

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1  
SCIENCES, TECHNOLOGIES ET MÉDECINE

# THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER  
EN PHYSIQUE

Présentée et soutenue publiquement par

**HERVÉ GUILLOU**

le 19 Juin 2001

---

**Réalisations de jonctions  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$  orientées  
cristallographiquement :  
applications à l'étude du paramètre d'ordre dans les cuprates**

---

Composition du jury :

Président G. Chouteau

Rapporteurs J. Lesueur

C. Simon

Examineurs J. Chaussy

D. Feinberg

L. Jansen

Thèse préparée au

**Centre de Recherche sur les Très Basses Températures**

CNRS-Grenoble



à ma famille...



# Table des matières

<b>1</b>	<b>La supraconductivité à haute température</b>	<b>5</b>
1.1	Historique . . . . .	5
1.2	La théorie BCS . . . . .	10
1.2.1	État fondamental . . . . .	10
1.2.2	Propriétés de l'état supraconducteur . . . . .	11
1.3	Les cuprates . . . . .	14
1.3.1	Structure cristallographique . . . . .	14
1.3.2	Influence du dopage . . . . .	16
1.4	Paramètre d'ordre dans les cuprates . . . . .	19
1.4.1	Symétries possibles . . . . .	19
1.4.2	Mises en évidence expérimentales . . . . .	20
<b>2</b>	<b>Effet Tunnel dans les SHTC</b>	<b>29</b>
2.1	Approche semi-classique de l'effet tunnel . . . . .	30
2.1.1	Coefficient de transmission d'une barrière de potentiel . . . . .	30
2.1.2	Sélectivité angulaire de l'effet tunnel . . . . .	32
2.1.3	Méthode du Hamiltonien de transfert . . . . .	34
2.2	Résultats de BTK . . . . .	36
2.2.1	Modélisation de l'interface selon BTK . . . . .	36
2.2.2	Résultats pour des symétries du paramètre d'ordre anisotropes . . . . .	39
2.3	Effets additionnels dans les SHTC . . . . .	49
2.3.1	Analyse de l'anomalie à polarisation nulle. . . . .	49
2.3.2	Nature de la barrière de potentiel, structure de bande, zone de déplétion . . . . .	53
2.4	Expérience proposée . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Elaboration des jonctions</b>	<b>59</b>
3.1	Monocristaux d'YBCO . . . . .	59
3.2	Préparation de la surface . . . . .	63
3.2.1	Fils de contacts sur la face arrière . . . . .	63
3.2.2	Montage et enrobage . . . . .	64
3.2.3	Polissage mécanique . . . . .	65

3.2.4	Dépôts des contacts . . . . .	68
3.3	Polissage ionique . . . . .	71
3.3.1	Point de fonctionnement de la source à ions . . . . .	72
3.3.2	Contact thermique avec la source froide . . . . .	75
3.4	Mesures des caractéristiques des jonctions . . . . .	77
3.4.1	Distribution du courant dans la jonction . . . . .	77
3.4.2	Dispositif expérimental . . . . .	78
<b>4</b>	<b>Caractérisation de la surface</b>	<b>81</b>
4.1	Topographie . . . . .	81
4.1.1	Microscopie à contraste interférentiel (DIC) . . . . .	82
4.1.2	Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	85
4.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	88
4.2	Electrique . . . . .	89
4.2.1	Résistance de contact . . . . .	89
4.2.2	Modèle simple de l'interface . . . . .	91
<b>5</b>	<b>Résultats expérimentaux</b>	<b>95</b>
5.1	Limite tunnel . . . . .	95
5.1.1	Orientation (100) . . . . .	95
5.1.2	Orientation (110) . . . . .	106
5.2	Limite Andreev . . . . .	109
5.3	Anisotropie entre les directions (100) et (110) . . . . .	116
5.4	Paramètre(s) d'ordre . . . . .	120

## Remerciements

Cette thèse a été préparée au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures du C.N.R.S de Grenoble. Je suis reconnaissant à son directeur, M. Bernard Hébral, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir manifesté un intérêt et un soutien constants à chaque étape de mes recherches.

Je remercie les membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail et pour les critiques et remarques qu'ils ont formulées. Je suis reconnaissant à MM J. Lesueur et C. Simon d'avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Le sujet de la thèse m'a été proposé par Mélissa Charalambous, qui a suivi mes premiers travaux. La poursuite de mes recherches pendant sa maladie a été ma façon de la soutenir dans sa lutte contre la maladie. J'aurais aimé pouvoir la remercier pour sa générosité et son enthousiasme communicatif. Sa disparition ne m'a pas permis de réaliser la totalité des objectifs ambitieux qu'elle m'avait fixés. Néanmoins, par ce que j'ai réalisé, j'espère lui rendre modestement hommage.

Je suis très reconnaissant à M. J. Chaussy de la manière dont il a ensuite assumé son rôle de directeur de thèse. J'ai apprécié sa franchise, la totale liberté qu'il m'a laissée dans les choix techniques ainsi que la confiance qu'il m'a constamment accordée. J'ai ainsi pu gérer mon projet de manière indépendante ce qui est une expérience formatrice et très enrichissante, malgré les inévitables désillusions et fourvoiements dus à mon inexpérience et inhérents à la physique expérimentale.

J'exprime toute ma gratitude à M. J. Lesueur qui, malgré un emploi du temps très chargé, a accepté de s'impliquer dans mon travail.

Les expériences n'auraient pas pu être réalisées sans le soutien des équipes techniques du laboratoire, toujours prêtes à résoudre mes problèmes, bien que souvent mal définis:

- Les pièces mécaniques ont été réalisées par Pierre Brosse-Marron; je tiens particulièrement à le remercier, car il a toujours répondu de manière sympathique et très efficace à mes exigences contradictoires dans des domaines aussi divers que la physique et la mécanique automobile.
- M. J.-L. Bret, responsable du service électronique, a conçu, testé, dépanné, amélioré l'électronique de mesure des caractéristiques tunnel des jonctions; sa disponibilité et ses compétences m'ont été d'un grand secours.
- J'ai extensivement utilisé les capacités de micro-fabrication et de dépôt de couches minces du laboratoire; j'ai eu la chance de travailler avec des personnes compétentes et motivées proposant toujours des améliorations aux procédés développés; je remercie E. André, T. Crozes et T. Fournier.
- L'aide et les conseils apportés par P. Gandit sur la cryogénie et l'automatisation généralisée de l'expérience m'ont été indispensables.
- Gérard Vermeulen a contribué de manière significative à l'analyse numérique des résultats expérimentaux. Sa connaissance approfondie du système linux et ses compétences particulières de programmeur Python m'ont permis d'effectuer les calculs nécessaires. Son aide patiente et sa gentillesse m'ont plus d'une fois tiré de mauvaises passes. Bedanken !

- O. Fruchart du Laboratoire Louis Néel m'a gracieusement autorisé à utiliser la microscope AFM, je le remercie de sa confiance.
- Je remercie également les mécaniciens qui ont toujours réalisé les pièces mécaniques avec le sourire.

L'excellente ambiance entretenue au 1er étage du BT par les permanents et les thésards qui de collègues sont devenus amis, compagnons de cordée ou d'autres aventures, a joué un rôle essentiel dans l'achèvement de cette thèse, ainsi que le soutien et les encouragements de ma famille et de mes amis dans les moments difficiles.

## Introduction

La découverte des supraconducteurs à haute température critique en 1986, a révolutionné la recherche sur la supraconductivité. L'apparition de matériaux de résistance nulle en dessous de températures critiques aussi élevées que 150 K a relancé la recherche fondamentale et appliquée sur la supraconductivité.

Ce phénomène, découvert en 1911, a attendu presque un demi siècle avant d'être décrit théoriquement. Son explication nécessite la maîtrise de théories telles que la théorie quantique des métaux ou celle des liquides de Fermi, qui apparaîtront petit à petit avec les progrès réalisés dans les domaines adjacents de la physique. C'est en 1957 que la théorie complète des matériaux supraconducteurs classiques a été formulée. Elle impose pour les métaux et alliages standards une limite supérieure à la température critique de transition de l'ordre de 30 K. Les rêves de synthétiser des matériaux supraconducteurs à température ambiante, avec toutes les applications potentielles imaginables, s'évanouissaient. La découverte par Bednorz et Müller [16] d'un composé à base d'oxyde de lanthane avec un  $T_c \approx 30$  K fit l'effet d'un électrochoc. Très vite d'autres matériaux du même type furent synthétisés et les températures critiques ont dépassé la température de l'azote liquide (77 K).

Jusqu'alors, en raison du coût prohibitif de la réfrigération à l'hélium, l'utilisation des supraconducteurs était confinée aux électroaimants des laboratoires de recherche. Des températures critiques supérieures à la température de l'azote liquide, économiquement accessible<sup>1</sup>, laissent envisager une utilisation industrielle des supraconducteurs à haute température critique. Ces derniers sont des céramiques qui possèdent une structure cristallographique complexe, dont les propriétés physiques sont très influencées par les défauts. L'obstacle essentiel à une large utilisation des supraconducteurs à haute température critique provient des difficultés liées à leur synthèse.

La recherche s'est d'abord focalisée sur la synthèse de matériaux sans défauts. Les techniques d'élaboration de couches minces ou même de câbles supraconducteurs à haute température ayant fait d'énormes progrès, des utilisations industrielles commencent à se développer.

Les supraconducteurs à haute température permettent un gain de place et de poids qui rend leur utilisation pour des applications de puissance particulièrement intéressant. Un limiteur de courant d'une capacité de 630KVA, actuellement en test en Suisse, en est une application originale. D'autres utilisations telles que le transport de courant ou l'utilisation pour le stockage de l'énergie électrique

---

1. à titre indicatif: 1l d'azote coûte 0,10 cents alors que 1l d'hélium coûte 2.6 Euro

sans conversion sont également en test dans divers endroits du monde<sup>2</sup>.

Outre les applications de puissance, la résistance quasi-nulle, même à haute fréquence, de ces composés permet la réalisation de filtres et de résonateurs aux facteurs de qualités inégalés. Ceux-ci sont quotidiennement utilisés et commercialisés par les opérateurs de téléphones mobiles.

Les températures critiques élevées nécessitent la présence d'interactions fortes entre les électrons responsables de la supraconductivité et les supraconducteurs à haute température critique font partie des systèmes de fermions fortement corrélés. Si la synthèse des matériaux est bien maîtrisée, il n'en est rien de leur modélisation physique. En effet, les études à la fois dans l'état normal et dans l'état supraconducteur ont révélé une physique extrêmement riche, complexe et controversée.

Au début de la thèse, une des questions ouvertes était la symétrie du paramètre d'ordre. Ce paramètre permet de décrire la transition d'un état normal désordonné vers un état supraconducteur ordonné. La connaissance de la symétrie permet aux théoriciens de restreindre les recherches sur les interactions possibles à l'origine du phénomène. De manière plus générale, il apparaît aujourd'hui que la nature et les propriétés des quasi-particules sont des clefs indispensables à la compréhension globale de ces matériaux.

La spectroscopie tunnel est un outil particulièrement adapté à ces études, et c'est pour cela que nous avons choisi de réaliser des expériences de spectroscopie tunnel. La mesure du courant injecté dans ces matériaux à travers une barrière isolante permet une mesure directe de la densité d'états des quasi-particules. On accède ainsi à l'un des paramètres fondamentaux de la supraconductivité : l'amplitude du paramètre d'ordre qui est l'échelle d'énergie associée à l'appariement des électrons. L'échelle d'énergie associée à la rigidité de la phase du paramètre d'ordre est sondée dans une autre limite de transport, dite limite Andreev. Ces échelles d'énergies étant anisotropes, nous nous proposons d'étudier l'anisotropie en réalisant des interfaces dont l'orientation cristallographique est déterminée.

L'objet de ma thèse est la réalisation d'interfaces d'orientation et de transparence contrôlées sur des monocristaux du supraconducteur à haute température  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dont la température critique est  $T_c = 93 \text{ K}$ .

La sensibilité de la technique expérimentale à toutes les formes d'impuretés et de défauts, prédit un travail délicat.

J'ai structuré ce rapport en trois parties.

La première regroupe deux chapitres. Dans le premier je rappelle les propriétés fondamentales de l'état supraconducteur et celles, exotiques, des supraconducteurs à haute température critique. Le deuxième présente la méthode expérimentale, ses restrictions ainsi que les résultats attendus pour les supraconducteurs à haute température critique, dans le cadre de modèles simples.

La deuxième développe en deux chapitres les techniques de réalisation et de caractérisation des échantillons.

---

2. On pourra consulter le site <http://www.superconductors.org/Uses.html> pour plus de détails sur ces applications

En troisième partie, je présente les résultats de spectroscopie tunnel et Andreev réalisées sur les jonctions.



# Chapitre 1

## La supraconductivité à haute température

### Introduction

Je commence ce premier chapitre par une brève introduction historique de la supraconductivité, et je décris les principales propriétés de cet état de la matière. Je présente ensuite dans ces grandes lignes, le traitement théorique de Bardeen, Cooper et Schrieffer, l'objectif étant d'introduire les notions nécessaires à la compréhension de la suite de ce travail de thèse. Enfin, j'aborde les propriétés des supraconducteurs à haute température critique ainsi que les interrogations posées par ces matériaux.

### 1.1 Historique

L'histoire de la supraconductivité débute au siècle dernier dans le laboratoire de Heike Kamerlingh Onnes à Leiden en Hollande. Onnes s'intéresse aux propriétés des gaz aux basses températures et cherche notamment à liquéfier l'hélium qui est alors le seul gaz que personne n'ait pu condenser. Onnes obtient de l'hélium liquide en 1908 ouvrant ainsi un nouveau domaine de recherche : la physique des basses températures.

C'est en 1911 que Onnes [ ] découvre un phénomène nouveau qu'il nomme supraconductivité : ce phénomène consiste en une chute abrupte de la résistivité du mercure à la température critique  $T_c = 4.12$  K (figure 1.1a). Il souligne le fait que l'application d'un champ magnétique supérieur à une valeur critique  $H_c(T)$  détruit cet état de résistance nulle.

A titre de comparaison, la fig. 1.1b montre l'évolution, avec la température, de la résistance d'échantillons d'or de différentes puretés. On peut se demander pourquoi le problème posé par la supraconductivité a dû attendre 46 ans avant d'être expliqué. Tout d'abord, les physiciens ne possédaient pas la brique nécessaire à la formulation du problème : la théorie quantique des métaux normaux.

Ensuite, c'est seulement en 1933 qu'une expérience cruciale, réalisée par Meissner et Ochsenfeld [103], démontre que la propriété essentielle des supraconducteurs est leur diamagnétisme par-

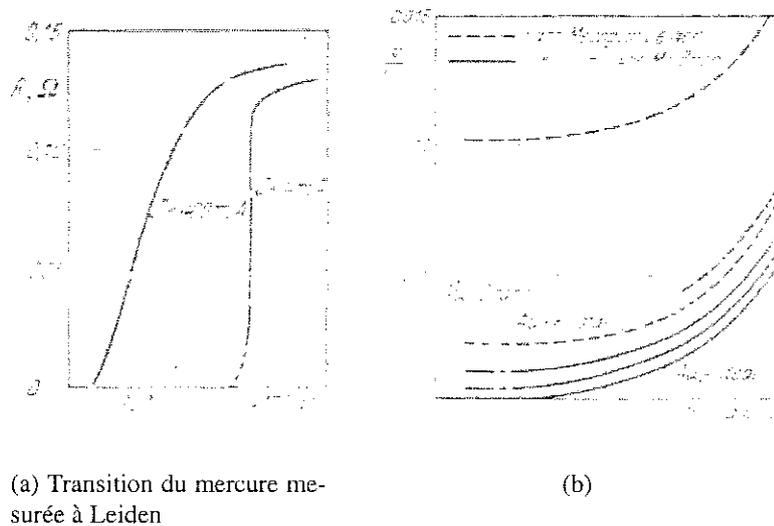


FIG. 1.1 – Mesures de la résistance du mercure et de l'or à basse température (d'après [141]). Bien que la résistance de l'or soit très faible, aucun changement abrupte n'est observable contrairement au mercure.

fait : en présence d'un faible champ magnétique ( $H < H_c$ ), un supraconducteur refroidi en dessous de sa température critique ( $T_c$ ) expulse entièrement le champ sauf dans une fine couche en surface (voir fig. 1.2).

En 1935, Fritz et Heinz London [13] trouvent un système d'équations décrivant les propriétés observées des supraconducteurs :

- la résistance nulle pour  $T < T_c$
- le diamagnétisme parfait pour  $T < T_c$ .

Cette théorie phénoménologique, basée sur un modèle à deux fluides, n'explique pas l'origine de la supraconductivité mais décrit le comportement du fluide supraconducteur lorsqu'un champ électrique ou magnétique est appliqué. Une grandeur clef, introduite par les frères London, est la longueur de pénétration de London :

$$\lambda_L = \frac{m}{\sqrt{\mu_0 n_s q^2}}$$

longueur sur laquelle le champ magnétique pénètre dans un échantillon. Dans cette équation,  $n_s$  représente la densité des particules superfluides,  $m$  et  $q$  étant respectivement leur masse et leur charge.

En l'absence de champ magnétique, la transition de l'état normal vers l'état supraconducteur ne dégage aucune chaleur latente. Une transition de ce type est du deuxième ordre, elle peut donc être décrite avec le formalisme développé par Landau pour ce type de transition [85].

