text{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \end{aligned}$$

Nous aurons également besoin du produit du premier et du deuxième moment de w .

$$\begin{aligned} \langle w^2(Z) \rangle \langle w(Z) \rangle &= 4 (\langle f_1^2 \rangle + \langle f_2^2 \rangle) (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad - 4 (\langle f_1 \rangle^2 + \langle f_2 \rangle^2) (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad + 8 \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ &\quad - 4 \langle f_1 f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \end{aligned}$$

La troisième puissance de la valeur moyenne de w est la suivante,

$$\langle w(Z) \rangle^3 = 8 \sinh^3\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}^3\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) (\langle f_1 \rangle^3 + \langle f_2 \rangle^3 + 3 \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle)).$$

On combine les trois dernières expressions grâce à l'équation B.13 pour obtenir le troisième moment centré de w . On rassemble les termes statistiques semblables.

$$\begin{aligned} \langle [w(Z) - \langle w(Z) \rangle]^3 \rangle &= (\langle f_1^3 \rangle + \langle f_2^3 \rangle) \textcircled{A} + (\langle f_1^2 f_2 \rangle + \langle f_1 f_2^2 \rangle) \textcircled{B} \\ &\quad + (\langle f_1^2 \rangle \langle f_1 \rangle + \langle f_2^2 \rangle \langle f_2 \rangle) \textcircled{C} + (\langle f_1^2 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle f_1 \rangle \langle f_2^2 \rangle) \textcircled{D} + \langle f_1 f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \textcircled{E} \\ &\quad + \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \textcircled{F} + (\langle f_1 \rangle^3 + \langle f_2 \rangle^3) \textcircled{G} \end{aligned}$$

Les 6 coefficients de l'équation précédente sont donnés par les expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \textcircled{A} &= 2 \sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \\ \textcircled{B} &= -6 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ \textcircled{C} &= -6 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \left[\operatorname{sinhc}\left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) + 2 \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \right] \\ \textcircled{D} &= 6 \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \left[\sinh\left(\frac{3Z}{2\lambda}\right) - 2 \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) \right] \\ \textcircled{E} &= 6 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \\ \textcircled{F} &= 12 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \left[\operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) - 2 \cosh\left(\frac{Z}{\lambda}\right) + 4 \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}^2\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \right] \\ \textcircled{G} &= 4 \sinh\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \left[3 \operatorname{sinhc}\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda}\right) + 4 \sinh^2\left(\frac{Z}{2\lambda}\right) \operatorname{sinhc}^2\left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda}\right) \right] \end{aligned}$$

Afin d'obtenir l'expression du troisième moment centré de $\bar{\epsilon}_z$ on doit multiplier ces coefficients

par λ^3/Z^3 .

$$\begin{aligned}
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{A}} &= 3 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{3Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{B}} &= -3 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{C}} &= -3 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) - 6 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
&\quad - 3 \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{D}} &= 9 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{3Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) - 6 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
&\quad - \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{E}} &= 3 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{F}} &= 6 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) - 12 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
&\quad - 6 \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) + 6 \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
\frac{\lambda^3}{Z^3} \textcircled{\text{G}} &= 6 \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) + 2 \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right)
\end{aligned}$$

On identifie 8 fonctions distinctes dans ces expressions :

$$\begin{aligned}
F_1(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{3Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\
F_2(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
F_3(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{3}{2} \frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \\
F_4(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{3Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
F_5(Z) &= \frac{\lambda^2}{Z^2} \operatorname{sinhc} \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
F_6(Z) &= \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
F_7(Z) &= \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc} \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right) \\
F_8(Z) &= \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{Z}{2\lambda} \right) \operatorname{sinhc}^3 \left(\frac{\Lambda_L(Z)}{2\lambda} \right)
\end{aligned} \tag{B.15}$$

On exprime le troisième moment centré de la déformation comme une combinaison de ces 8

fonctions.

$$\begin{aligned}
\gamma_{\bar{\varepsilon}_z}^3 = & 3 (\langle f_1^3 \rangle + \langle f_2^3 \rangle) F_1 (Z) \\
& + 3 [3 (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \langle f_1 f_2 \rangle - 4 (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle - \langle f_1 f_2^2 \rangle - \langle f_1^2 f_2 \rangle] F_2 (Z) \\
& - 3 (\langle f_1^2 \rangle \langle f_1 \rangle + \langle f_2^2 \rangle \langle f_2 \rangle) F_3 (Z) \\
& + 9 (\langle f_1^2 \rangle \langle f_2 \rangle + \langle f_2^2 \rangle \langle f_1 \rangle) F_4 (Z) \\
& - 6 (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) (\sigma_{f_1}^2 + \sigma_{f_2}^2) F_5 (Z) \\
& - 3 (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) (\langle f_1^2 \rangle + \langle f_2^2 \rangle) F_6 (Z) \\
& - 6 \langle f_1 \rangle \langle f_2 \rangle (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) F_7 (Z) \\
& + 2 (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle)^3 F_8 (Z)
\end{aligned} \tag{B.16}$$