En 1950, Ginzburg et Landau [86, 84] proposent une théorie phénoménologique de l'état supraconducteur en associant la densité superfluide  $n_s$  au carré du module du paramètre d'ordre  $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{i\phi(r)}$ . Le paramètre d'ordre de la théorie de Ginzburg-Landau dépend de la tem-

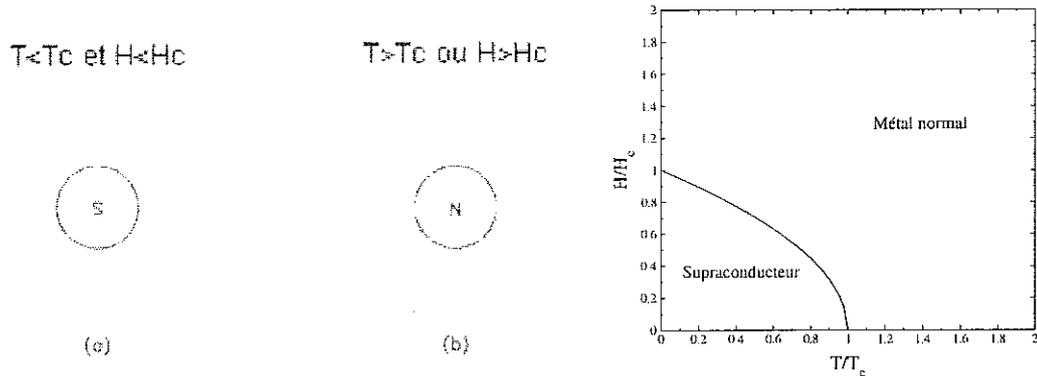


FIG. 1.2 – Effet Meissner dans un supraconducteur. a)  $T < T_c$  et  $H < H_c$  aucun champ ne pénètre dans le supra. b)  $T > T_c$  ou  $H > H_c$  le champ magnétique traverse un métal normal sans encombre. Tiré de la réf. [102]. La partie droite représente le diagramme de phase en fonction des paramètres  $(T, H)$ . La ligne continue représente la valeur du champ critique  $H_c$  en fonction de la température.

pérature et est caractérisé par son amplitude  $|\Psi(r)|$  et sa phase  $\phi(r)$ . La quantité  $|\Psi(r)|^2$  est une mesure de la densité superfluide locale, suggérant ainsi que  $\Psi$  est une fonction d'onde. Afin d'étudier les propriétés thermodynamiques et magnétiques des supraconducteurs, l'énergie libre  $F_s$  est développée en fonction des puissances paires du paramètre d'ordre  $\Psi(r)$  et de ses gradients :

$$F_s = F_n + \int d^3r \left[ \alpha |\Psi(r)|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi(r)|^4 + \frac{\hbar^2}{2m} \left| \nabla \Psi - \frac{2e}{i\hbar} \mathbf{A} \Psi \right|^2 + \dots \right]$$

où  $F_n$  est l'énergie libre du métal normal et  $\mathbf{A}$  le potentiel vecteur du champ magnétique.

La minimisation de la fonctionnelle  $F_s$  par rapport aux variations de  $\Psi(r)$  et  $A(r)$ , amène aux équations différentielles de Ginzburg-Landau. En incluant les conditions aux limites adéquates, les propriétés de l'état supraconducteur le plus probable peuvent être calculées.

Il existe une littérature extensive sur l'application de la théorie de Ginzburg-Landau et on pourra consulter l'article et le livre suivants : M. Cyrot « Ginzburg-Landau theory for superconductors » [40] et M. Tinkham « Introduction to Superconductivity » [130]. Malgré son succès, la théorie de Ginzburg-Landau ne permet pas d'expliquer la supraconductivité, mais uniquement de la décrire.

C'est seulement en 1957 que J. Bardeen, L. Cooper, J. Schrieffer (BCS) ont proposé une théorie de l'état supraconducteur [13]. La théorie est basée sur le résultat de Cooper [34] indiquant qu'une interaction même très faiblement attractive entre les électrons peut lier ceux-ci. Cooper a montré que la mer de Fermi est instable vis-à-vis de la formation d'au moins une paire d'électrons tant que l'interaction est attractive. Cela n'est pas trivial car, en trois dimensions, aucun état lié ne peut se former tant que le potentiel attractif ne dépasse pas une certaine valeur. Néanmoins l'existence de la statistique de Fermi et d'une mer de Fermi confinant les électrons à deux dimensions, où un état lié peut toujours être formé quelle que soit l'amplitude de l'interaction, expliquent ce résultat. Il reste à trouver l'origine de l'interaction attractive. C'est l'observation de l'effet isotopique [102, 117] et des suggestions de Frölich [103] qui ont mis BCS sur la bonne piste : l'interaction attractive entre les

électrons est due aux phonons, les vibrations élémentaires du réseau cristallin. Une fois l'origine de l'interaction trouvée, BCS ont montré que l'énergie totale du système s'abaisse lorsque les électrons d'impulsion et de spin opposés forment des paires. Afin d'avoir un gain d'énergie maximum, il faut en plus que toutes les paires formées par les électrons soient dans le même état quantique.

Pour les températures inférieures à  $T_c$ , des paires d'électrons forment un seul état quantique macroscopique possédant une résistance nulle et qui écrante les champs magnétiques modestes. A basse température, l'énergie nécessaire pour briser une paire est finie et vaut :

$$\Delta = 1.76k_B T_c \quad (1.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann. L'état supraconducteur est ainsi caractérisé par deux composantes distinctes :

- Un superfluide formé de paires occupant toutes le même état quantique. Les paires ont toutes la même phase, on dit qu'elles sont cohérentes.
- Un fluide normal formé par les excitations élémentaires qui résultent des paires brisées.

La théorie BCS a été si efficace à décrire les résultats expérimentaux qu'en Juin 1959, à la première conférence importante post-BCS, David Schönberg a ouvert la réunion en disant : « maintenant, voyons jusqu'à quels points les expériences s'ajustent à la théorie »<sup>1</sup>.

Le lien entre la théorie de Ginzburg-Landau et la théorie microscopique de BCS est établi en 1959 par Gor'kov [15, 16]. A proximité de  $T_c$  les équations de Ginzburg-Landau peuvent être déduites de la théorie BCS. Gor'kov identifie le paramètre d'ordre  $\Psi(r)$  de la théorie de Ginzburg-Landau avec le gap d'énergie  $\Delta(r)$  nécessaire pour briser une paire. Dans la théorie de Landau des transitions de phase, le développement de l'énergie libre en puissances du paramètre d'ordre n'est valide que si ce dernier est petit, c'est à dire si  $T$  est proche de  $T_c$ . Néanmoins, le gap d'énergie  $\Delta(r)$  s'identifie au paramètre d'ordre  $\Psi(r)$  pour toute température inférieure à  $T_c$ . Le paramètre d'ordre, qu'il soit défini de manière phénoménologique ou microscopique, représente le degré de cohérence de phase à longue portée dans l'état supraconducteur.

Inspirés par la théorie de BCS, de nombreux physiciens et chimistes ont cherché de nouveaux matériaux ayant des  $T_c$  élevées. Plusieurs classes de supraconducteurs ont été découvertes, notamment les matériaux à fermions lourds comme le  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  ( $T_c \sim 0.1$  K) ou l' $\text{UPt}_3$  ( $T_c = 0.48$  K). Malgré la quantité impressionnante de matériaux supraconducteurs synthétisés, la  $T_c$  maximale plafonnait à 23 K peut-être à cause d'une limite fondamentale imposée par l'interaction attractive entre les électrons.

Le sujet qui s'essouffle regagne de l'intérêt<sup>2</sup> lorsqu'en 1986, Bednorz et Müller [17] découvrent

1. Pour les non physiciens qui liraient ce manuscrit, généralement on essaie plutôt d'ajuster la(les) théorie(s) aux expériences. David Schönberg est un physicien des basses températures ayant fait sa thèse sous la direction de Kapitza prix Nobel de Physique en 1978.

2. On peut se faire une idée de l'intérêt que la communauté scientifique porte à un sujet particulier en recherchant le nombre de publications qui lui sont relatives. Ainsi sur la base de données INSPEC, on trouve 2905 publications entre 1980 et 1984 relatives à la supraconductivité alors que, pour la même durée, il y en a 10729 entre 1985 et 1989.

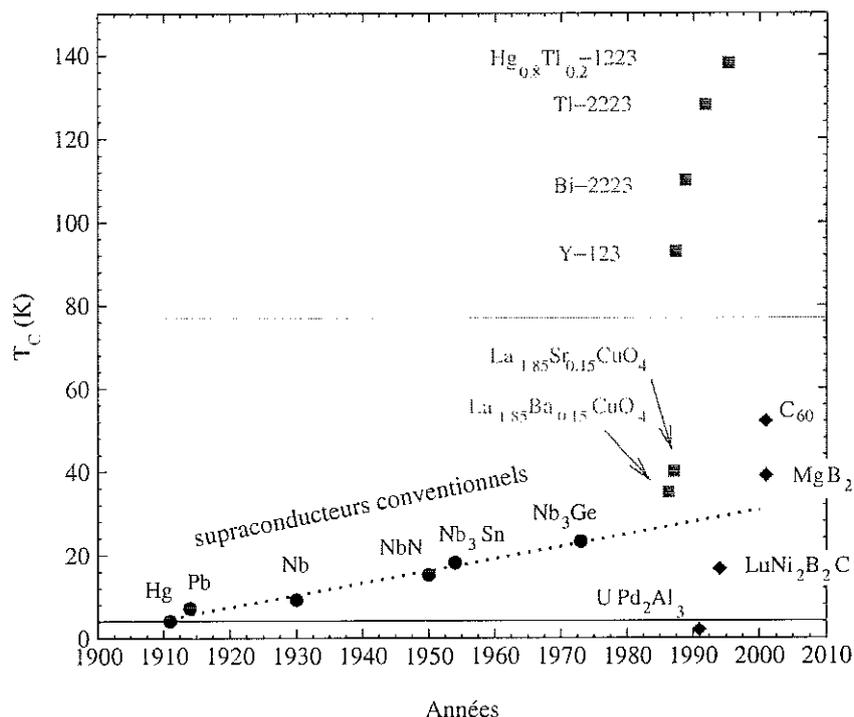


FIG. 1.3 – Évolution de la température critique des matériaux depuis la découverte du phénomène. Je distingue trois groupes : les supraconducteurs conventionnels (ronds) décrits par la théorie BCS ; les SHTC (carrés) ; et les « autres » (losanges).

un composé à base de Lanthane dont  $T_c = 35$  K. Après cette découverte, les  $T_c$  explosent comme le montre la figure 1.3. Tous les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) possèdent des propriétés semblables. Ils sont de la même famille cristallographique, ce sont des céramiques (comme la tasse à café), et de mauvais métaux dans l'état normal. Ils sont aussi très sensibles à leur teneur en oxygène. Par exemple,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , qui appartient à la famille de supraconducteurs que l'on note R-123 où R est une terre rare<sup>3</sup>, est isolant antiferromagnétique si  $\delta \geq 0.6$ . De plus, leur organisation en feuilletage de plans  $\text{CuO}_2$  est remarquable et semble jouer un rôle prédominant dans la supraconductivité.

La physique régissant les SHTC s'est révélé être très intrigante et beaucoup l'ont considérée comme un des problèmes majeurs des années 1990. Aucune théorie actuelle n'explique l'origine de l'état supraconducteur dans ces matériaux malgré les efforts colossaux réalisés. Une des questions importantes est la symétrie du paramètre d'ordre dans les SHTC. En effet, alors que dans les supraconducteurs BCS le paramètre d'ordre est isotrope, c'est à dire que  $\Delta(\theta) = \Delta_0$ , où l'angle est mesuré par rapport à un des axes principaux du cristal, de nombreuses expériences ont montré que dans les SHTC le paramètre d'ordre est fortement anisotrope. A travers la détermination de la symétrie, on cherche à percer le mystère de l'interaction attractive qui permet l'appariement des électrons

3. Tous les composés R-123 sont effectivement supraconducteurs sauf si R=Ce. Le fait que les composés à base de Nd et Pr aient longtemps été considérés comme non supraconducteurs, provenait d'échanges dans la structure cristallographique avec le Ba [ ]. Le composé de cette famille ayant la  $T_c$  la plus élevée est celui à base de Tm :  $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  avec  $T_c = 101$  K.

du métal en paires de Cooper. Je reviendrai avec plus de détails sur les caractéristiques des SHTC dans la partie 1.3 de ce chapitre.

## 1.2 La théorie BCS

Je présente ici les principaux résultats de la théorie BCS. Je ne rentre pas dans les détails de leur dérivation car il existe une littérature très vaste à ce sujet [43, 112, 113]. Pour commencer, j'indique quel est l'état fondamental d'un métal normal avant de présenter l'état fondamental proposé par BCS lorsqu'une interaction attractive entre les électrons est présente. Les grandeurs caractéristiques de la théorie BCS sont présentées dans la seconde partie.

### 1.2.1 État fondamental

Les électrons d'un métal peuvent être schématiquement représentés par des particules libres dans une boîte fermée dont le volume est le volume de l'échantillon. Chaque électron occupe un état quantique, solution de l'équation de Schrödinger. Comme les électrons sont des fermions, chaque état ne peut être occupé que par un et un seul électron. Aussi, à température nulle, les électrons minimisent l'énergie du système en remplissant les uns après les autres les états de plus basses énergies. Lorsque tous les électrons libres du métal occupent un état, on définit l'énergie de Fermi comme l'énergie associée au dernier état occupé. L'énergie de Fermi vaut :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} k_F^2$$

où  $k_F$  est le vecteur d'onde de Fermi et  $m_e$  la masse d'un électron. A  $T = 0$ , tous les états tels que  $k < k_F$  sont occupés, la fonction d'onde du système s'écrit comme :

$$|\text{Metal}\rangle = \prod_{k < k_F} a_{-k,\downarrow}^\dagger a_{k,\uparrow}^\dagger |\text{vide}\rangle \quad (1.2)$$

où  $a_{k,\uparrow}^\dagger$  représente l'opérateur fermionique de création d'une particule dans l'état quantique défini par le vecteur d'onde  $k$  et le spin  $\uparrow$ . L'état fondamental d'un métal forme ce qu'on appelle la mer de Fermi.

En présence d'une interaction attractive des électrons, BCS ont proposé un état fondamental s'écrivant :

$$|\text{BCS}\rangle = \prod_k (u_k + e^{i\theta} v_k a_{-k,\downarrow}^\dagger a_{k,\uparrow}^\dagger) |\text{vide}\rangle \quad (1.3)$$

Les paramètres  $u_k$  et  $v_k$  sont réels et  $u_k^2 + v_k^2 = 1$ .  $v_k^2$  représente la probabilité que la paire  $a_{-k,\downarrow}^\dagger a_{k,\uparrow}^\dagger$  soit occupée et  $u_k^2$  qu'elle soit vide. A première vue l'expression 1.3 ne diffère pas de manière significative de l'expression 1.2. En fait, il y a deux différences fondamentales dans l'état  $|\text{BCS}\rangle$  :

1. les particules apparaissent sous forme de paires.

2. les parties occupées et vides ont une relation de phase  $e^{i\theta}$  arbitraire mais *identique* pour chaque parenthèse.

Cette relation de phase implique l'existence d'une corrélation importante entre les paires d'électrons. En développant le produit dans l'expression 1.3, on s'aperçoit que dans l'état fondamental de BCS le nombre de particules n'est pas fixé, contrairement au métal normal.

Les coefficients  $u_k$  et  $v_k$  sont déterminés de façon à minimiser l'énergie de l'état fondamental. Le résultat est le suivant :

$$\begin{aligned} u_k^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) \\ v_k^2 &= \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\varepsilon_k}{E_k} \right) \end{aligned} \quad (1.4)$$

où  $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} - \mu$  est l'énergie cinétique mesurée à partir du potentiel chimique  $\mu$ , et  $E_k^2 = \varepsilon_k^2 + \Delta_k^2$ .

La quantité  $\Delta_k$  est définie comme le gap BCS à température nulle. Il s'exprime de manière auto consistante en fonction du potentiel attractif  $V_{k'k}$  couplant deux électrons caractérisés par les vecteurs d'onde  $k$  et  $k'$  :

$$\Delta_k = - \sum_{k'} \frac{\Delta_{k'}}{2E_{k'}} V_{k'k} \quad (1.5)$$

Ces équations déterminent totalement l'état fondamental du supraconducteur à température nulle. Résoudre cette équation est un problème complexe qui doit être attaqué numériquement. Cependant la plupart des supraconducteurs conventionnels sont dans une limite de couplage faible dans laquelle  $V_{k'k}$  est traité comme une constante pour  $|\varepsilon_k| < k_B \theta_D$  et nul sinon. La valeur  $k_B \theta_D$  est l'énergie caractéristique des phonons du réseau. Dans cette limite de couplage faible, on obtient pour  $\Delta$  l'expression suivante :

$$\Delta_0 = 2k_B \theta_D e^{-1/N(\varepsilon_F)V}$$

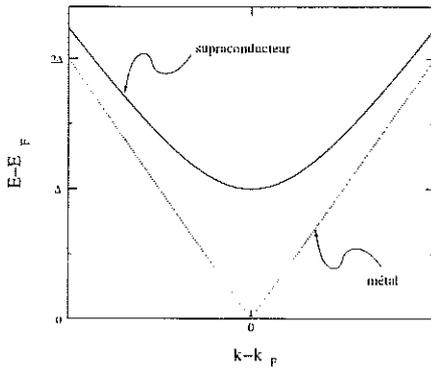
où  $N(\varepsilon_F)$  représente la densité d'états au niveau de Fermi et la constante sans dimension  $N(\varepsilon_F)V$  le paramètre de couplage BCS. Pour certaines raisons théoriques [14], des valeurs de  $N(\varepsilon_F)V$  supérieures à 0.4 seraient impossibles. Comme les métaux n'ont pas de température de Debye  $\theta_D$  bien plus élevées que 300 K, en utilisant l'équation 1.1 on s'aperçoit que la limite théorique de  $T_c$  ne peut pas être supérieure à 30 K.

Dans ce paragraphe j'ai comparé l'état fondamental d'un métal normal avec l'état fondamental d'un supraconducteur selon la théorie BCS. L'état fondamental d'un supraconducteur est la superposition de paires de Cooper cohérentes. Le gap supraconducteur est relié à l'interaction attractive par la relation 1.5 qui impose une limite supérieure à la température critique dans les métaux conventionnels.