La valeur moyenne de la déformation (B.5) fait appel à la fonction $F_2 (Z)$. On peut donc écrire la phase de la fonction $A (G, Z)$ comme une combinaison des 8 fonctions.

$$\frac{\arg \{A (G, Z)\}}{GZ} = C + (\langle f_1 \rangle + \langle f_2 \rangle) F_2 (Z) - \frac{G^2 Z^2}{6} \gamma_{\bar{\varepsilon}_z}^3 (Z) + \dots \tag{B.17}$$

Une seule interface S'il y a une seule interface qui contraint la couche mince, on peut simplifier ces expressions en posant $f_2 = 0$.

$$\begin{aligned}
\gamma_{\bar{\varepsilon}_z}^3 (Z) = & 3 \langle f^3 \rangle F_1 (Z) - 3 \langle f^2 \rangle \langle f \rangle (F_3 (Z) + 2F_5 (Z) + F_6 (Z)) \\
& + 2 \langle f \rangle^3 (3F_5 (Z) + F_8 (Z))
\end{aligned}$$

Annexe C

Réseaux de résistances

Afin de simuler numériquement les expériences de transport dans des hétérostructures aux propriétés de transport non linéaires et asymétriques et comportant également de la supraconductivité, on utilisera un modèle par éléments finis. Ces simulations prendront la forme de réseaux de résistances.

C.1 Élément de base de système d'équations linéaires

Les réseaux de résistances sont constitués de deux éléments de base : des noeuds et des résistances. La figure C.1 illustre une telle résistance qui relie deux noeuds d'un réseau plus vaste. Les noeuds sont numérotés de 1 à N et le potentiel électrique sur chacun de ceux-ci est donné par V_i où i est l'indice du noeud. Chaque résistance relie deux noeuds uniquement. La résistance qui relie les noeuds i et j est notée R_{ij} . Lorsqu'on introduira l'asymétrie, la direction du lien sera importante. Ainsi, le courant dans R_{ij} se propage du noeud i vers le j pour un biais positif ($V_i > V_j$).

Pour simplifier l'écriture des équations du modèle on préférera utiliser la conductance G_{ij} qui est simplement l'inverse de R_{ij} . Ainsi, le courant qui circule du noeud i au noeud j est donné par

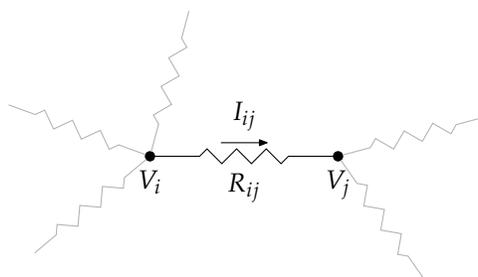


FIGURE C.1 – Élément d'un réseau de résistances. Le courant est défini positif dans la direction i vers j .

la conductance du lien et la différence de potentiel appliqué sur celui-ci :

$$I_{ij} = G_{ij} (V_i - V_j) . \quad (\text{C.1})$$

La conservation de la charge impose que la somme des courants depuis un noeud vers ses voisins doit être nulle. Pour le noeud i cela équivaut à l'équation suivante,

$$\sum_{j=\text{voisins}} I_{ij} = 0 . \quad (\text{C.2})$$

On peut étendre cette somme à tous les noeuds du réseau en posant $G_{ij} = 0$ pour tous les noeuds j qui ne partagent pas de lien avec i :

$$\sum_{j=1}^N G_{ij} (V_i - V_j) = 0 . \quad (\text{C.3})$$

Il existe une telle équation [C.3](#) pour les N noeuds du système. Ces N équations font intervenir linéairement les N variables V_i . Cela constitue donc un système d'équations linéaires de dimension N qui s'écrit sous la forme suivante,

$$\sum_{j=1}^N M_{ij} V_j = B_i \quad \mathbf{M} \cdot \mathbf{V} = \mathbf{B} . \quad (\text{C.4})$$

La forme du tenseur M_{ij} se trouve après quelques manipulations,

$$M_{ij} = -G_{ij} + \delta_{ij} \sum_{k=1}^N G_{ik} . \quad (\text{C.5})$$

alors que tous les éléments du vecteur d'excitation \mathbf{B} sont nuls pour l'instant :

$$B_i = 0 . \quad (\text{C.6})$$

Ce tenseur sera construit dans les sections qui suivent.

Mentionnons que la matrice \mathbf{M} , construite de la sorte, est singulière. En effet, celle-ci est construite grâce à l'hypothèse que la somme des courants arrivant sur tous les noeuds est nulle. Supposons que l'on connaît les tensions sur les $N - 1$ premiers noeuds du réseau. Grâce à la loi d'Ohm, on est en mesure de calculer les courants sur tous les liens sauf ceux qui impliquent le noeud d'indice N . Par contre, comme la somme des courants sur tous les noeuds doit être nulle, en particulier sur les noeuds qui sont liés au noeud inconnu, nous pouvons déduire le courant circulant dans les liens restants. Cela nous permet finalement d'obtenir V_N . Ainsi, il existe seulement $N - 1$ équations linéairement indépendantes dans ce système et la matrice \mathbf{M} , qui en comporte N est donc singulière.

Lors de l'application des conditions limites, la matrice \mathbf{M} subira des modifications qui la ren-

dront non singulière.

C.2 Simuler la supraconductivité

Par construction, ce modèle discret ne permet pas de simuler directement la supraconductivité. En effet, un lien supraconducteur impliquerait des conductances infinies dans la relation C.6. Néanmoins, on peut contourner ce problème de deux manières différentes. D'abord, on peut utiliser des valeurs de conductance très élevées par rapport aux autres conductances du système pour s'approcher de la conductivité parfaite d'un supraconducteur. Par exemple, on pourrait utiliser un rapport de conductance de 10^{10} entre les liens normaux et les liens supraconducteurs. Cette méthode est utile pour suivre le comportement du réseau de résistances à travers une transition supraconductrice.

L'autre approche consiste à simplement confondre tous les noeuds qui sont liés par des liens supraconducteurs en un seul noeud. Cela représente le fait qu'un supraconducteur est une équipotentielle dans les expériences en courant continu. Cela nécessite néanmoins de reconfigurer le réseau de résistances et son utilisation n'est pas souhaitable pour étudier un système qui traverse une transition. De plus, cette technique ne permet pas d'extraire la densité de courant qui circule dans le supraconducteur.

C.2.1 Excitations et conditions aux frontières

Avant de résoudre ce système d'équations, il est nécessaire d'exciter le système à l'aide de conditions limites. Certains noeuds seront choisis pour injecter du courant dans le réseau. On identifiera ces noeuds avec l'indice k . On pourra utiliser des conditions limites de type courant ou de type tension. L'équation C.2 ne sera plus vérifiée pour ceux-ci et devra être remplacée par une nouvelle. Cela modifiera la ligne k de la matrice \mathbf{M} et l'élément k du vecteur \mathbf{B} .

Conditions limites de type tension

On peut fixer le potentiel électrique sur différents noeuds du réseau pour l'exciter. Ceux-ci seront notés $V^{(k)}$. Les différences de potentiel entre les différents noeuds d'injection mettront les charges en mouvement ce qui établira le champ de courant électrique. La conservation de la charge ne sera donc plus respectée sur les noeuds d'injection. Néanmoins, on pourra mesurer ces courants injectés pour vérifier qu'elle est conservée pour l'ensemble sur réseau. Pour imposer le potentiel électrique sur un noeud, on pose simplement l'équation suivante,

$$V_k = V^{(k)}.$$

L'équation de la ligne k du système C.6 doit donc être remplacée comme suit,

$$M_{kj} = \delta_{kj} \qquad B_k = V^{(k)}. \qquad (\text{C.7})$$

Le courant injecté sur le noeud k peut être mesuré grâce à l'équation suivante,

$$I^{(k)} = - \sum_j I_{kj}.$$

C.2.2 Conditions limites de type courant

Pour ce type d'excitation, on impose le courant injecté sur les noeuds choisis. On note ces courants $I^{(k)}$ où k est l'indice du noeud d'injection. On peut utiliser autant de noeuds que l'on souhaite, mais afin de respecter la conservation de la charge dans le système ces courants doivent respecter la condition suivante,

$$\sum_{k=\text{noeuds d'injection}} I^{(k)} = 0. \quad (\text{C.8})$$

On impose ces courants, pour les noeuds d'injection, en modifiant les équations C.2 de la manière suivante,

$$\sum_{j=\text{voisins}} I_{kj} = I^{(k)}. \quad (\text{C.9})$$

Comme il s'agit de la même équation qu'en C.2 les coefficients des V_j de la ligne k du tenseur \mathbf{M} restent donc inchangés. C'est l'élément k de \mathbf{B} qui permet d'imposer le courant.

$$B_k = I^{(k)} \quad (\text{C.10})$$

Il est nécessaire pour ce type de conditions limites d'imposer le potentiel électrique sur un noeud du réseau, sans quoi le système est flottant. On utilisera la méthode décrite pour les conditions limites de type tension de la section précédente pour fixer ce potentiel.