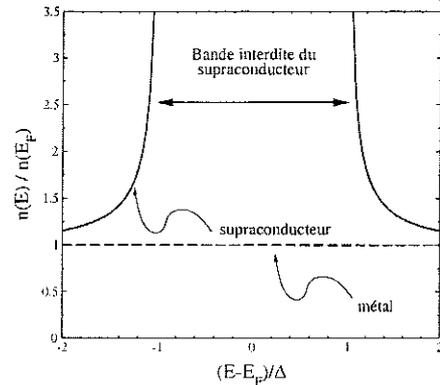
## 1.2.2 Propriétés de l'état supraconducteur

### Excitations élémentaires

A température nulle un métal et un supraconducteur sont, dans leur état fondamental, décrits respectivement par les équations 1.2 et 1.3. A température finie, il existe des excitations élémentaires



(a) relations de dispersion pour un métal et un supraconducteur



(b) Densités d'états des excitations dans un métal et un supraconducteur

FIG. 1.4 – Propriétés des excitations d'un supraconducteur BCS.

qui augmentent l'énergie du système.

Pour un métal normal les excitations élémentaires peuvent être de type électron ou de type trou avec une impulsion  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$  bien déterminée et une énergie  $\varepsilon = p^2/2m$ . Une excitation de type électron est créée en prenant un électron du réservoir à l'énergie  $\mu$  et en le plaçant dans un état juste en dehors de la mer de Fermi ( $k > k_F$ ). Une excitation de type trou est créée en prenant un électron juste en dedans de la mer de Fermi ( $k < k_F$ ) et en le plaçant dans le réservoir à l'énergie  $\mu$ .

L'énergie nécessaire à créer de telles excitations peut être aussi petite qu'on le souhaite en prenant des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  suffisamment proches du vecteur d'onde de Fermi. En raison des interactions entre les particules, les excitations ne sont pas exactement des électrons à  $k > k_F$  ou des lacunes à  $k < k_F$  mais quelque chose de plus complexe que l'on appelle des quasi-particules de Landau. Ces quasi-particules sont des fermions, avec une distribution de Fermi en énergie à la température  $T$ .

Dans le cas d'un supraconducteur, les excitations élémentaires sont aussi des fermions. Ces excitations sont aussi similaires à des trous pour  $k < k_F$  et à des électrons pour  $k > k_F$ . Néanmoins les quasi-particules d'un supraconducteur diffèrent des quasi-particules d'un métal normal au moins par le fait qu'il faut une énergie finie pour les créer. Cette énergie est le gap supraconducteur  $\Delta_k$ .

On peut écrire de manière formelle les opérateurs créant ou détruisant les quasi-particules de la façon suivante :

$$\begin{aligned}\gamma_{k,\uparrow} &= u_k a_{k,\uparrow} - e^{i\theta} v_k a_{-k,\downarrow}^\dagger \\ \gamma_{k,\uparrow}^\dagger &= u_k a_{k,\uparrow}^\dagger - e^{-i\theta} v_k a_{-k,\downarrow}\end{aligned}$$

Ces opérateurs ont respectivement les propriétés suivantes :

- Ils enlèvent ou rajoutent un vecteur d'onde  $k$ ;
- Ils enlèvent ou rajoutent une énergie  $E_k$ ;
- Si  $k$  est bien à l'extérieur de la surface de Fermi (où  $u_k = 1, v_k = 0$ ), ils détruisent ou créent un électron ; si  $k$  est bien à l'intérieur de la surface de Fermi (où  $u_k = 0, v_k = 1$ ), ils détruisent

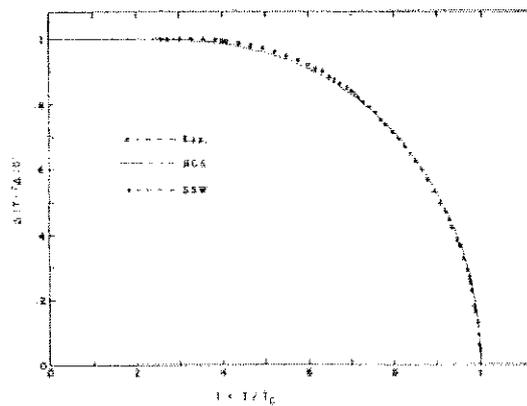


FIG. 1.5 – Évolution avec la température du gap du plomb. L'accord avec la théorie BCS est remarquable. Courbe tirée de [10].

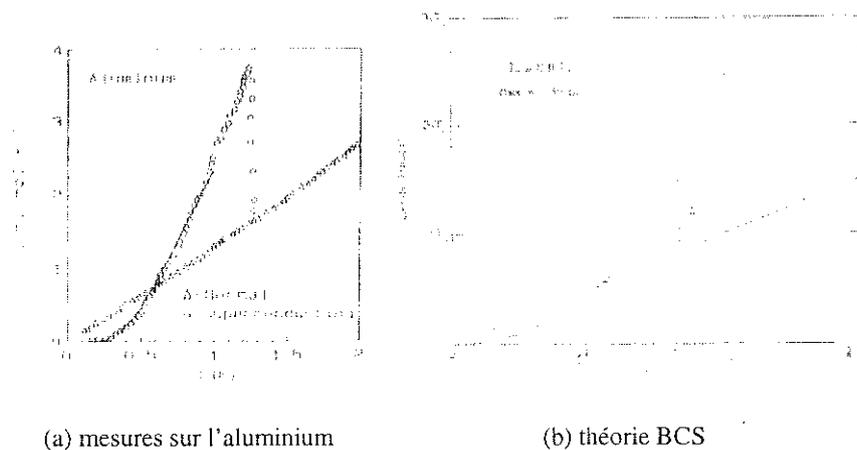


FIG. 1.6 – Chaleur spécifique de l'aluminium dans l'état supra et sous champ magnétique lorsque  $H > H_c$ . Courbes tirées de [10].

ou créent un trou ; si  $k \approx k_F$ , ils détruisent ou créent des quasi-particules mixtes;

–  $\gamma_{k,\uparrow}$  et  $\gamma_{k,\downarrow}^\dagger$  obéissent aux relations de commutations fermioniques.

La figure 1.4 compare la relation de dispersion des quasi-particules d'un supraconducteur et d'un métal normal ainsi que leurs densités d'états respectives. Toutes les fonctions thermodynamiques peuvent être obtenues à partir de l'équation du gap 1.5. En raison de la bande interdite dans la densité d'état, la population de quasi-particules doit diminuer exponentiellement avec la température. Par ailleurs, les singularités dans la densité d'états au niveau du gap (cf fig. 1.4b) sont observables expérimentalement comme on le verra aux chapitres 2 et 5. Comme le gap est directement relié à l'interaction attractive entre les électrons, sa détermination apporte des informations importantes et nécessaires pour déterminer le mécanisme de la supraconductivité. Les prédictions de la théorie BCS ont été extrêmement bien confirmées expérimentalement. Cela est illustré sur les figures 1.5 et 1.6.

## La longueur de cohérence

Jusqu'à présent, j'ai parlé de l'état fondamental et des excitations élémentaires d'un supraconducteur. J'ai souligné que l'état fondamental consiste en un système de paires d'électrons condensées dans un seul état quantique. Les électrons se condensant en paires se situent dans une couche de la mer de Fermi d'épaisseur  $\Delta$ . Leur vitesse caractéristique étant de l'ordre de la vitesse de Fermi  $v_F$ , les relations d'incertitude d'Heisenberg impliquent que la taille des paires soit de l'ordre de :  $\xi \sim \hbar v_F / \Delta$ .

Cette longueur caractéristique est la longueur de cohérence de BCS et vaut exactement :

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \sim 1 \mu\text{m} \text{ dans l'aluminium.}$$

Le nombre de paires  $N$  comprises dans un volume  $V \sim \xi_0^3$  s'évalue facilement en considérant le nombre de paires par unité de volume :  $N_s \sim N(\epsilon_F) \times \Delta \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . On évalue donc  $N = N_s \times \xi_0^3 \sim 10^6$ .

Les calculs de la théorie BCS sont faits dans le cadre d'une approximation de champ moyen. Cette approximation n'est justifiée que si les fluctuations sont négligeables ce qui est vrai lorsque le nombre de plus proches voisins est élevé. Du fait du grand nombre de paires dans un volume de la taille d'une paire, cette condition est vérifiée, ce qui explique le succès de la théorie BCS.

La théorie BCS, dont les résultats ont été présentés de manière qualitative, explique et décrit l'état supraconducteur dans de très nombreux matériaux. Néanmoins la température critique maximale serait limitée à 30 K à cause du mécanisme d'appariement. La découverte en 1986 de matériaux supraconducteurs à 35 K, contredisant les prévisions de la théorie BCS qui limite la température critique maximale à 30 K, a relancé la recherche sur la supraconductivité, l'espoir étant de synthétiser des matériaux supraconducteurs à température ambiante.

## 1.3 Les cuprates

### 1.3.1 Structure cristallographique

Les supraconducteurs à haute température ont tous une structure cristallographique similaire qui est tétragonale ou légèrement orthorhombique.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  possède une structure orthorhombique dont la maille élémentaire est représentée sur la fig. 1.7. On distingue sur cette figure, un assemblage de plans  $\text{CuO}_2$ , c'est pour cela qu'on appelle aussi ces supraconducteurs *des cuprates*. Leur nombre dans la maille élémentaire peut varier de un plan  $\text{CuO}_2$  dans le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  à trois plans  $\text{CuO}_2$  dans le TI-2223. Dans YBCO, il y a deux plans  $\text{CuO}_2$  dans une maille élémentaire. Ceux-ci sont orthogonaux à l'axe  $\vec{c}$  et les charges électriques mobiles sont confinées dans les plans. Les charges mobiles proviennent des réservoirs de charges autour de ceux-ci. Dans le cas de YBCO les chaînes  $\text{CuO}$  de l'axe  $\vec{b}$  jouent le rôle des réservoirs de charges. La partie droite de la figure 1.7 souligne les positions des plans  $\text{CuO}_2$  et des réservoirs de charges.

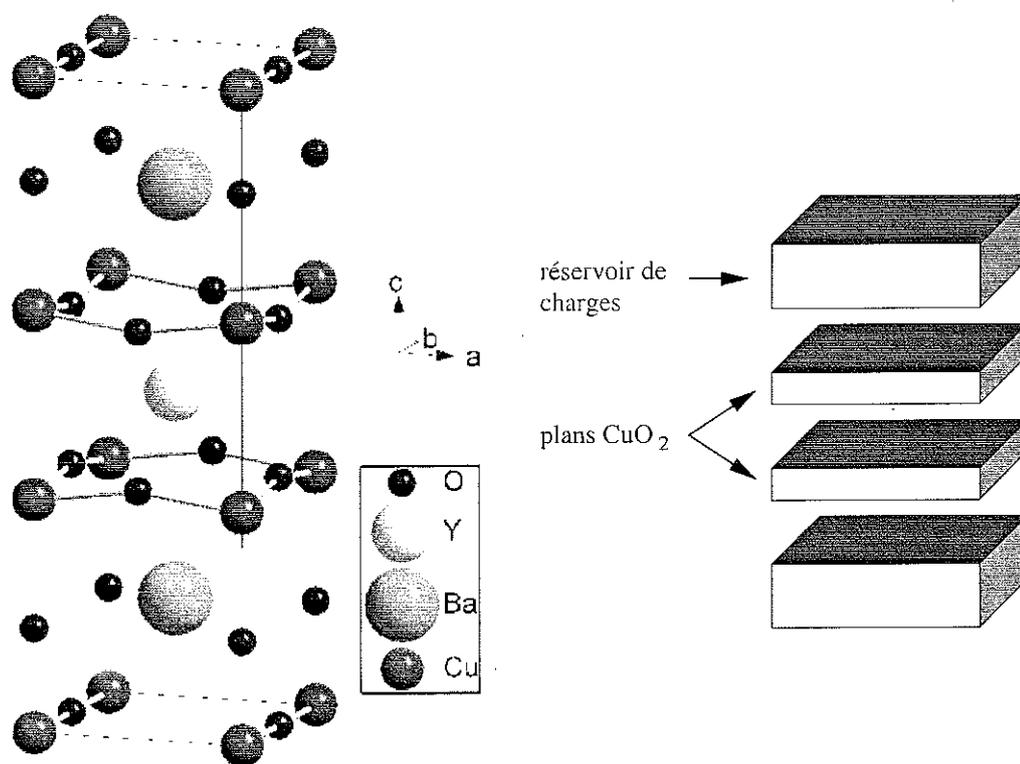


FIG. 1.7 - Maille élémentaire de l' $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Le remplissage des chaînes  $\text{CuO}$  de l'axe  $\vec{b}$  fixe le dopage en oxygène. Les paramètres de la maille élémentaire sont :  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.89 \text{ \AA}$  et  $c = 11.68 \text{ \AA}$ .

Formule chimique Nom de code $T_c$	$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ cuprate au La/Sr 38 K	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ YBCO, Y-123 93 K	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Bi-2212 94 K	$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ Tl-2223 125 K
Plans $\text{CuO}_2$	$\text{CuO}_2$	$\text{CuO}_2$ Y $\text{CuO}_2$	$\text{CuO}_2$ Ca $\text{CuO}_2$	$\text{CuO}_2$ Ca $\text{CuO}_2$ Ca $\text{CuO}_2$
Réservoirs de charges	(La/Sr)O (La/Sr)O	BaO $\text{CuO}_x$ BaO	SrO $\text{BiO}_{1+x/2}$ $\text{BiO}_{1+x/2}$ SrO	BaO $\text{TlO}_{1+x/2}$ BaO $\text{TlO}_{1+x/2}$

TAB. 1.1 – Les principaux supraconducteurs à haute température critique et le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille qu'ils contiennent.

Comme les charges sont localisées dans les plans  $\text{CuO}_2$ , les propriétés des cuprates sont très anisotropes à la fois dans l'état normal et dans l'état supraconducteur. La grande résistivité suivant l'axe  $\vec{c}$  par rapport à la résistivité dans les plans ( $\rho_c \gg \rho_{ab}$ ) indique que les plans sont quasi-découplés. Le couplage entre les plans dépend du composé et du dopage en oxygène. De plus, l'augmentation de la température critique avec le nombre de plans  $\text{CuO}_2$  par maille élémentaire (voir tableau 1.1), suggère fortement que les plans jouent un rôle important dans l'explication de la supraconductivité des cuprates. Le feuilletage des cuprates par les plans  $\text{CuO}_2$  est donc une de leurs caractéristiques essentielles.

Les cuprates sont des céramiques qui comportent de nombreux défauts intrinsèques comme : des grains, des joints de grain, des macles et des imperfections. La longueur de cohérence  $\xi_0$  dans les cuprates est de l'ordre de 15 Å ce qui est bien plus faible que dans les supraconducteurs BCS. La petitesse de  $\xi_0$  autorise des variations rapides du paramètre d'ordre. La supraconductivité est donc très sensible à la présence de ces défauts et peut être détruite localement aux alentours des impuretés. Ces problèmes sont très critiques et leurs effets sur les propriétés physiques des matériaux importants. Préparer ou obtenir des échantillons d'excellente qualité est difficile mais essentiel.

On trouvera une revue accessible sur les céramiques supraconductrices dans un article de Robert J. Cava [27] qui a été à l'origine de nombreuses découvertes dans ce domaine.

### 1.3.2 Influence du dopage

Nous avons vu que les cuprates diffèrent des métaux normaux par leur structure cristallographique et le feuilletage des plans  $\text{CuO}_2$  qui les rend très anisotropes. Ils diffèrent aussi par le fait qu'ils sont extrêmement sensibles à la teneur en oxygène : l' $\text{YBaCuO}_{6+x}$  est un isolant avec un ordre antiferromagnétique pour  $0 < x < 0.4$ , alors qu'il devient supraconducteur pour  $0.4 < x < 1$ .

Dans YBCO, lorsqu'on rajoute des atomes d'oxygène dans les chaînes de l'axe  $\vec{b}$ , ceux-ci attirent les électrons des plans  $\text{CuO}_2$  créant ainsi des lacunes d'électrons. La conduction électrique

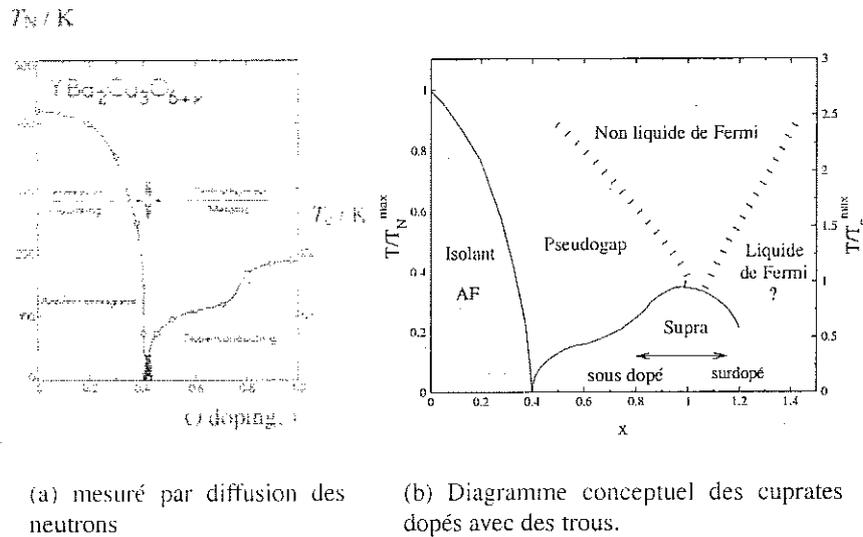


FIG. 1.8 – Diagramme de phase en fonction du dopage en Oxygène pour YBCO.

dans les plans se fait par ces lacunes. Le diagramme de phase  $T_c$  en fonction de  $x$  est représenté sur la figure 1.8a. Nous avons vu que l'application d'un champ magnétique détruit l'ordre supraconducteur. En fait, dans les supraconducteurs conventionnels, la moindre impureté magnétique détruit la supraconductivité localement en brisant les paires. Cela se comprend qualitativement puisque les paires sont dans un état singulet (les deux électrons ont les spins opposés), et que la moindre diffusion d'un des électrons sur une impureté magnétique peut retourner son spin et casser cet ordre [12]. La proximité de l'ordre antiferromagnétique et de l'ordre supraconducteur dans les cuprates est donc surprenante et suggère une relation entre les deux phénomènes. D'ailleurs le rôle joué dans la diminution de la température critique par des impuretés magnétiques (Ni) ou non magnétiques (Zn) substituées au Cu dans les plans  $\text{CuO}_2$  n'est pas identique aux supraconducteurs conventionnels. Dans YBCO la substitution par du Zn diminue beaucoup plus la  $T_c$  que ne le fait la substitution par du Ni. Cela change selon les cuprates et le niveau de dopage, et implique que la nature magnétique des impuretés n'est pas le seul facteur contrôlant l'ordre supraconducteur qui pourrait aussi être influencé par la présence de chaînes ou par la densité de porteurs [13].