Il est également possible de fixer ce potentiel sur un des contacts de courant sélectionnés plus haut. Cela est l'équivalent de relier l'échantillon à la masse via ce noeud. Il faudra appliquer les modifications C.7 à l'équation correspondante.

C.3 Solution du système numérique linéaire

Une fois le système d'équations établi, la solution se résume à inverser le tenseur \mathbf{M} . Le tenseur inverse nous permet en effet d'extraire les tensions à tous les noeuds du système en fonction du tenseur d'excitation de la manière suivante,

$$V_i = \sum_j M_{ij}^{-1} B_j \quad \mathbf{V} = \mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{B}. \quad (\text{C.11})$$

Une fois le champ de tension connu, on peut aisément calculer les courants circulant dans toutes

les résistances du système grâce à l'équation C.1.

Si des conditions limites de type tension ont été utilisées, il est intéressant de connaître le courant total qui circule dans chacun des noeuds d'injection. Comme ces noeuds ne respectent pas la conservation de la charge, on peut utiliser l'équation C.9 pour calculer le courant total sortant de ce noeud qui correspond au courant injecté.

C.4 Solution du système numérique non linéaire

La méthode présentée dans les sections précédentes permet de solutionner un système où tous les liens sont ohmiques, c'est-à-dire que la relation I en fonction de V est linéaire pour tous les liens. Il est néanmoins possible d'utiliser cette méthode pour résoudre des systèmes dans lesquels se trouvent des résistances non linéaires où le courant est donné par une fonction arbitraire du potentiel telle que,

$$I_{ij} = f_{ij}(V_i - V_j) .$$

Pour retrouver une forme similaire à l'équation C.1, on définit la conductance non linéaire :

$$G_{ij} = \frac{f_{ij}(V_i - V_j)}{V_i - V_j} .$$

La matrice caractéristique du système devient alors dépendante des tensions électriques sur le réseau. Le système d'équations à résoudre prend alors la forme implicite suivante,

$$\mathbf{M}(\mathbf{V}) \cdot \mathbf{V} = \mathbf{B} .$$

Pour résoudre cette équation et trouver le champ de potentiel électrique \mathbf{V} , on utilise une méthode itérative pour s'approcher arbitrairement proche d'une solution stable. Cette méthode est décrite à la section suivante.

C.5 Solution itérative

La solution de système d'équations non linéaire s'appuie généralement sur des méthodes itératives qui permettent de converger vers une solution valide. La figure C.2 schématise une telle méthode applicable aux réseaux de résistances non linéaires.

On choisit d'abord un champ de potentiel électrique comme point de départ de notre simulation. Ce champ peut être le résultat d'une simulation d'une approximation linéaire du système ou simplement un potentiel nul pour l'ensemble du réseau. On construit le vecteur initial \mathbf{V}_0 avec cette configuration initiale (a). On utilise ce champ de potentiel ainsi que les courbes caractéristiques I de V des résistances non linéaires pour calculer les conductances équivalentes pour tous les liens du réseau (b). Il est alors possible de construire la matrice caractéristique du système \mathbf{M} qui dépend donc du champ de tension (c). On peut inverser la matrice caractéristique et l'appliquer sur

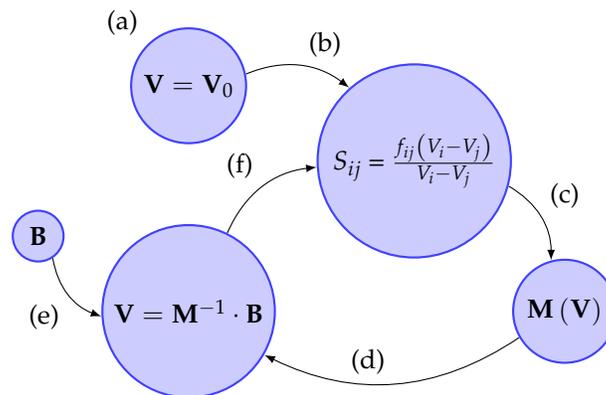


FIGURE C.2 – Schéma de la solution itérative d'un réseau de résistances comportant des éléments non linéaires.

le vecteur d'excitation \mathbf{B} pour calculer un nouveau champ de potentiel électrique (d). Le vecteur d'excitation n'est pas influencé par le champ de tension du réseau, il doit donc être construit une seule fois au début de la simulation (e). Par contre, les conductances équivalentes des éléments non linéaires du réseau seront modifiées par le nouveau champ de tension. On utilise donc le nouveau vecteur \mathbf{V} pour mettre à jour leurs valeurs de conductance (f). On répète alors les étapes (c), (d) et (f), jusqu'à ce que le champ de tension reste relativement inchangé entre deux itérations.