A proximité de  $T_c^{\text{max}}$ , l'évolution de  $T_c$  est empiriquement donnée par la relation :

$$\frac{T_c}{T_c^{\text{max}}} = 1 - \left( \frac{n_d - 1.15}{0.10} \right)^2$$

où  $n_d$  est le nombre de trous (lacunes d'électrons) par cellule élémentaire. La température critique est maximale lorsqu'il y a 1.15 trou par cellule. Il est important de remarquer que lorsque le dopage en oxygène augmente au delà de 1.15, la  $T_c$  diminue. Cela est totalement contraire aux résultats de la théorie BCS. En effet d'après l'équation 1.5, la température critique doit augmenter si  $N(\varepsilon_F)$ , la densité d'états au niveau de Fermi, augmente ou, ce qui revient au même, si le nombre de porteurs augmente. Cela n'est pas le cas dans les supraconducteurs à haute température critique, ce qui

	Liquide de Fermi	Cuprates
Résistivité	$\rho \sim T^2$	$\rho \sim T$
Temps de vie des quasiparticules, $1/\tau(T, \omega)$	$aT^2 + b\omega^2$	$aT + b\omega$
Spectres des excitations de spin	Plat	Pic à $\vec{Q} = (\pi/a, \pi/a)$
Energie caractéristique des excitations de spin	$\sim E_F$	$\omega_{sf} \sim T \ll E_F$
Corrélations antiferromagnétiques	Aucune	Fortes avec une longueur de cohérence $\xi_{AF} \geq 2a$
Résistance de Hall, $1/ne$	faible et constante	grande et dépend de la température

TAB. 1.2 – Écarts de comportement entre un métal normal décrit par la théorie des liquides de Fermi et les cuprates. Reproduit à partir du cours en ligne de David Pines ([http://cnls.lanl.gov/Highlights/1997-06/html/June\\_97.html](http://cnls.lanl.gov/Highlights/1997-06/html/June_97.html))

suggère fortement qu'ils ne peuvent pas être décrits par la théorie BCS.

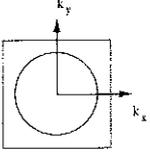
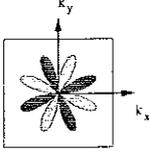
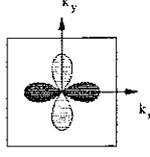
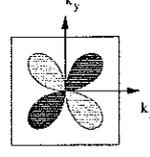
Le diagramme de phase conceptuel, représenté sur la figure 1.8, montre la complexité de l'état normal de ces matériaux. Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  est un isolant de Mott ayant un électron par cellule élémentaire. Un isolant de Mott est un matériau qui est isolant même si la théorie des bandes prédit qu'il doit être métallique<sup>4</sup>. Dans un isolant de Mott le mouvement d'un électron d'un site à un autre impose d'avoir deux électrons sur le même site ainsi qu'un site vide. Si la répulsion entre les électrons est suffisamment forte le mouvement des charges est bloqué car il augmente l'énergie électrostatique du système. Le fait d'avoir des charges bloquées sur un site impose un ordre antiferromagnétique. En dopant le matériau avec des lacunes, on autorise le déplacement des électrons et on détruit l'ordre antiferromagnétique. Néanmoins de fortes corrélations antiferromagnétiques persistent jusqu'au dopage optimum en oxygène. Lorsque les cuprates sont sous-dopés, il existe une zone au dessus de  $T_c$  où un pseudogap dans la densité d'état persiste. Ce pseudo gap augmente lorsque la densité de porteurs diminue. Sa signification ainsi que son rapport avec la supraconductivité ne font pas l'unanimité.

Les fortes interactions entre les porteurs de charge ainsi que leur très faible densité font qu'on ne peut pas traiter l'état normal des cuprates comme des liquides de Fermi au sens usuel. Le tableau 1.2 indique quels sont les écarts de comportement observés entre les cuprates et les métaux traditionnels décrits par la théorie des liquides de Fermi.

Nous avons vu dans la partie 1.2.1 que la théorie BCS repose sur l'existence d'une mer de Fermi. Or il est bien clair maintenant que l'état normal des cuprates n'a pas les caractéristiques d'un métal sauf lorsqu'ils sont surdopés, ce qui limite l'applicabilité du traitement de BCS.

Bien que l'origine de la supraconductivité dans les cuprates ne soit pas encore déterminée, les premières expériences réalisées ont montré l'existence de paires de Cooper dans un état singulet

4. Pour être isolant, un matériau doit nécessairement contenir un nombre pair d'électrons par cellule élémentaire [Jp223]. L' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  avec un électron par cellule élémentaire devrait être métallique.

Notation théorique	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$
Nom usuel de la fonction d'onde	$s$	$g$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}$
Représentation schématique de $\Delta(\vec{k})$ dans la première zone de Brillouin				
fonction $\Delta(\theta)$	1	$\sin(4\theta)$	$\cos(2\theta)$	$\sin(2\theta)$

TAB. 1.3 – Représentations dans l'espace réciproque des symétries de base pertinentes pour les plans  $\text{CuO}_2$  des cuprates. La différence de couleur entre les différents lobes du paramètre d'ordre signale un changement de signe de celui-ci.

et d'une cohérence de phase à longue portée entre ces paires, tout comme les supraconducteurs conventionnels. Le mécanisme physique procurant l'interaction attractive n'est pas encore identifié tout comme la nature exacte de l'état normal, qui n'est ni un métal ni un isolant, aux sens usuels des termes.

La détermination du paramètre d'ordre et de ce qu'il implique dans les supraconducteurs à haute température critique a été l'objet de controverses. Les physiciens ont imaginé de nombreuses expériences servant notamment à tester la symétrie du paramètre d'ordre. Plusieurs d'entre elles ont montré que le paramètre d'ordre est anisotrope, contrairement aux supraconducteurs conventionnels. Je décris les principales dans le prochain paragraphe.

## 1.4 Paramètre d'ordre dans les cuprates

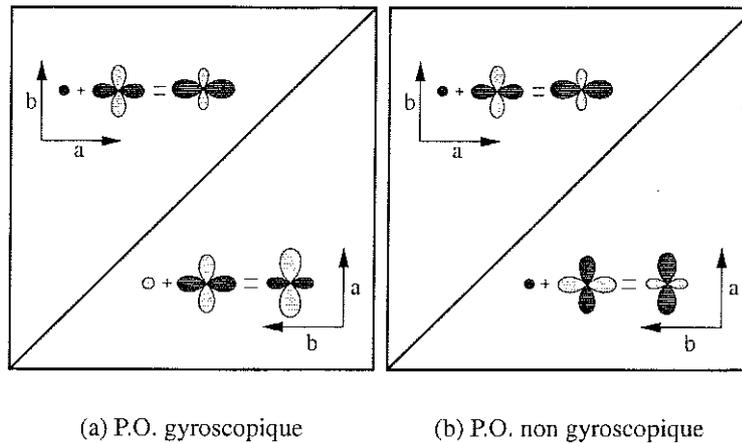
J'introduis cette partie par les symétries du paramètre d'ordre autorisées par les principes fondamentaux de la physique. Je présente ensuite les résultats d'expériences réalisées afin de déterminer cette symétrie. Je distingue celles déterminant la présence de noeuds<sup>5</sup> dans le gap de celles déterminant sa symétrie.

Un article récent de Tsuei et Kirtley [133] en dresse une revue concise.

### 1.4.1 Symétries possibles

Un des résultats de la théorie de Landau sur les transitions de phase du deuxième ordre, est que le paramètre d'ordre décrivant la transition doit se transformer suivant les opérations du groupe des symétries du cristal. Cela provient d'arguments généraux et ne suppose pas que l'état normal doit être de type liquide de Fermi. Les symétries de base pour différentes structures cristallines sont décrites dans la littérature scientifique.

5. Un noeud dans le gap est un endroit de la surface de Fermi où l'amplitude du gap s'annule. Dans les cuprates, la surface de Fermi étant plus ou moins cylindrique, les noeuds sont en fait des lignes perpendiculaires aux plans  $\text{CuO}_2$ .



(a) P.O. gyroscopique

(b) P.O. non gyroscopique

FIG. 1.9 – Évolution d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2} + s$  à travers une macle.

a) le paramètre d'ordre est impair par symétrie miroir par rapport au plan de la macle : le paramètre d'ordre est gyroscopique, seule la composante  $s$  change de signe.

b) le paramètre d'ordre est pair par symétrie miroir par rapport au plan de la macle : le paramètre d'ordre est non-gyroscopique, seule la composante  $d$  change de signe.

En raison du feuilletage des cuprates, les discussions sur les symétries possibles sont généralement restreintes aux symétries du plan  $\text{CuO}_2$  [ ] qui appartient au groupe des symétries du carré :  $C_{4v}$ . La représentation schématique des symétries autorisées figure dans le tableau 1.3.

En principe, un paramètre d'ordre combinaison des différentes symétries autorisées est possible. Néanmoins cela implique d'observer plusieurs transitions, ce qui n'a pas été le cas jusqu'à maintenant [ ].

La présence de chaînes  $\text{CuO}$  suivant l'axe  $\vec{b}$  dans YBCO, provoque une distorsion des carrés des plans  $\text{CuO}_2$  qui deviennent rectangulaires. La conséquence de cette distorsion est d'autoriser un mélange des composantes de même parité lorsqu'on fait agir les transformations de base du groupe. Par exemple, dans le cas de YBCO, les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  ne sont pas équivalents mais restent des axes de symétrie miroir. Il est alors possible de mélanger la symétrie  $s$  avec  $d_{x^2-y^2}$  puisque ces deux composantes se transforment de la même façon par symétrie miroir par rapport aux axes. Il est aussi possible de mélanger les symétries  $g$  et  $d_{xy}$ . En revanche il est impossible de mélanger  $d_{x^2-y^2}$  avec  $d_{xy}$ . L'influence des macles sur le paramètre d'ordre est discuté dans l'article d'Annett [8]. Il existe deux possibilités schématisées sur la figure 1.9. Les observations d'effet Josephson faites sur des cristaux maclés, sont cohérentes avec la présence d'un paramètre d'ordre  $d \pm s$  impliquant ainsi un paramètre d'ordre gyroscopique [1-3, 144, 153, 80].

## 1.4.2 Mises en évidence expérimentales

Je consacre cette partie aux résultats des principales expériences réalisées afin de tester le paramètre d'ordre dans les cuprates. Je commence par présenter quelques expériences testant la présence de noeuds dans le gap avant de présenter celles testant directement sa symétrie.

**Mesures des grandeurs thermodynamiques :**

**Longueur de pénétration :** dans les supraconducteurs, les champs magnétiques sont écrantés sur une longueur caractéristique, la longueur de pénétration de London  $\lambda_L$ . L'écrantage est dû à l'existence d'un courant diamagnétique  $\vec{j} \propto \vec{A}$  porté par le superfluide. La quantité de quasi-particules excitées diminue ce courant et donc augmente la longueur de pénétration du champ magnétique. Pour des supraconducteurs BCS, la présence d'un gap isotrope sans noeud fait que le nombre de quasi-particules excitées est exponentiellement faible à basse température. A l'opposé, un gap anisotrope avec des noeuds autorise la présence de quasi-particules même à très basse température. L'évolution avec la température de la densité superfluide  $n_s = \frac{\lambda(0)}{\lambda(T)}$  sature exponentiellement dans le cas d'un supraconducteur BCS alors que dans le cas de noeuds dans le gap, la saturation n'est que linéaire. Les mesures de  $\lambda_L$  sont revues dans [23]p373, et la densité superfluide mesurée dans YBCO en fonction de la température est comparée sur la figure 1.10a avec la dépendance attendue d'après la théorie BCS. La variation linéaire est mise en évidence sur la fig. 1.10b.

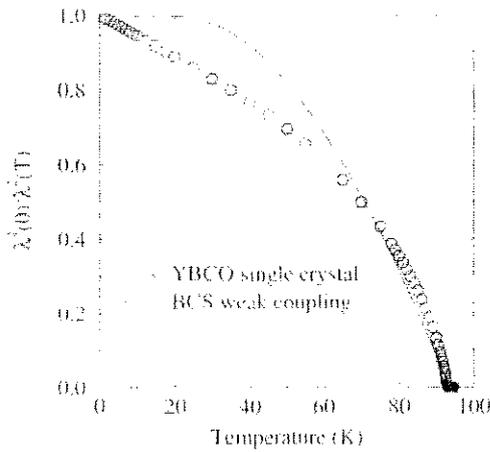
Ces mesures suggèrent la présence de noeuds dans le gap.

**Chaleur spécifique :** la mesure de la chaleur spécifique à basse température procure aussi des informations sur le nombre de quasi-particules excitées puisque les paires de Cooper, étant toutes dans le même état, ne contribuent pas à la chaleur spécifique. Malheureusement, l'extraction de la composante due aux électrons n'est pas triviale et rend l'interprétation des résultats problématique [10]p403. Après extraction des contributions non pertinentes (phonons, addendas, ...), la mesure de la chaleur spécifique électronique donne une variation quadratique avec la température :  $C_{el} \propto T^2$  [10], [11]. C'est la variation attendue pour un gap avec des noeuds. Sa dépendance avec l'induction magnétique ( $H$ ) dans la limite des basses températures et des hauts champs correspond aussi aux prédictions théoriques de Volovik [12] ( $C_{el} \propto \sqrt{H}$ ).

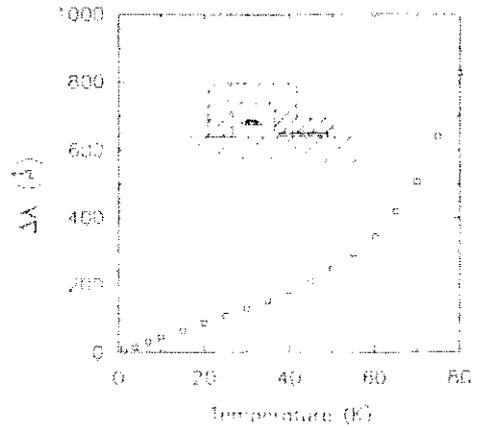
Cependant les mesures les plus convaincantes sont des mesures de l'anisotropie de la chaleur spécifique sous champ ( $C_{aniso} = C(T, B_{\parallel c}) - C(T, B_{\perp c})$ ). Elles permettent d'extraire uniquement la composante électronique sans avoir à modéliser le comportement des termes non pertinents qui ne dépendent pas de l'orientation du champ magnétique [13]. Les résultats obéissent à une loi d'échelle prédite pour un gap possédant des noeuds. Les mesures sont présentées sur la fig. 1.10c.

Ces mesures suggèrent elles aussi la présence de noeuds dans le gap.

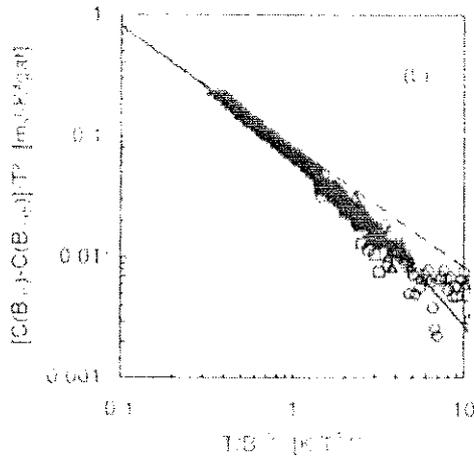
**Conductivité thermique :** Le transport de chaleur dans un supraconducteur s'effectue par l'intermédiaire des quasi-particules. Dans le cas d'un gap comportant des noeuds, la moindre impureté implique la présence de quasi-particules à  $T = 0$  K. C'est leur contribution qui domine la conductivité thermique et électrique à basse température. Les calculs théoriques de Lee [14] prédisent, sous champ magnétique nul, que le transport de charge ou de chaleur est indépendant du taux d'impureté pour un gap de symétrie  $d_{x^2-y^2}$ . Cette limite universelle provient de la compensation entre l'augmentation du nombre de quasi-particules avec le nombre d'impuretés et de la diminution du libre



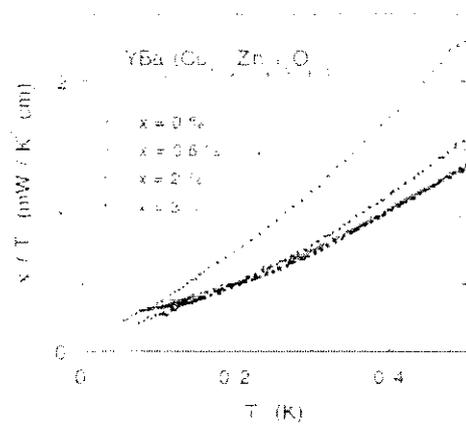
(a) Densité superfluide en fonction de la température dans l'YBCO



(b) Dépendance linéaire avec la température de la longueur de pénétration



(c) Anisotropie de la chaleur spécifique sous champ. Les courbes pour différents champs magnétiques obéissent à une loi d'échelle cohérente avec un gap comportant des noeuds.



(d) Conductivité thermique universelle dans l'YBCO

FIG. 1.10 – Mesures des grandeurs thermodynamiques et de la conductivité thermique à très basse température pour des cristaux YBCO.

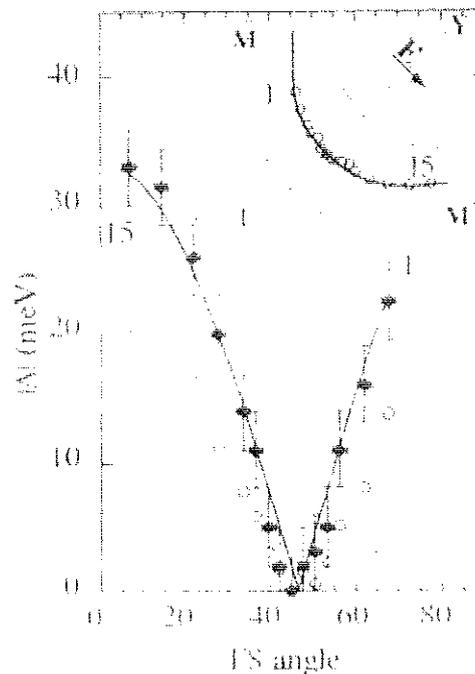


FIG. 1.11 – Gap supraconducteur dans le Bi-2212 mesuré par photoémission résolue angulairement. La vignette indique les points de la surface de Fermi pour lesquels un spectre a été mesuré.

parcour moyen qui en résulte.

La conductivité thermique de monocristaux d' $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_3\text{O}_{6.9}$  a été mesurée à très basse température et l'extrapolation à  $T = 0$  de la conductivité est indépendante de  $x$  [14, 15] comme le montre la fig. 1.10d. De plus, l'effet d'un champ magnétique appliqué perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$  a été étudié et les résultats [14, 15] sont cohérents avec une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du gap.

Il existe d'autres expériences testant le nombre de quasi-particules excitées à basse température, revues récemment par Tsuei et Kirtley [16]. Toutes impliquent un gap avec des noeuds mais ne permettent pas forcément d'identifier la forme du gap. On note à ce sujet que les expériences de conductivité thermique de Chiao *et al.* permettent de déterminer la pente du gap au niveau du noeud alors que les mesures de chaleur spécifique ou de longueur de pénétration donnent la densité de quasi-particules excitées. La pente du gap mesurée par Chiao *et al.* est cohérente avec les résultats des expériences de photoémission résolue angulairement (ARPES) présentés ci-dessous.

### Mesure de l'amplitude du gap : expériences de Photoémission.

Une expérience de photoémission consiste à envoyer de la lumière sur un échantillon puis à mesurer la répartition énergétique et angulaire des électrons émis. Ainsi on recueille des informations sur la répartition spectrale des excitations. La résolution angulaire permet de résoudre d'éventuelles anisotropies.

Malgré son excellente résolution angulaire, son manque de résolution en énergie ( $\sim 7$  meV)

ainsi que sa trop forte sensibilité à l'état de la surface ont empêché une application systématique de cette technique aux supraconducteurs à haute température critique. En fait, c'est principalement le composé au  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212) qui en a bénéficié, car il est relativement facile d'obtenir des surfaces de bonne qualité en clivant le cristal *in situ* dans le bâti UHV du faisceau lumineux. La figure 1.11 montre la dépendance angulaire de l'amplitude du gap mesurée par photoémission sur le Bi-2212. La vignette montre la position des points sur la surface de Fermi du matériau. Le trait plein est l'ajustement théorique en supposant un gap  $d_{x^2-y^2}$ .

Comme cette technique n'est pas sensible à la phase du paramètre d'ordre, il n'est donc pas possible de distinguer entre un gap  $s$  très anisotrope et un gap  $d$ . D'après [34], les expériences de photoémission doivent être interprétées prudemment car un gap anisotrope, induit par des états de surfaces, peut être présent même dans le cas d'une symétrie  $s$  du gap dans le bulk.

Les expériences citées dans cette partie ont toutes conclu à la présence d'un gap anisotrope dans les cuprates. On distingue, parmi ces expériences, celles indiquant la présence de noeuds dans le gap sans préciser leurs positions dans l'espace réciproque (longueur de pénétration, chaleur spécifique), de celles précisant l'amplitude du gap ainsi que la position des noeuds (conductivité thermique, ARPES). Ces expériences ne mesurent pas la phase du paramètre d'ordre directement et la différenciation entre un gap  $d$  et un gap  $s$  fortement anisotrope n'est pas toujours possible.

### Mesures sensibles à la phase

En plus des expériences destinées à mesurer la densité superfluide à basse température, d'autres ont été réalisées dans le but de déterminer précisément la symétrie du paramètre d'ordre. Il faut en effet distinguer un gap  $s$  anisotrope ne changeant pas de signe sur la surface de Fermi, d'un gap  $d_{x^2-y^2}$  ou  $d_{xy}$  dont le signe change sur la surface de Fermi. Le changement de signe peut être associé à un changement de  $\pi$  de la phase du paramètre d'ordre :  $|\Psi(r)|e^{i\theta} \rightarrow |\Psi(r)|e^{i(\theta+\pi)} = -|\Psi(r)|e^{i\theta}$ .

Les expériences destinées à tester la phase du paramètre d'ordre sont basées sur le fait que le courant dans un supraconducteur est décrit par :

$$\vec{j} = \frac{i\hbar}{2m}(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi) = \frac{e\hbar}{m}|\Psi(r)| \times \nabla\theta(r)$$

Le courant circulant entre deux supraconducteurs dépend donc du gradient de la phase du paramètre d'ordre. Dans le cas d'une symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , elle dépend de la direction cristallographique. Donc si deux supraconducteurs  $d$  désorientés l'un par rapport à l'autre sont mis en contact, il peut exister un courant électrique spontané (c'est à dire sans application d'un champ magnétique) entre les deux supraconducteurs si le gradient de la phase est non nul.

Deux des principales expériences testant la phase du paramètre d'ordre dans YBCO ont été réalisées sur des échantillons dont la configuration géométrique impose la circulation spontanée d'un courant, afin d'équilibrer la frustration introduite par le changement du signe de la phase. Je les présente brièvement ici, sachant que leurs auteurs respectifs ont publié d'excellentes revues à ce sujet : pour les jonctions Josephson en coin, on consultera l'article de Van Harlingen [139] et pour

les anneaux tri-cristallins l'article de Tsuei et Kirtley déjà cité plus haut [134].

**Jonction Josephson en coin :** le principe et le résultat attendu en fonction de la symétrie du paramètre d'ordre sont représentés sur la figure 1.12a. Le cube représente un cristal YBCO et le métal évaporé sur le bord ou sur le coin est du plomb ( $T_c = 7.2$  K). Dans le cas d'une symétrie isotrope (*s-wave*), la différence de phase entre les deux faces du cristal est nulle et le courant critique de la jonction est identique sur les deux faces. Lorsqu'il n'y a pas de différence de phase additionnelle, c'est à dire sans champ magnétique extérieur, le courant critique est maximum.

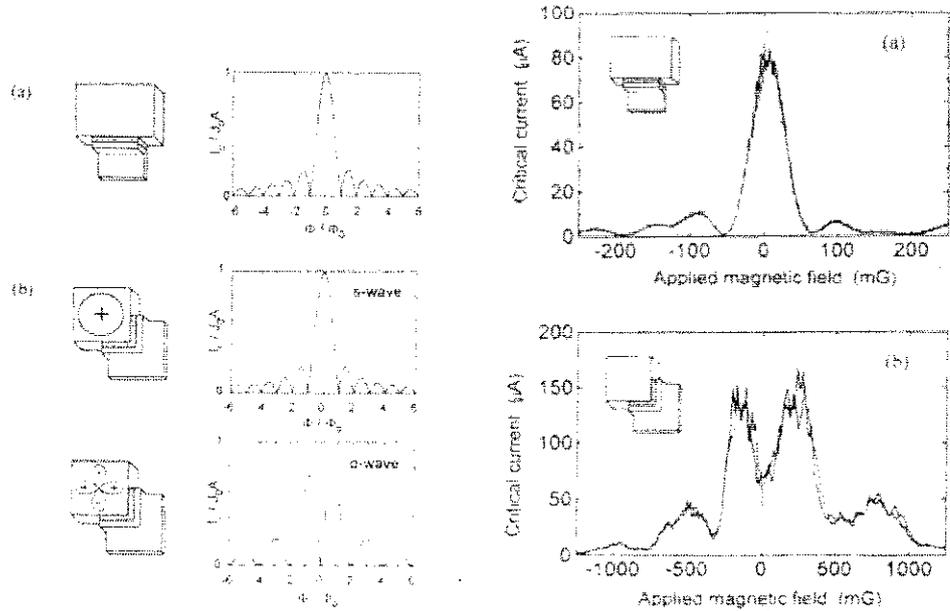
Dans le cas d'une symétrie de type  $d_{x^2-y^2}$  (*d-wave*), la différence de phase entre les deux faces du cristal est  $\pi$ . Dans ce cas, les courants critiques sur les deux faces du cristal sont de signes opposés et le courant critique global de la jonction est nul en champ nul.

Les mesures réalisées par Wollman *et al.* [140] correspondent à la présence d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  comme le montre la fig. 1.12b.

**Anneaux tri-cristallins :** l'idée de cette expérience est la réalisation d'un anneau comportant plusieurs jonctions Josephson entre des cuprates volontairement désorientés. Avec la configuration de la fig. 1.12c, un paramètre d'ordre de symétrie *d* implique un changement de la phase de  $\pi$  à chaque jonction. Dans l'anneau central qui comporte trois jonctions, on s'attend donc à avoir un changement total de la phase de  $3\pi$  ce qui impose la génération spontanée d'un demi quantum de flux ( $\phi = B \times S = \phi_0/2 = h/4e$ ) dans l'anneau afin d'équilibrer la frustration du paramètre d'ordre. Dans les autres anneaux, le nombre paire de jonctions n'impose qu'un changement total de la phase de  $2\pi$ , ce qui n'apporte aucune frustration. Sur la figure 1.12c le niveau de gris indique l'amplitude du champ magnétique mesuré. Le champ extérieur étant nul, on s'aperçoit que seul l'anneau central comporte spontanément un flux piégé. Les études quantitatives ont montré que la valeur du flux piégé est exactement celle imposée par un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  soit :  $\phi_0/2$ . Le résultat est stable vis à vis du désordre dans la couche et à l'interface [136].

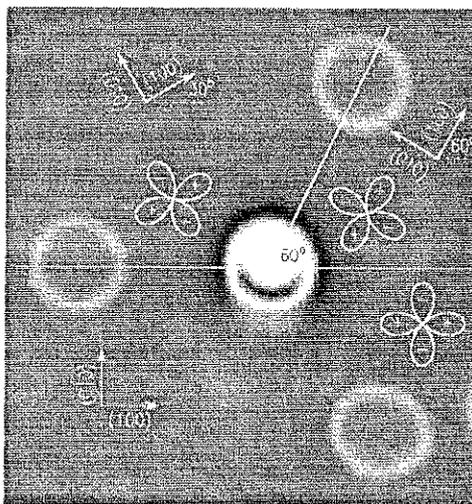
Depuis, plusieurs composés ( $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [135],  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+x}$  [137],  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  [77]) ont été testés en variant la géométrie et ont confirmé la présence d'un paramètre d'ordre de symétrie  $d_{x^2-y^2}$  dans les cuprates dopés en trous. L'étude en température du demi quantum de flux [78] indique que la symétrie *d* domine dans YBCO et qu'aucune composante supplémentaire n'apparaît entre 0.5 K et  $T_c$ .

Ces expériences ont fortement influencé la communauté scientifique en faveur d'une symétrie *d* du paramètre d'ordre dans les cuprates dopés en trous. L'étude des cuprates dopés en électrons comme le  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  (NCCO,  $T_c = 23$  K) ou le  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  (PCCO,  $T_c = 22$  K) indique aussi la présence d'un demi quantum de flux, ce qui est contradictoire avec des mesures de longueur de pénétration  $\lambda(T)$  [3] et d'effet tunnel sur ces matériaux [5]. Toutefois, ces dernières mesures doivent être prises avec précaution [133].

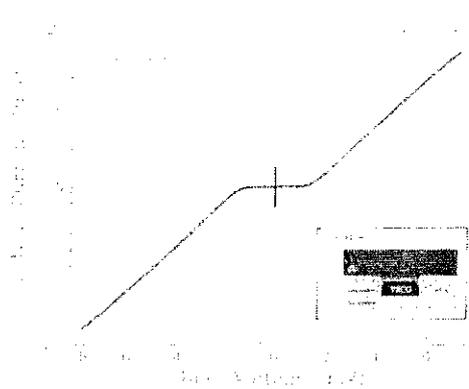


(a) Principe de l'expérience de la jonction Josephson en coin (Wollman et al.)

(b) Résultat de l'expérience de Wollman et al.



(c) Expérience des anneaux tricristallins montrant un demi quantum de flux piégé



(d) Courant Josephson d'une jonction Pb/Ag/YBCO(001)

FIG. 1.12 – Expériences sensibles à la phase du paramètre d'ordre.

**Effet Josephson suivant l'axe  $\vec{c}$  :** je présente dans cette partie une expérience d'effet Josephson entre YBCO et le plomb. Contrairement aux expériences précédentes où le couplage Josephson s'effectue dans les plans  $\text{CuO}_2$ , dans celle-ci il s'effectue suivant l'axe  $\vec{c}$ . Comme un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  a des lobes égaux mais de signes opposés, le courant Josephson entre un supraconducteur  $d_{x^2-y^2}$  pur et un supraconducteur conventionnel de symétrie  $s$  doit être nul. Aussi, l'observation d'un courant Josephson dans une jonction YBCO(001)/Pb implique la présence d'une composante  $s$  au paramètre d'ordre dans le supraconducteur à haute température critique, ce qui a été mesuré par Sun *et al.* [128, 129] (cf. fig. 1.12d) puis par Lesueur *et al.* [89]. En fabriquant une jonction Josephson à travers une seule macle, Kouznetsov *et al.* [80] ont de plus démontré que la composante  $s$  change de signe à travers une macle comme nous en avons discuté dans la partie 1.4.1.

Dans cette partie j'ai décrit quelques expériences démontrant que la symétrie principale du paramètre d'ordre dans les cuprates est  $d_{x^2-y^2}$ . Les expériences d'effet Josephson suivant l'axe  $\vec{c}$  mettent en évidence la présence d'une composante  $s$  induite par l'orthorhombicité dans YBCO. A ma connaissance aucune expérience d'effet Josephson entre un cuprate tétragonal et un supraconducteur conventionnel n'a été publiée. Les expériences décrites dans cette partie comportent toutes des points de controverse, néanmoins l'ensemble des résultats suggère fortement la présence d'une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  dans les cuprates.

Il existe de nombreuses autres façons de sonder l'état supraconducteur dont je n'ai pas parlé. On peut se reporter aux livres généraux d'introduction à la supraconductivité à haute température, comme les livres de Waldram [133] (1996) et de Cyrot et Pavuna [134] (1992) ou des compte-rendus d'école d'été comme celle de Cargèse [135] (1997).

## Conclusion

J'ai introduit historiquement la découverte de la supraconductivité. En raison des difficultés théoriques, la compréhension du phénomène a demandé presque 50 ans. La découverte des cuprates supraconducteurs à des températures supérieures à 30 K a surpris principalement parce que la température critique dépassait une limite imposée par la théorie. La question fondamentale qui s'est alors posée, et qui reste posée est : quelle est l'interaction responsable de la supraconductivité ?

La qualité des matériaux synthétisés a d'abord limité les progrès expérimentaux. L'apparition de cristaux et de couches minces de bonne qualité a permis d'envisager des réponses aux questions fondamentales non résolues.

Au début de ce travail de thèse le débat sur la symétrie du paramètre d'ordre n'était pas encore clos, et si une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  semblait la plus probable, elle ne faisait l'objet d'aucun consensus. D'où l'importance d'obtenir des informations sur la densité d'état des excitations qui sont données par des expériences d'effet tunnel résolu angulairement.

Aujourd'hui, bien qu'une symétrie du paramètre d'ordre du type  $d_{x^2-y^2}$  soit admise, son étude en fonction de la température, du dopage en oxygène ou du désordre reste à faire. Ces travaux sont

indispensables pour procurer une vision complète du phénomène.

Par ailleurs, la compréhension de la nature des excitations et de leur dynamique est incomplète. C'est l'un des problèmes qui empêche le développement d'une théorie de l'état normal et de l'état supraconducteur. La modélisation des systèmes de fermions fortement corrélés est un réel défi théorique qui doit être appuyé par des résultats expérimentaux.

L'objet de cette thèse est de réaliser des expériences d'effet tunnel sur des monocristaux d' $\text{Y-Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  qui est l'un des supraconducteurs les plus caractérisés. Plusieurs groupes ont essayé et essayent de réaliser de telles expériences, qui sont très difficiles à contrôler. Nous avons choisi de fabriquer des jonctions planaires pour étudier au mieux l'anisotropie ainsi que la dépendance en température des spectres. Cela devrait permettre, par exemple, d'analyser le passage de l'état supraconducteur à l'état de pseudogap, qui reste l'une des interrogations importantes concernant ces matériaux.

## Chapitre 2

# Effet tunnel dans les supraconducteurs à haute température critique

### Introduction

Le succès de la spectroscopie tunnel pour étudier le gap des supraconducteurs conventionnels (BCS) a permis à Giaver de recevoir le prix Nobel en 1973 [53].