Bibliographie

1. VERMA, A. S. & JINDAL, V. K. **Lattice constant of cubic perovskites.** *Journal of Alloys and Compounds* **485**, 514–518 (2009).
2. MOMMA, K. & IZUMI, F. **VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.** *J Appl Cryst, J Appl Crystallogr* **44**, 1272–1276 (2011).
3. GOZAR, A. *et al.* **High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides.** *Nature* **455**, 782–785 (2008).
4. LOGVENOV, G. *et al.* **Engineering interfaces in cuprate superconductors.** *Physica B : Condensed Matter. Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems* **403**, 1149–1150 (2008).
5. HOEK, M., CONERI, F., WANG, X. R. & HILGENKAMP, H. **Ramp-edge junctions between superconducting $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.** *Supercond. Sci. Technol.* **29**, 035001 (2016).
6. GUGENBERGER, F. *et al.* **Uniaxial pressure dependence of T_c from high-resolution dilatometry of untwinned $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals.** *Phys. Rev. B* **49**, 13137–13142 (1994).
7. JORGENSEN, J. D. *et al.* **Lattice instability and high- T_c superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$.** *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1024–1027 (1987).
8. CAVA, R. J., SANTORO, A., JOHNSON, D. W. & RHODES, W. W. **Crystal structure of the high-temperature superconductor $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ above and below T_c .** *Phys. Rev. B* **35**, 6716–6720 (1987).
9. COX, D. E., GOLDMAN, A. I., SUBRAMANIAN, M. A., GOPALAKRISHNAN, J. & SLEIGHT, A. W. **Neutron-powder-diffraction study of the structure and antiferromagnetic ordering in Pr_2CuO_4 .** *Phys. Rev. B* **40**, 6998–7004 (1989).
10. TAKAGI, H., UCHIDA, S. & TOKURA, Y. **Superconductivity produced by electron doping in CuO_2 -layered compounds.** *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197–1200 (1989).
11. MAISER, E. *et al.* **Pulsed-laser deposition of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films and the effect of high-temperature post-annealing.** *Physica C : Superconductivity* **297**, 15–22 (1998).
12. ARMITAGE, N. P., FOURNIER, P. & GREENE, R. L. **Progress and perspectives on electron-doped cuprates.** *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421–2487 (2010).
13. LUKE, G. M. *et al.* **Magnetic order and electronic phase diagrams of electron-doped copper oxide materials.** *Phys. Rev. B* **42**, 7981–7988 (1990).
14. SUZUKI, K., KISHIO, K., HASEGAWA, T. & KITAZAWA, K. **Oxygen nonstoichiometry of the $(\text{Nd, Ce})_2\text{CuO}_{4-\delta}$ system.** *Physica C : Superconductivity* **166**, 357–360 (1990).