Les expériences de Giaver ont montré que, dans la limite d'une barrière tunnel parfaite entre un supraconducteur et un métal, la conductance dynamique  $G = dI/dV$  est proportionnelle à la densité d'états du supraconducteur. Ces expériences ont permis une mesure précise du gap et ont validé la théorie de BCS.

La dépendance angulaire du gap dans les supraconducteurs à haute température critique (SHTC) impose des restrictions importantes quant à l'interaction d'appariement des électrons en paires de Cooper. Par exemple, un mécanisme d'appariement basé sur des fluctuations de spins [111] impliquerait un gap ayant une symétrie  $d_{x^2-y^2}$ . Une autre possibilité, basée sur un modèle similaire à celui développé par Laughlin [112] pour expliquer l'effet Hall fractionnaire, imposerait une symétrie  $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ .

Il est donc naturel de penser que l'étude du gap des supraconducteurs à haute température critique (SHTC) par effet tunnel peut être très fructueuse.

Expérimentalement, la réalisation de barrières tunnel de manière contrôlée et reproductible dans des structures SHTC-I-N ou SHTC-I-S, est un défi technologique et doit être développée. La plupart du temps, la couche d'oxyde servant de barrière est imparfaite et le matériau lui-même est altéré en surface, juste derrière la barrière. Toute mesure est alors un mélange des propriétés du volume et de la surface du matériau. Il devient indispensable de modéliser l'interface afin de savoir quelles informations peuvent être extraites des mesures. C'est le but de ce chapitre.

Pour commencer, je présenterai les résultats semi-classiques de transmission à travers une barrière de potentiel, celle-ci représentant une couche d'isolant qui sépare le matériau étudié de l'électrode.

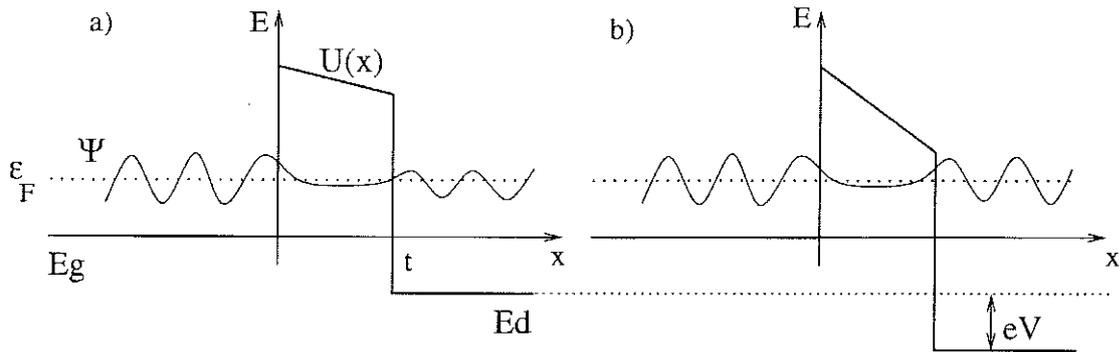


FIG. 2.1 – Onde incidente à l'énergie  $e_F$  sur une barrière de potentiel. a) la différence de potentiel est nulle. b) la différence de potentiel est non nulle et vaut  $eV$ . On remarque que les matériaux de part et d'autre de la barrière étant généralement différents, il n'y a pas de raison pour que les origines des bandes coïncident :  $E_g \neq E_d$ . L'onde transmise dans le cas b) est naturellement différente de l'onde transmise dans le cas a) puisqu'en appliquant un champ électrique la barrière de potentiel se déforme :  $U_0 \rightarrow U_0 - \frac{eV}{t}x$

Ensuite, j'utiliserai des résultats connus de la théorie BCS pour développer une « intuition » des résultats à attendre d'une expérience de transport entre un métal normal et un supraconducteur avec une symétrie du gap non conventionnelle.

Pour terminer, je présenterai les phénomènes propres aux SHTC.

## 2.1 Approche semi-classique de l'effet tunnel

L'effet tunnel est le passage d'une particule à travers une région de l'espace classiquement interdite : si une balle de tennis pouvait traverser un mur, alors elle « tunnellerait » à travers le mur. C'est un problème purement quantique. L'approche semi-classique est une approximation justifiée si les longueurs, sur lesquelles les potentiels mis en jeu varient, sont grandes devant la longueur d'onde de Fermi des particules concernées.

### 2.1.1 Coefficient de transmission d'une barrière de potentiel

Le calcul exact des coefficients de transmission et de réflexion d'une barrière quelconque impose de connaître les fonctions d'ondes de part et d'autre de la barrière. Ces fonctions d'onde sont ensuite raccordées selon les règles de continuité de la mécanique quantique. Ce qui détermine la transmission, c'est la pénétration et le recouvrement des fonctions d'onde dans la barrière.

Considérons une onde incidente sur une barrière de potentiel (cf. fig. 2.1). Elle est réfléchiée avec une amplitude  $R$ , est exponentiellement atténuée pour  $0 < x < t$  et émerge à  $x = t$  avec une

amplitude  $T$ . La mécanique quantique nous dit que la fonction d'onde est de la forme:

$$\begin{cases} \psi(x < 0) &= 1 \times \exp(ikx) + R \times \exp(-ikx) \\ \psi(0 < x < t) &= A \times \exp(-\kappa x) + B \times \exp(\kappa x) \\ \psi(t < x) &= T \times \exp(iqx) \end{cases} \quad (2.1)$$

ou  $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_g)}$ ,  $\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - E)}$  et  $q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_d)}$ . La quantité pertinente pour calculer le courant tunnel est le taux de transmission  $D(E)$ , définie comme  $D = |T|^2$ . En général, la barrière de potentiel n'est pas connue précisément et le coefficient  $D$  peut être approximé par la formule de Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB):

$$\begin{aligned} D(E) &= \exp(-2K) \\ K &= \int_{x_1}^{x_2} \kappa(x, E) dx \\ \kappa(x, E) &= \sqrt{\frac{2m(U(x) - E)}{\hbar^2}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

où  $x_1$  et  $x_2$  sont les points de rebroussement classiques. La valeur exacte de  $D(E)$  peut parfois être calculée et ne diffère de la formule 2.2 que par un préfacteur. Celui-ci ne joue un rôle important que lorsque l'énergie des particules est proche des limites de bande [148].

Les hypothèses à considérer afin de pouvoir utiliser ces formules sont les suivantes :

- l'énergie de la particule incidente est conservée (tunnel élastique)
- l'impulsion parallèle à la surface est conservée :  $k_{\parallel g} = k_{\parallel d}$
- $\bar{\lambda} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(E - U(x))}} \ll \frac{2(E - U(x))}{\left| \frac{dU}{dx} \right|}$

ou  $\bar{\lambda} = \lambda/2\pi$  est la longueur de de Broglie.

Pour étendre ces résultats à 3 dimensions, il faut remplacer  $E$  par  $E_x = E - \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m} = E_F \cos^2(\theta)$  où  $\theta$  est l'angle par rapport à la normale à la surface. C'est alors l'énergie totale qui est conservée et non pas  $E_x$  séparément. En remplaçant  $E$  par  $E_x$  dans les formules 2.2, le coefficient de transmission va dépendre de l'angle. Cette sélectivité angulaire est développée dans le paragraphe suivant.

De manière générale, le calcul de la relation  $I(V)$  entre deux électrodes 1 et 2 s'effectue en considérant que chaque métal est à l'équilibre. Les distributions de Fermi sont alors :

$$\begin{aligned} f_1 &= \left\{ \exp\left(\frac{E_1 - \mu_1}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1} \equiv f(E) \\ f_2 &= \left\{ \exp\left(\frac{E_2 - \mu_2}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1} \equiv f(E + eV) \end{aligned} \quad (2.3)$$

La différence de potentiel chimique entre les deux métaux est fixée par la différence de potentiel :  $\mu_1 - \mu_2 = eV$  qui est imposée expérimentalement. Un électron du métal 1 traversant la barrière porte un courant:

$$v_x D(E_x) f(E) [1 - f(E + eV)]$$

où  $v_x$  est la vitesse de la particule. Le courant  $J_{12}$  du métal 1 vers le métal 2 est déterminé par la

somme du courant porté par chaque électron du métal 1 incident sur la barrière. Le courant total  $J = J_{12} - J_{21}$  est alors :

$$\begin{aligned} J_{12} &= \frac{2e}{(2\pi)^3} \int dk_x \int \int d^2 k_{\parallel} v_x Df(E)[1 - f(E + eV)] \\ J_{21} &= \frac{2e}{(2\pi)^3} \int dk_x \int \int d^2 k_{\parallel} v_x Df(E + eV)[1 - f(E)] \\ J &= \frac{2e}{(2\pi)^3 \hbar} \int_0^{\infty} dE_x (f(E) - f(E + eV)) \int \int d^2 k_{\parallel} D(E_x) \end{aligned} \quad (2.4)$$

L'intégrale sur  $E_x$  est obtenue en utilisant la relation  $v_x = \hbar^{-1} \frac{\partial E_x}{\partial k_x}$ . Le préfacteur  $\frac{2}{(2\pi)^3}$  est le nombre d'états par unité de volume dans l'espace des  $k$ . La forme obtenue pour le courant  $J$  dans l'équation 2.4 n'est pas unique et dépend des cas étudiés. On se référera à [148] pour plus de détails.

On peut quand même noter qu'à température nulle, seuls les états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + eV$  vont contribuer au courant. De plus, dans le cas où la transparence de l'interface varie peu avec l'énergie, le courant est directement proportionnel au nombre d'états dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + eV$ . Cela permet une comparaison avec les prédictions des théories.

Dans l'approximation de WKB, seules les interfaces opaques peuvent être traitées. C'est une limitation certaine, car même sans supposer l'existence de pinholes<sup>1</sup> court-circuitant l'isolant, une barrière tunnel trop mince ou trop basse aura un coefficient de transmission qui dépendra fortement de l'énergie et de la polarisation, invalidant l'analyse faite dans ce paragraphe.

### 2.1.2 Sélectivité angulaire de l'effet tunnel

Nous allons voir dans cette partie que, dans la limite de faible transmittivité, seules les particules proches de l'incidence normale sont transmises. Par exemple, dans le cas d'une barrière de potentiel carrée de hauteur  $U_0$  et d'épaisseur  $d$ , le coefficient de transmission s'écrit :

$$D(E_x) = \exp\left(-2d\sqrt{\frac{2m(U_0 - E_F \cos^2(\theta))}{\hbar^2}}\right) \quad (2.5)$$

En supposant que l'énergie de Fermi est petite devant la marche de potentiel, on peut séparer la dépendance angulaire de la valeur à incidence normale :

$$D(E_x, \theta) = D_0(E_x) \exp(-\alpha \sin^2(\theta)) \quad (2.6)$$

ou  $\alpha = d\sqrt{\frac{2mE_F^2}{\hbar^2(U_0 - E_F)}}$ . Dans la limite des faibles transmissions, la valeur de  $\alpha$  est grande et l'atténuation du facteur de transmission avec l'angle est donc très importante. La valeur de l'angle à partir de laquelle le facteur de transmission est divisé par  $e$  est donnée par :

1. j'utilise ici le terme anglais car il fait plus partie du vocabulaire scientifique que trou d'aiguille. Un pinhole à travers une couche isolante est un petit trou qui permet à la contre électrode déposée par dessus de court-circuiter les deux métaux séparés par la couche isolante; c'est généralement une situation à éviter.

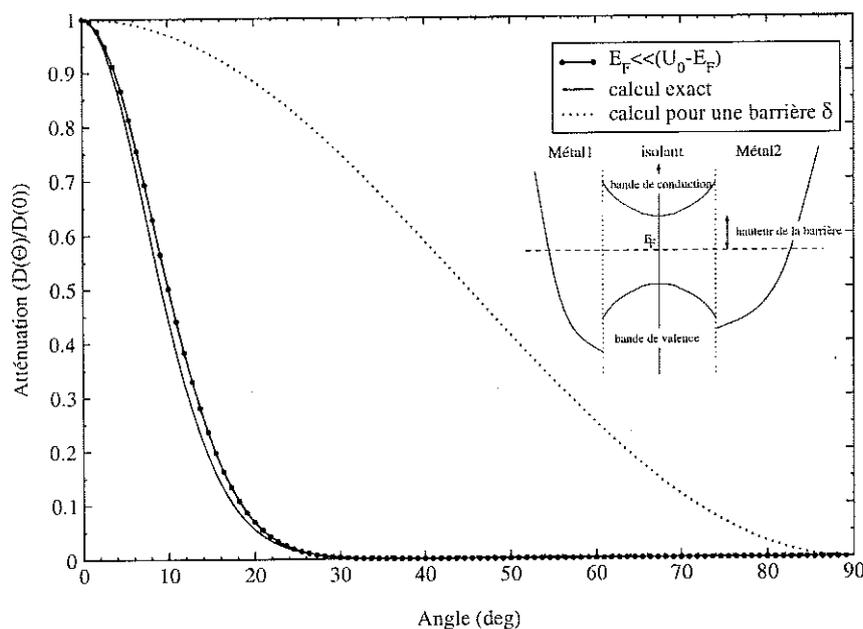


FIG. 2.2 – Atténuation angulaire du facteur de transmission d'une barrière de potentiel carrée. Les calculs ont été faits avec les paramètres du texte. Le calcul exact est tiré de [22]. Le calcul pour une barrière  $H\delta(x)$  est fait avec le paramètre  $Z = \frac{mH}{\hbar^2 k_F} \gg 1$ . Le schéma représente une structure N-I-N : c'est la bande interdite de l'isolant qui sert de barrière tunnel.

$$\sin^2(\theta) = -\frac{1}{\alpha} \ln \left( \frac{D(E_x, \theta)}{D_0(E_x)} \right) = \frac{1}{\alpha} \quad (2.7)$$

L'allure du facteur d'atténuation angulaire est montrée sur la figure 2.2 pour des paramètres d'une barrière réalisées par une couche mince d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20 Å d'épaisseur :

- $U_0 - E_F \sim 1$  eV (ordre de grandeur du gap de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
- $d \sim 20$  Å
- $E_F \sim 5$  eV (énergie de Fermi de l'Au).

On voit que la sélectivité angulaire peut être approximée par un cône de transmission dont la largeur est inférieure à  $20^\circ$ .

Si on se rappelle l'équation 2.4, alors, à température nulle et dans la limite de faible transmission, le courant est proportionnel au nombre d'états :

- dont l'énergie est comprise entre  $E$  et  $E + eV$
- dont le vecteur d'onde est compris dans un cône ouvert de  $20^\circ$  et perpendiculaire à l'interface.

On voit que l'effet tunnel entre deux électrodes permet de dénombrer le nombre d'états disponibles dans le matériau en fonction de leur énergie ainsi que de leur direction de propagation (vecteur d'onde  $k$ ). Ce résultat fondamental apparaît plus clairement en présentant une autre manière classique de traiter l'effet tunnel entre deux électrodes.

### 2.1.3 Méthode du Hamiltonien de transfert

Une autre façon de traiter l'effet tunnel entre deux électrodes, développée par Bardeen [14], suppose que les fonctions d'ondes de part et d'autre de la barrière sont quasi-découplées. Leur couplage est ensuite traité comme une perturbation.

Le taux de transition à travers la barrière, c'est à dire le courant, est déterminé en utilisant la règle d'or de Fermi. Cette méthode dite du Hamiltonien de transfert permet de formaliser le traitement de l'effet tunnel et de l'étendre à des cas d'effet tunnel assisté [148] par exemple.

Le système est composé de deux électrodes 1 et 2 et d'une couche d'isolant servant de barrière tunnel (cf inset de la fig. 2.2 et fig. 2.1). Le Hamiltonien est la somme des Hamiltoniens des deux matériaux et d'un terme de couplage:  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_T$ . Le terme de couplage peut être écrit comme :

$$\mathcal{H}_T = \sum_{\sigma, k, q} T_{kq} c_{k, \sigma}^\dagger c_{q, \sigma} + c.c.$$

L'élément de matrice  $T_{kq}$  transfère un électron des états  $q$  du métal 1 vers des états  $k$  du métal 2. Si on note  $|\psi_k\rangle$  et  $|\psi_q\rangle$  les fonctions d'onde respectivement à droite et à gauche de la barrière, l'élément de matrice qui couple les deux fonctions d'ondes est :

$$T_{kq} = -i\hbar \int_{\text{isolant}} \Psi_q \hat{J} \Psi_k dr \sim v_{F1} v_{F2} D(E) \quad (2.8)$$

ou  $v_{F1}$  et  $v_{F2}$  sont les vitesses de Fermi à gauche et à droite et  $D(E)$  est le taux de transmission de la barrière (cf. eq.2.2).

Le point clef de cette formulation est que dans le cas d'un supraconducteur, cet élément de matrice ne dépend pas de l'énergie ou des facteurs de cohérence de la théorie BCS. Ce résultat a d'abord été montré par Bardeen [14], puis de manière plus rigoureuse par Cohen [33]. De plus, l'équation 2.8 permet d'établir le lien entre la formulation avec un Hamiltonien de transfert et le taux de transmission semi-classique d'une barrière de potentiel. Le courant total est calculé en sommant sur toutes les excitations disponibles de chaque coté de la barrière et en supposant que chaque transfert est réalisé de manière horizontale c'est à dire en conservant l'énergie. En tenant compte d'un potentiel appliqué et du taux d'occupation des états, le courant total s'écrit :

$$I = I_{1 \rightarrow 2} - I_{2 \rightarrow 1} = A \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon |T|^2 N_1(\varepsilon) N_2(\varepsilon) \{f(\varepsilon) - f(\varepsilon + eV)\} \quad (2.9)$$

et la conductance dynamique  $G = \frac{dI}{dV}$  :

$$G = A \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon |T|^2 N_1(\varepsilon) N_2(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon + eV)}{\partial \varepsilon} \quad (2.10)$$

ou  $N_1(\varepsilon)$  et  $N_2(\varepsilon)$  sont les densités d'états dans les matériaux 1 et 2.

Ce résultat est directement applicable à un système de type  $N - I - S$ . En effet, la densité d'états d'un métal varie peu autour du niveau de Fermi, on peut alors remplacer  $N_1(\varepsilon)$  par  $N_1(\varepsilon_F)$ . On

Métal	$\langle a^2 \rangle$	$\Delta_{\min}$	$\Delta_{\max}$	Commentaire	Référence
Al	0.009	$0.15 \pm 0.01$	$0.195 \pm 0.01$	Al/Al cristallin	[17]
	0.0084	0.143	0.200	théorie	[87]
Ga		$0.199 \pm 0.002$	$0.209 \pm 0.003$	Ag/Ga cristallin	[142]
Pb		$1.18 \pm 0.01$	$1.24 \pm 0.01$	Pb/Pb cristallin	[19]
Pb	0.007	$1.37 \pm 0.01$	$1.39 \pm 0.01$	gap supérieur	[97]
		$1.18 \pm 0.01$	$1.24 \pm 0.01$	gap inférieur	
Pb/Pb cristallin épitaxié					
Pb	0.009	1.20	1.60	théorie	[26]
Sn	0.026	0.434	0.691	Sn cristallisé	[153][154]
		0.518	0.619	cristal Sn et Sn/Pb	[18]

TAB. 2.1 – Anisotropie du gap pour quelques supraconducteurs conventionnels. Les résultats ont été obtenus en utilisant les propriétés de sélectivité angulaire de l'effet tunnel.  $\langle a^2 \rangle$  est la variance relative de l'anisotropie sur la surface de Fermi.

suppose aussi que  $|T|^2$  varie peu avec l'énergie. Ces deux termes peuvent être sortis de l'intégrale et si la température  $T \rightarrow 0\text{K}$  alors  $\frac{\partial f(\varepsilon + eV)}{\partial \varepsilon} \rightarrow \delta(\varepsilon + eV)$ , et la conductance devient :

$$G(V, T = 0) = G_n \times N_s(-eV) = G_n \times N_s(eV)$$

où  $G_n$  est la conductance de la jonction lorsque les deux électrodes sont dans l'état normal et  $N_s$  la densité des excitations dans le supraconducteur.

Ce résultat de Bardeen [10] est extrêmement important car il a permis d'interpréter les expériences de Giaver comme la mesure de la densité d'états dans un supraconducteur en fonction de leur énergie, permettant ainsi une mesure *directe* de l'amplitude du gap<sup>2</sup>. La théorie de BCS a trouvé là un de ses arguments majeurs. D'autre part, le fait que l'effet tunnel dans la limite des faibles transparences soit directionnel a été utilisé pour mesurer les très faibles anisotropies des gaps de quelques supraconducteurs BCS. Le tableau 2.1 (tiré de la réf. [10]) résume ces résultats.

Dans ce paragraphe, nous avons montré qu'avec un couplage faible entre deux électrodes, la mesure de la conductance dynamique de l'interface est directement reliée à la densité des excitations dans les deux matériaux. Dans le cas d'une structure  $S-I-N$ , la densité des excitations d'un métal variant peu au niveau de Fermi, la mesure est directement proportionnelle à la densité des excitations dans le supraconducteur. En faisant varier la différence de potentiel entre les électrodes  $N$  et  $S$  il est possible de mesurer le spectre des excitations du supraconducteur; c'est pour cette raison que l'on parle de spectroscopie tunnel.

2. Dans la limite tunnel ( $Z \gg 1$ ) la fig. 2.5 montre un pic dans la densité d'états à la tension équivalente au gap. La position du pic dans la densité d'états est une mesure de l'amplitude du gap.

## 2.2 Résultats de BTK

Nous avons vu dans la partie précédente que dans le cas d'une barrière tunnel, la mesure de la conductance donne la densité des excitations du matériau. Dans la limite opposée, c'est à dire une interface parfaite entre le supraconducteur et le métal, le couplage est maximum et les équations du paragraphe 2.1.3 ne sont plus valables. D'autres phénomènes physiques, tels que les réflexions d'Andreev [7], sont à considérer. Lorsque un électron du métal normal à l'énergie de Fermi est incident sur l'interface  $N - S$ , la force nécessaire pour le réfléchir est de l'ordre de  $\Delta/\xi$ . D'après la relation fondamentale de la dynamique, cette force doit être comparée à la variation de l'impulsion qui est de l'ordre de  $\frac{dp}{dt} \sim \frac{2mv_F^2}{\xi}$ . On remarque immédiatement que la force est largement insuffisante pour réfléchir l'électron puisque  $E_F \gg \Delta$ . L'électron doit donc traverser l'interface d'une manière ou d'une autre en sachant qu'il n'y a pas d'état disponible dans le supraconducteur pour un électron seul. Pour traverser, il s'associe à un autre électron pour former une paire de Cooper. La conservation du courant de part et d'autre de l'interface est réalisée par la réflexion d'un trou dans le métal normal. Le processus de réflexion d'Andreev implique donc la réflexion d'un trou dans le métal normal et l'ajout d'une paire de Cooper au condensat supraconducteur ce qui double la conductance puisque deux charges sont transférées au lieu d'une seule. La théorie développée par Blonder, Tinkham, et Klapwijk [21](BTK) décrit l'interface par un unique paramètre sans dimension  $Z$  et calcule en fonction de ce paramètre et en tenant compte de tous les processus possibles les caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$ .

L'interprétation de  $Z$  est claire puisque les taux de transmission et de réflexion de l'interface telle qu'elle est considérée dans [21], sont respectivement :  $|T|^2 = \frac{1}{1+Z^2}$ , et  $|R|^2 = \frac{Z^2}{1+Z^2}$  si les deux électrodes sont des métaux. Grâce à la généralité de leur théorie, BTK ont pu calculer les relations  $I(V)$  pour des systèmes  $S - \delta - N$  quelle que soit la valeur de  $Z$ .

Je présente maintenant les principaux points de la théorie développée dans [21]. J'indique ensuite comment adapter cette théorie à l'étude des supraconducteurs anisotropes. J'en tire les courbes  $G(V) = dI/dV$  qui sont à comparer aux résultats expérimentaux.

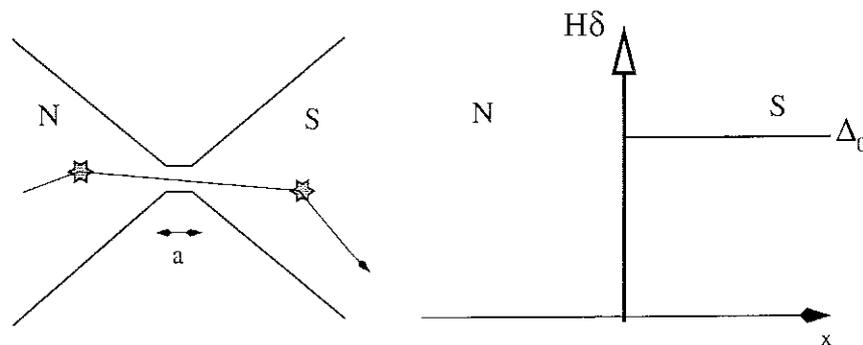
### 2.2.1 Modélisation de l'interface selon BTK

Dans leur article initial [21], BTK modélisent le système  $N - S$  avec un métal totalement balistique et un supraconducteur de longueur de cohérence infinie. Si l'interface est définie par le plan  $x = 0$ , le paramètre d'ordre varie comme  $\Delta(x) = \Delta_0 \times \Theta(x)$ , et la barrière d'interface est de la forme  $V_i = H \times \delta(x)$ . La figure 2.3 schématise un contact  $N - S$  à la BTK.

Un système inhomogène est décrit par les équations de Bogoliubov-de Gennes [43] :

$$\begin{aligned}\varepsilon_n u_n(r) &= \mathcal{H}_0 u_n(r) + \Delta(r) v_n(r) \\ \varepsilon_n v_n(r) &= -\mathcal{H}_0 v_n(r) + \Delta^*(r) u_n(r)\end{aligned}$$

Les solutions propres  $\begin{pmatrix} u_n(r) \\ v_n(r) \end{pmatrix}$  de ces équations sont les excitations élémentaires du système.

FIG. 2.3 – Modélisation de l'interface  $N - S$  selon BTK.

Le libre parcours moyen des électrons dans le métal normal est supposé très grand devant les dimensions du contact. Le gap dans le supraconducteur varie brutalement à l'interface comme une fonction de Heavyside et la barrière de potentiel à l'interface est une fonction  $\delta$ . Ce type de représentation est censé modéliser un micropont ou un contact de pointe dans la limite de Sharvin :  $l_f \gg a$ , où  $a$  est une dimension caractéristique du contact et  $l_f$  est le libre parcours moyen.

N	type de processus	$\vec{v}_i \cdot \vec{v}_f$	Probabilité
1	réflexion spéculaire	$< 0$	B
2	réflexion Andreev	$< 0$	A
3	transfert $e \rightarrow e$	$> 0$	C
4	transfert $e \rightarrow h$	$> 0$	D

TAB. 2.2 – Processus subis par un électron du métal incident sur une interface  $N - S$ .

Les excitations d'un métal et d'un supraconducteur sont représentées sur la figure 2.4, chaque excitation est une solution propre des équations de Bogoliubov-de Gennes. Afin de déterminer les amplitudes de réflexion et de transmission, les solutions de part et d'autre de la barrière de potentiel sont ensuite raccordées entre elles par les conditions de continuité des fonctions d'ondes et de leurs dérivées à travers le potentiel d'interface. Un électron du métal incident sur l'interface peut subir divers processus à condition que :

- la charge soit conservée,
- l'énergie soit conservée,
- la vitesse de groupe des particules transmises ait le même signe que celle des particules incidentes, et la vitesse de groupe des particules réfléchies ait un signe opposé à celui des particules incidentes.

Les processus sont indiqués sur la figure 2.4, et le tableau 2.2 indique leur nature.

Semi-classiquement, les particules s'approchent de l'interface et sont réfléchies et transmises avec certaines probabilités. Celles-ci sont données par le produit du carré des amplitudes des solutions des équations de Bogoliubov-de Gennes et de leur vitesse de groupe : voir l'équation 2.8. Ces amplitudes sont calculées en fonction du paramètre de barrière  $Z = H/\hbar v_F$  et des facteurs de cohérence  $u_0$  et  $v_0$  de la théorie BCS. Dans le cas le plus simple [21], les résultats sont indiqués dans le tableau 2.3. S'il n'y a pas d'autre diffusion qu'à l'interface, alors le courant est fonction de ces

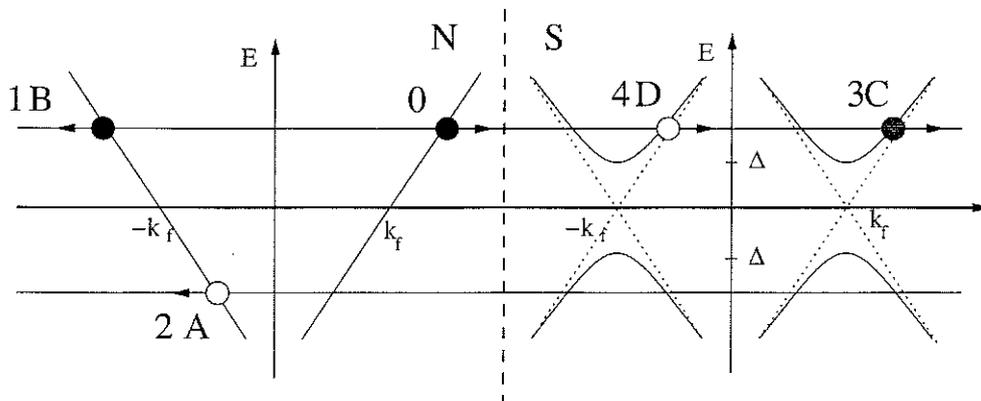


FIG. 2.4 – Schéma des excitations propres d'un métal et d'un supraconducteur BCS. Les cercles pleins indiquent des excitations du type électron et les cercles creux indiquent des excitations du type trou. Les transitions indiquées sont celles autorisées pour un électron du métal normal (0) incident sur le supraconducteur sans différence de potentiel. Les transitions sont numérotées de la même manière que dans le tableau 2.2.

	A	B	C	D
état normal $N - N$	0	$\frac{Z^2}{1+Z^2}$	$\frac{1}{1+Z^2}$	0
forme générale $N - S$				
$E < \Delta$	$\frac{\Delta^2}{E^2 + (\Delta^2 - E^2)(1+2Z^2)^2}$	$1 - A$	0	0
$E > \Delta$	$\frac{u_0^2 v_0^2}{\gamma^2}$	$\frac{(u_0^2 - v_0^2)^2 Z^2 (1+Z^2)}{\gamma^2}$	$\frac{u_0^2 (u_0^2 - v_0^2) (1+Z^2)}{\gamma^2}$	$\frac{v_0^2 (u_0^2 - v_0^2) Z^2}{\gamma^2}$

TAB. 2.3 – Probabilités de transmission et de réflexion pour un électron incident sur une interface  $N - S$ .

$A$ , représente la probabilité d'avoir une réflexion d'Andreev;  $B$ , celle d'une réflexion spéculaire,  $C$  celle d'une transmission  $e \rightarrow e$  et  $D$ , celle d'une transmission  $e \rightarrow h$ .  $\gamma = (u_0^2 + Z^2(u_0^2 - v_0^2))^2$ ,  $u_0^2 = 1 - v_0^2 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \sqrt{(E^2 - \Delta^2)/E^2} \right\}$ ,

la densité des excitations dans le supraconducteur est  $N_s(E) = (u_0^2 - v_0^2)^{-1}$ .

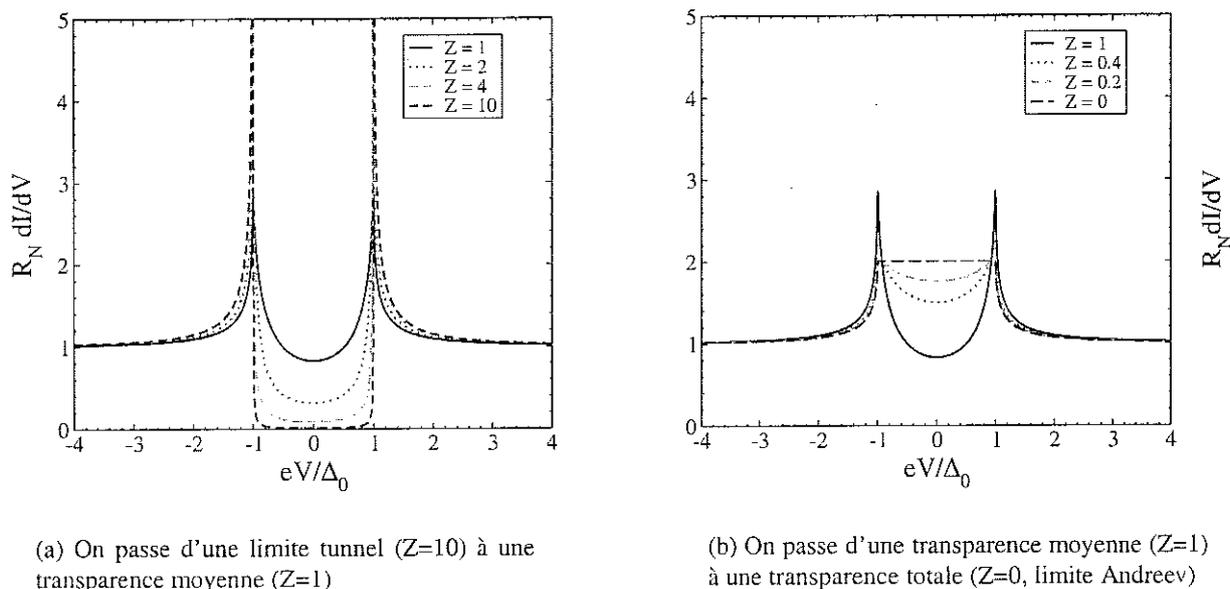


FIG. 2.5 – Courbes  $dI/dV$  ( $V$ ) calculées pour différentes valeurs du paramètre  $Z$ . La température est de  $0\text{ K}$ . L'axe des  $x$  représente la différence de potentiel ramenée à la valeur du gap supraconducteur, ici considéré isotrope. On remarque les pics observables dans la limite tunnel qui déterminent l'amplitude du gap.

coefficients et des distributions de Fermi à l'équilibre. Il vaut :

$$I_{NS} = 2N(0)ev_F\mathcal{A} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon [f(\varepsilon - eV) - f(\varepsilon)] [1 + A(\varepsilon) - B(\varepsilon)] \quad (2.11)$$

où  $\mathcal{A}$  est la surface efficace du contact et  $N(0)$  la densité des excitations au niveau de Fermi du métal normal. L'équation 2.11 est identique aux équations 2.4 et 2.9 dans la limite des grands  $Z$ .

La formule 2.11 permet d'ajuster de nombreux résultats expérimentaux [12, 13] qui montrent qu'on passe d'une limite isolante ( $Z \gg 1$ ) à une limite métallique parfaite ( $Z = 0$ : toutes les excitations qui ont une énergie inférieure au gap subissent une réflexion d'Andreev) de manière continue. La figure 2.5 illustre ce propos.

Bien que les calculs de BTK soient faits dans une limite où le libre parcours moyen des électrons doit être grand devant la taille du contact, il semble que les résultats puissent être étendus à des jonctions planaires comme le montre la figure 2.6.