15. NAVARRO, E. *et al.* Oxygen content influence in the superconducting and electronic properties of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Cu}_{1.01}\text{O}_y$ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds. Proceedings of the 4th International Conference on f-Elements* **323–324**, 580–583 (2001).
16. YUNOKI, S. *et al.* Electron doping of cuprates via interfaces with manganites. *Phys. Rev. B* **76**, 064532 (2007).
17. NAMATAME, H. *et al.* Resonant-photoemission study of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **41**, 7205–7208 (1990).
18. HARIMA, N. *et al.* Chemical potential shift in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: Contrasting behavior between the electron- and hole-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **64**, 220507 (2001).
19. MANNHART, J., KLEINSASSER, A., STRÖBEL, J. & BARATOFF, A. Properties of superconducting *p-n* junctions. *Physica C : Superconductivity* **216**, 401–416 (1993).
20. CHARLEBOIS, M., HASSAN, S. R., KARAN, R., SÉNÉCHAL, D. & TREMBLAY, A.-M. S. Mott *p-n* junctions in layered materials. *Phys. Rev. B* **87**, 035137 (2013).
21. KOMIYA, S., ANDO, Y., SUN, X. F. & LAVROV, A. N. *c*-axis transport and resistivity anisotropy of lightly to moderately doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single crystals: Implications on the charge transport mechanism. *Phys. Rev. B* **65**, 214535 (2002).
22. NAKAMURA, Y. & UCHIDA, S. Anisotropic transport properties of single-crystal $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Evidence for the dimensional crossover. *Phys. Rev. B* **47**, 8369–8372 (1993).
23. ANDO, Y., KOMIYA, S., SEGAWA, K., ONO, S. & KURITA, Y. Electronic Phase Diagram of High- T_c Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 267001 (2004).
24. ROBERGE, G. *et al.* Improving the growth of electron-doped thin films made by pulsed-laser deposition using excess CuO. *Journal of Crystal Growth* **311**, 1340–1345 (2009).
25. FOURNIER, P. *et al.* Fourfold oscillations and anomalous magnetoresistance irreversibility in the nonmetallic regime of $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **69**, 220501 (2004).
26. ONOSE, Y., TAGUCHI, Y., ISHIZAKA, K. & TOKURA, Y. Charge dynamics in underdoped $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: Pseudogap and related phenomena. *Phys. Rev. B* **69**, 024504 (2004).
27. GUPTA, A., CHERN, M. Y. & HUSSEY, B. W. Layer-by-layer growth of cuprate thin films by pulsed laser deposition. *Physica C : Superconductivity* **209**, 175–178 (1993).
28. SCHMIDBAUER, M., KWASNIEWSKI, A. & SCHWARZKOPF, J. High-precision absolute lattice parameter determination of SrTiO_3 , DyScO_3 and NdGaO_3 single crystals. *Acta Cryst B* **68**, 8–14 (2012).
29. TIDROW, S. C. *et al.* New substrates for HTSC microwave devices. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **7**, 1766–1768 (1997).
30. MANG, P. K. *et al.* Phase decomposition and chemical inhomogeneity in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **70**, 094507 (2004).
31. MAO, S. N. *et al.* Deposition and reduction of $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ superconducting thin films. *Applied Physics Letters* **61**, 2356–2358 (1992).
32. BERTAUT, F. Signification de la dimension cristalline mesurée d'après la largeur de raie Debye-Scherrer. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* **228** (1949).

33. WARREN, B. E. **X-ray studies of deformed metals**. *Progress in Metal Physics* **8**, 147–202 (1959).
34. ENZO, S., FAGHERAZZI, G., BENEDETTI, A. & POLIZZI, S. **A profile-fitting procedure for analysis of broadened X-ray diffraction peaks. I. Methodology**. *Journal of Applied Crystallography* **21**, 536–542 (1988).
35. MIKKOLA, D. E. & COHEN, J. B. **Effects of Thermal-Mechanical Treatments on Faulting in Some fcc Alloys**. *Journal of Applied Physics* **33**, 892–898 (1962).
36. LIGHT, T. B. & WAGNER, C. N. J. **X-Ray Diffraction Study of Vacuum-Evaporated Silver Films**. *Journal of Vacuum Science & Technology* **3**, 1–5 (1966).
37. KUŽEL Jnr, R. & KLIMANEK, P. **X-ray diffraction line broadening due to dislocations in non-cubic crystalline materials. III. Experimental results for plastically deformed zirconium**. *Journal of Applied Crystallography* **22**, 299–307 (1989).
38. WARREN, B. E. *X-Ray Diffraction* (Dover Publications, New York, 1990).
39. SCARDI, P., LUTTEROTTI, L., CORRERA, L. & NICOLETTI, S. **Characterization of epitaxial SrTiO₃ / YBa₂Cu₃O₇ layers deposited on (001) MgO by laser ablation**. *Journal of Materials Research* **8**, 2780–2784 (1993).
40. SCARDI, P., MATA-COTTA, F. C., DEDIU, V. I. & CORRERA, L. **X-ray diffraction line broadening effects in MBa₂Cu₃O_{7-δ} (M = Y, Gd) thin films**. *Journal of Materials Research* **12**, 28–37 (1997).
41. SINHA, S., SIROTA, E., GAROFF, S. & STANLEY, H. **X-ray and neutron scattering from rough surfaces**. *Phys. Rev. B* **38**, 2297–2311 (1988).
42. MANDELBROT, B. B. *The Fractal Geometry of Nature* (Henry Holt et Company, 1982).
43. VOSS, R. F. **Characterization and Measurement of Random Fractals**. *Phys. Scr.* **1986**, 27 (1986).
44. VOSS, R. F. in *Scaling Phenomena in Disordered Systems* (éd. PYNIN, R. & SKJELTORP, A.) 1–11 (Springer US, 1991).
45. DIEULESAINT, E. & ROYER, D. *Ondes élastiques dans les solides* (Masson et Cie, 1974).
46. KRIVOGLAZ, M. A. *Théorie de la diffusion des rayons X et des neutrons thermiques par les cristaux réels* (Paris : Masson, 1969).
47. WILKENS, M. in *Fundamental aspects of dislocation theory* NBS Special publication 317, 1191–1221 (National Bureau of Standards, 1970).
48. GROMA, I., UNGÁR, T. & WILKENS, M. **Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. I. Theory**. *Journal of Applied Crystallography* **21**, 47–54 (1988).
49. UNGÁR, T., GROMA, I. & WILKENS, M. **Asymmetric X-ray line broadening of plastically deformed crystals. II. Evaluation procedure and application to [001]-Cu crystals**. *Journal of Applied Crystallography* **22**, 26–34 (1989).
50. WARREN, B. E. & AVERBACH, B. L. **The Separation of Cold-Work Distortion and Particulate Size Broadening in X-Ray Patterns**. *Journal of Applied Physics* **23**, 497–497 (1952).
51. DELHEZ, R., KEIJSER, T. H. d. & MITTEMEIJER, E. J. **Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis**. *Z. Anal. Chem.* **312**, 1–16 (1982).
52. DELHEZ, R. & MITTEMEIJER, E. J. **The elimination of an approximation in the Warren–Averbach analysis**. *Journal of Applied Crystallography* **9**, 233–234 (1976).

53. KOGUCHI, H. & HIRASAWA, Y. **Stress and Displacement Fields Around Misfit Dislocation in Anisotropic Dissimilar Materials With Interface Stress and Interface Elasticity.** *J. Appl. Mech* **82**, 081005 (2015).
54. STROH, A. N. **Dislocations and Cracks in Anisotropic Elasticity.** *Philosophical Magazine* **3**, 625–646 (1958).
55. VATTRÉ, A. J. & DEMKOWICZ, M. J. **Determining the Burgers vectors and elastic strain energies of interface dislocation arrays using anisotropic elasticity theory.** *Acta Materialia* **61**, 5172–5187 (2013).
56. MARKL, J., STRÖBEL, J. P., KLAUDA, M. & SAEMANN-ISCHENKO, G. **Preparation of $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ single crystals (Ln = Nd, Sm) by a modified flux flow method.** *Journal of Crystal Growth* **113**, 395–402 (1991).
57. CONVERT, F. & MIEGE, B. **The control of geometrical sources of error in X-ray diffraction applied to stress analysis.** *J Appl Cryst, J Appl Crystallogr* **25**, 384–390 (1992).
58. GOSSELIN, M.-E. **Étude des oscillations de magnétorésistance du PCCO.** Mémoire de maîtrise (Université de Sherbrooke, 2005).
59. BALZAR, D. **X-Ray Diffraction Line Broadening: Modeling and Applications to High-Tc Superconductors.** *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **98**, 321 (1993).
60. VAN BERKUM, J. G. M., VERMEULEN, A. C., DELHEZ, R., de KEIJSER, T. H. & MITTEMEIJER, E. J. **Applicabilities of the Warren–Averbach analysis and an alternative analysis for separation of size and strain broadening.** *J Appl Cryst, J Appl Crystallogr* **27**, 345–357 (1994).
61. SMADICI, S. *et al.* **Superconducting Transition at 38 K in Insulating-Overdoped La_2CuO_4 - $\text{La}_{1.64}\text{Sr}_{0.36}\text{CuO}_4$ Superlattices: Evidence for Interface Electronic Redistribution from Resonant Soft X-Ray Scattering.** *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107004 (2009).
62. HENRICH, V. E., DRESSELHAUS, G. & ZEIGER, H. J. **Surface defects and the electronic structure of SrTiO_3 surfaces.** *Phys. Rev. B* **17**, 4908–4921 (1978).
63. SAVVIN, S. N., MAZO, G. N. & IVANOV-SCHITZ, A. K. **Simulation of ion transport in layered cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$.** *Crystallogr. Rep.* **53**, 291–301 (2008).
64. ROTHMAN, S. J., ROUTBORT, J. L., WELP, U. & BAKER, J. E. **Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.** *Phys. Rev. B* **44**, 2326–2333 (1991).
65. OPILA, E. J., TULLER, H. L., WUENSCH, B. J. & MAIER, J. **Oxygen Tracer Diffusion in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ Single Crystals.** *Journal of the American Ceramic Society* **76**, 2363–2369 (1993).
66. YAMAMOTO, H., NAITO, M. & SATO, H. **Surface and interface study on MBE-grown $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ thin films by photoemission spectroscopy and tunnel spectroscopy.** *Phys. Rev. B* **56**, 2852–2859 (1997).
67. TAKAGI, H. *et al.* **Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.** *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2975–2978 (1992).
68. KIM, S.-J. *et al.* **Transport characteristics in c-axis $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) single crystals.** *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **15**, 3782–3785 (2005).
69. WOLF, E. L. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, 2011).

70. SUZUKI, M. **Hall coefficients and optical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ single-crystal thin films.** *Phys. Rev. B* **39**, 2312–2321 (1989).
71. HOEK, M. At the interface between electron & hole-doped cuprates. Thèse de doctorat (University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2014).
72. ANDO, Y. *et al.* **Resistive upper critical fields and irreversibility lines of optimally doped high- T_c cuprates.** *Phys. Rev. B* **60**, 12475–12479 (1999).
73. HILL, R. W., PROUST, C., TAILLEFER, L., FOURNIER, P. & GREENE, R. L. **Breakdown of Fermi-liquid theory in a copper-oxide superconductor.** *Nature* **414**, 711–715 (2001).
74. SCHINDELIN, J., RUEDEN, C. T., HINER, M. C. & ELICEIRI, K. W. **The ImageJ ecosystem: An open platform for biomedical image analysis.** *Mol. Reprod. Dev.* **82**, 518–529 (2015).
75. HIGGINS, J. S., DAGAN, Y., BARR, M. C., WEAVER, B. D. & GREENE, R. L. **Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates.** *Phys. Rev. B* **73**, 104510 (2006).
76. GAUTHIER, J. *et al.* **Different roles of cerium substitution and oxygen reduction in transport in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films.** *Phys. Rev. B* **75**, 024424 (2007).
77. LOCQUET, J.-P. *et al.* **Doubling the critical temperature of $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$ using epitaxial strain.** *Nature* **394**, 453–456 (1998).
78. MARKERT, J. T. *et al.* **Pressure dependence of T_c in $\text{L}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($L=\text{Pr,Nd,Sm,Eu}$; $M=\text{Ce,Th}$): Antisymmetric behavior of electron- versus hole-doped copper-oxide superconductors.** *Phys. Rev. Lett.* **64**, 80–83 (1990).
79. NAKAMURA, F. *et al.* **Pressure dependence of out-of-plane conduction in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$.** *Phys. Rev. B* **54**, 10061–10064 (1996).
80. TURLAKOV, M. & LEGGETT, A. J. **Interlayer c-axis transport in the normal state of cuprates.** *Phys. Rev. B* **63**, 064518 (2001).
81. BAND, W. T. & DONALDSON, G. B. **Tunneling between Superconductors in the Vortex State.** *Phys. Rev. Lett.* **31**, 20–22 (1973).
82. BAND, W. T. & DONALDSON, G. B. **Calculation of tunnel current due to vortex core excitations in clean superconductors.** *J. Phys. F : Met. Phys.* **4**, 2017 (1974).
83. BISWAS, A. *et al.* **Gapped tunneling spectra in the normal state of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.** *Phys. Rev. B* **64**, 104519 (2001).
84. SHAN, L. *et al.* **Distinction between the normal-state gap and superconducting gap of electron-doped cuprates.** *Phys. Rev. B* **78**, 014505 (2008).
85. DAGAN, Y., QAZILBASH, M. M. & GREENE, R. L. **Tunneling into the Normal State of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.** *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187003 (2005).
86. HE, G. *et al.* **Normal State Gap in Parent Cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$.** *arXiv :1703.03096 [cond-mat]* (2017).
87. ANDO, Y., LAVROV, A. N., KOMIYA, S., SEGAWA, K. & SUN, X. F. **Mobility of the Doped Holes and the Antiferromagnetic Correlations in Underdoped High- T_c Cuprates.** *Phys. Rev. Lett.* **87**, 017001 (2001).

88. ANDO, Y., KURITA, Y., KOMIYA, S., ONO, S. & SEGAWA, K. **Evolution of the Hall Coefficient and the Peculiar Electronic Structure of the Cuprate Superconductors.** *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197001 (2004).
89. CHARPENTIER, S. *et al.* **Antiferromagnetic fluctuations and the Hall effect of electron-doped cuprates: Possibility of a quantum phase transition at underdoping.** *Phys. Rev. B* **81**, 104509 (2010).
90. CAI, P. *et al.* **Visualizing the evolution from the Mott insulator to a charge-ordered insulator in lightly doped cuprates.** *Nature Physics* **12**, 1047–1051 (2016).