### 2.2.2 Résultats pour des symétries du paramètre d'ordre anisotropes

Les paragraphes précédents mettent en évidence qu'il est possible de connaître le spectre des excitations d'un supraconducteur lorsque la conductance d'une jonction  $S - I - N$  est mesurée, et donc de connaître l'amplitude du gap. La sélectivité angulaire de l'effet tunnel montre qu'il est également possible de résoudre angulairement de petites anisotropies dans ce spectre (cf. Tab. 2.1). Si le supraconducteur est très anisotrope, on peut s'attendre à ce que le spectre des excitations soit

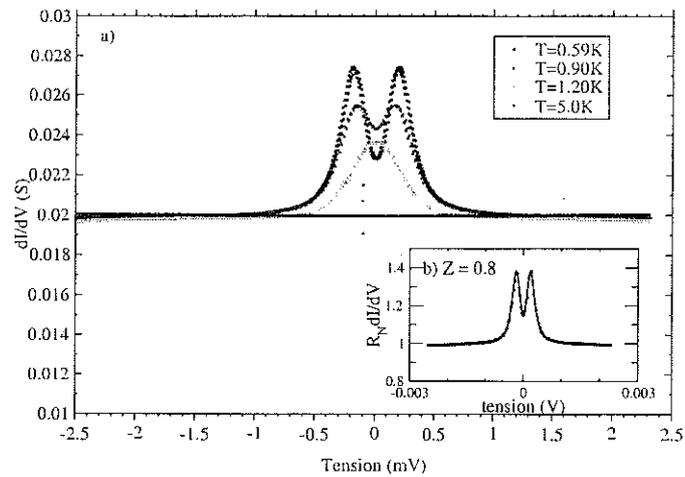
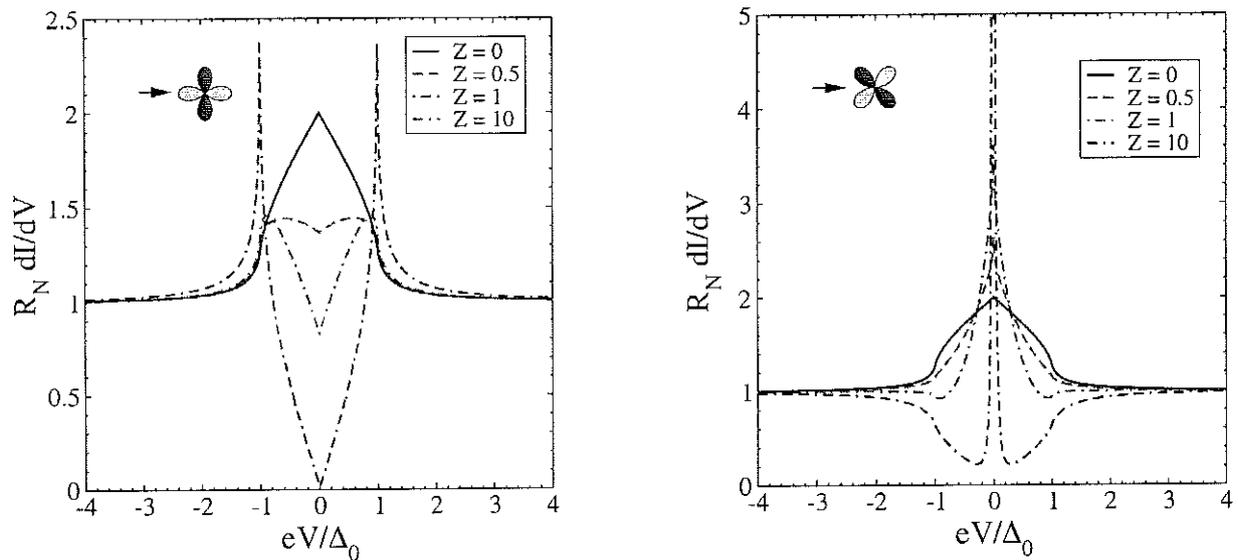


FIG. 2.6 – Courbe  $dI/dV$  pour une jonction  $Al/Al_2O_3/Au$ .

La barrière tunnel est ici réalisée par une couche d' $Al_2O_3$  artificielle déposée par pulvérisation RF. L'épaisseur nominale de l'isolant est de  $35 \text{ \AA}$ . La  $T_c$  de la couche d'aluminium est de  $1.25 \text{ K}$ . a) mesures brutes de la conductance dynamique pour différentes températures, vignette b) ajustement BTK de la courbe à  $T=0.59 \text{ K}$ . Les paramètres sont  $T=0.59 \text{ K}$ ;  $\Delta = 190 \text{ \mu eV}$ ;  $Z = 0.8$ ;  $\Gamma = 10 \text{ \mu eV}$ .  $\Gamma$  est un facteur d'élargissement phénoménologique qui représente un temps de vie limité des quasi-particules [1, 2].



(a) L'injection du courant se fait suivant le maximum du gap.

(b) L'injection du courant se fait suivant le noeud du gap.

FIG. 2.7 – Spectres de conductance pour un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  d'une jonction S-I-N. La conductance est normalisée par la conductance de la jonction dans l'état normal et la tension est normalisée par l'amplitude du gap (en eV).

Les courbes montrent l'évolution du spectre lorsqu'on passe d'une interface transparente à une interface opaque. On note que les pics de cohérence présents dans le cas d'un paramètre d'ordre isotrope ont disparu dans le cas b) ce qui empêche une détermination simple de l'amplitude du gap d'autant plus que les anomalies dans les spectres ne sont pas nécessairement aux tensions équivalentes au gap  $\Delta/e$  (cf la fig. b ;  $Z = 1$ ).

lui aussi très dépendant de l'orientation cristalline.

Tanaka *et al.* [177] ont adapté les équations de Bogoliubov-de Gennes au cas d'un paramètre d'ordre anisotrope et abordent le problème de l'interface de manière analogue à BTK.

Dans ce paragraphe je montre quels sont les spectres calculés par Tanaka *et al.* pour un paramètre d'ordre de type  $d_{x^2-y^2}$ . Les résultats sont applicables à d'autres types de symétries et j'indique les résultats pour les symétries les plus pertinentes dans le cas des SHTC.

### Symétrie $d_{x^2-y^2}$ :

Voir la figure 2.7. Les spectres peuvent être calculés pour n'importe quelle orientation de la surface. Je ne m'intéresse en premier lieu qu'aux surfaces orientées, soit suivant le maximum du gap c'est à dire la direction (100), soit suivant le noeud du gap c'est à dire la direction (110). Les spectres calculés sont pour ces deux cas fondamentalement différents et correspondent aux orientations les plus communément mesurées. Sur les courbes de la figure 2.7, le paramètre  $Z$  de qualité d'interface varie afin de passer continuellement d'un contact parfait (effet Andreev) à un contact isolant (effet tunnel). Les courbes a) et b) pour une transparence totale ( $Z = 0$ ) sont identiques car une interface

transparente n'a pas de sélectivité angulaire. Contrairement au cas d'un gap isotrope, les réflexions d'Andreev ne doublent pas la conductance lorsque la tension est inférieure au gap. En effet, si l'énergie des particules incidentes est inférieure à l'amplitude du gap mais non nulle, alors il existe des orientations pour lesquelles le gap est inférieur à cette énergie. Cela implique que seules les particules incidentes à énergie nulle peuvent *toutes* subir une réflexion d'Andreev, provoquant alors un doublement de la conductance par rapport à l'état normal.

On peut remarquer qu'un doublement de la conductance pour une jonction planaire entre un SHTC et un métal normal arrive uniquement à énergie nulle et pour une interface parfaite. Expérimentalement un tel phénomène sera donc très difficile, voire impossible, à observer.

Lorsque la transparence de la barrière diminue ( $Z$  augmente), les courbes s'approchent de plus en plus de la densité des excitations dans les directions concernées. Les allures pour les directions (110) et (100) sont radicalement différentes. En effet, en injectant le courant suivant les directions (100) ou (010) les quasi-particules "voient" le maximum du gap et une majorité d'entre elles seront réfléchies. La conductance sous le gap diminue donc de manière analogue au cas d'un paramètre d'ordre isotrope. Le fait d'avoir une forme en "V" provient du modèle utilisé qui n'a qu'une très faible sélectivité angulaire (cf. figure 2.2). Si on force, lors des calculs, une sélectivité angulaire plus importante, la conductance s'annule pour  $Z \gg 1$  sur une plage d'énergie fixée par la largeur du cône.

Dans la même limite des faibles transparences, si le courant est injecté suivant le minimum du gap (110), alors la densité des excitations n'est plus similaire au cas d'un paramètre d'ordre isotrope. Même dans la limite  $Z \gg 1$ , la conductance ne s'annule pas. En revanche un pic apparaît à énergie nulle. L'existence de ce pic a été prédit en 1994 par Chia-Ren Hu [10] et provient des interférences entre les quasi-particules réfléchies et incidentes dues à la différence de signe entre les deux lobes du paramètre d'ordre. Le pic à énergie nulle indique la présence d'états liés en surface et à l'énergie de Fermi. Ces états liés sont appelés états liés d'Andreev à cause du rôle important que joue la réflexion d'Andreev lorsque la particule incidente sur l'interface est réfléchi. Les courbes de la figure 2.7b indiquent une forte dépendance de l'amplitude *et* de la largeur du pic avec la transparence de la barrière. Expérimentalement, on doit donc s'attendre à observer pour les jonctions orientées suivant la direction (110) un pic d'amplitude et de largeur variant avec les caractéristiques de la barrière d'interface. Cela suppose que la largeur et l'amplitude sont uniquement déterminées par les propriétés intrinsèques aux matériaux et à l'interface. En réalité, il existe de nombreux processus qui vont influencer l'amplitude et la largeur du pic à énergie nulle. Parmi ceux-ci il faut notamment considérer la diffusion diffuse sur une interface rugueuse et la diffusion sur les impuretés. Il n'existe encore pas de modèle théorique quantitatif pour déterminer la largeur et l'amplitude du pic qui tiennent compte de ces processus.

La position du pic est supposée varier si la différence de phase entre les deux lobes change. La mesure d'une anomalie à énergie nulle pour des surfaces orientées suivant la direction (110) serait la preuve d'un déphasage de  $\pi$  entre les deux lobes<sup>3</sup> et donc distinguerait un paramètre d'ordre

3. cela signifie que les deux lobes sont de signe opposé.

$s$ -anisotrope d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$ . En principe, seuls les spectres des jonctions orientées suivant la direction (100) ne devraient pas indiquer la présence d'états liés d'Andreev en surface car les conditions d'interférences constructives ne sont pas réunies. Cependant, il a récemment été montré que des défauts (impuretés, lacunes d'atomes, ...) à proximité de la surface induisent également un état lié à énergie nulle [123]. Ceci procure une explication naturelle aux mesures expérimentales indiquant la présence d'un pic à énergie nulle même pour les jonctions orientées suivant la direction (100). La densité spectrale des états liés d'Andreev et celle des états liés dûs aux impuretés évoluent différemment lorsque on applique un champ magnétique dans le plan de la jonction. De manière générale, le pic à énergie nulle sera la superposition des états liés d'Andreev ainsi que les états liés dûs aux impuretés et il sera expérimentalement très ardu de les différencier.

Une discussion plus approfondie est reportée au paragraphe 2.3.1. On peut cependant noter que dans le cas idéal, la spectroscopie tunnel permet non seulement d'avoir des informations sur l'amplitude du gap par la position des pics de cohérence mais aussi sur sa phase en étudiant le pic à énergie nulle.

C'est donc un outil particulièrement adapté à l'étude du gap des supraconducteurs anisotropes.

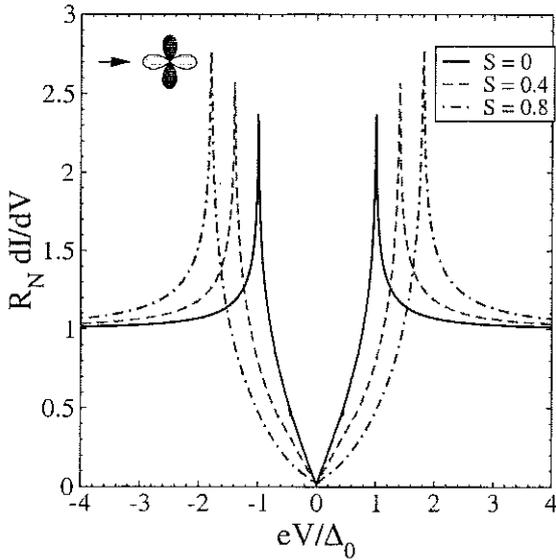
### Symétrie $d_{x^2-y^2} + s$ :

Voir la figure 2.8. Le modèle développé par BTK, puis adapté au cas d'un paramètre d'ordre de symétrie  $d_{x^2-y^2}$  par Tanaka *et al.*, est très pratique car il peut être étendu à n'importe quelle forme du gap. Dans ce paragraphe, je regarde l'influence d'une composante  $s$  rajoutée au paramètre d'ordre  $d$  principal.

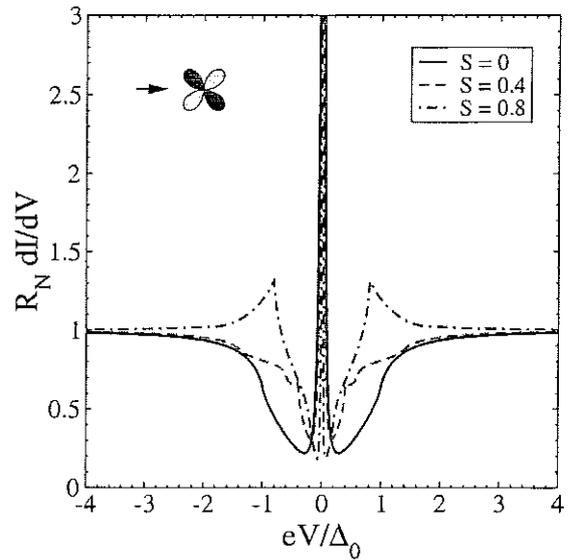
Les principes de symétrie fondamentaux n'autorisent pas la combinaison de deux paramètres d'ordre qui se transforment différemment suivant les représentations irréductibles du groupe de symétrie du carré (le plan  $\text{CuO}_2$ ). Cependant la présence de chaînes  $\text{CuO}$  suivant la direction (010) dans YBCO brise cette symétrie et un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2} + s$  peut être présent dès que  $T < T_c$  [124]. De plus la présence possible de désordre en surface rendrait isotrope le paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  du volume en lui ajoutant une composante  $s$  [125, 126].

Si une composante  $s$  est présente, alors les positions des noeuds du gap ne sont plus suivant les directions (110) mais déterminées par la condition:  $\theta = 1/2 \arccos(-\frac{\alpha}{\beta})$  où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les amplitudes relatives des composantes  $d$  et  $s$ .

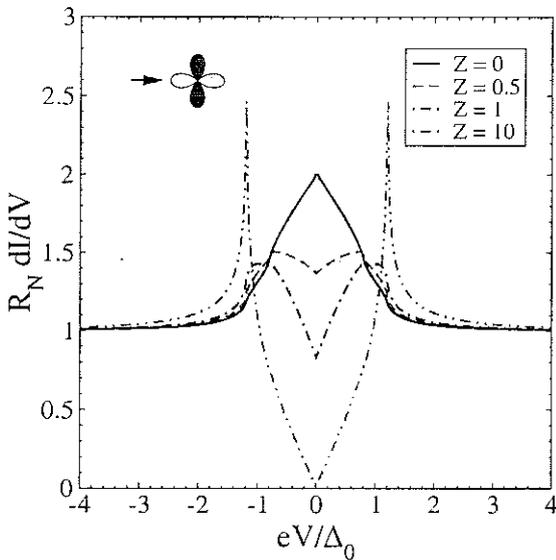
Les courbes obtenues pour une telle superposition sont représentées sur la figure 2.8. Tant que  $\alpha < \beta$ , il existera des noeuds dans le gap et les comportements resteront qualitativement les mêmes que dans le cas  $d$  pur. Suivant la direction (100), la fig. 2.8a) montre que la conductance sous le gap est plus faible que celle d'une symétrie  $d$  pure. Ce résultat est intuitif car il est clair que rajouter un paramètre d'ordre isotrope va augmenter la valeur moyenne du gap. Dans la direction (110) (fig. 2.8b), le fait d'avoir un gap qui s'annule à un angle différent de  $45^\circ$  diminue le poids spectral du pic à énergie nulle, pour le transférer au niveau du gap isotrope : des pics apparaissent aux énergies équivalentes à l'amplitude de  $s$ . Cela est particulièrement clair dans le cas  $s = 0.8$ . Dans le cas d'une



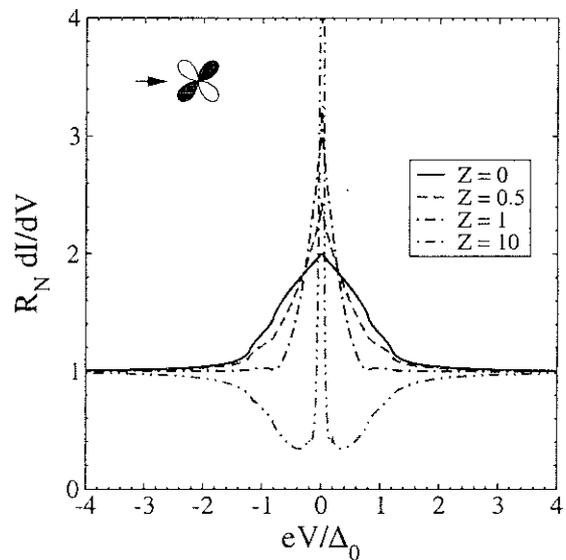
(a) La valeur de  $Z$  est fixée à 10; l'amplitude de la composante  $s$  varie



(b) La valeur de  $Z$  est fixée à 10; l'amplitude de la composante  $s$  varie



(c) L'amplitude de la composante  $s$  est fixée à 0.2,  $Z$  varie.



(d) La composante  $s$  est fixée à 0.2,  $Z$  varie.

FIG. 2.8 – Spectres pour un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2} + s$ . La flèche indique la direction dans laquelle le courant est injecté.

Dans toutes les courbes, la tension est mesurée dans les mêmes unités que l'amplitude du gap  $d$ . On note les anomalies provoquées par la composante  $s$  visibles dans la limite transparente au niveau du gap  $d$ .

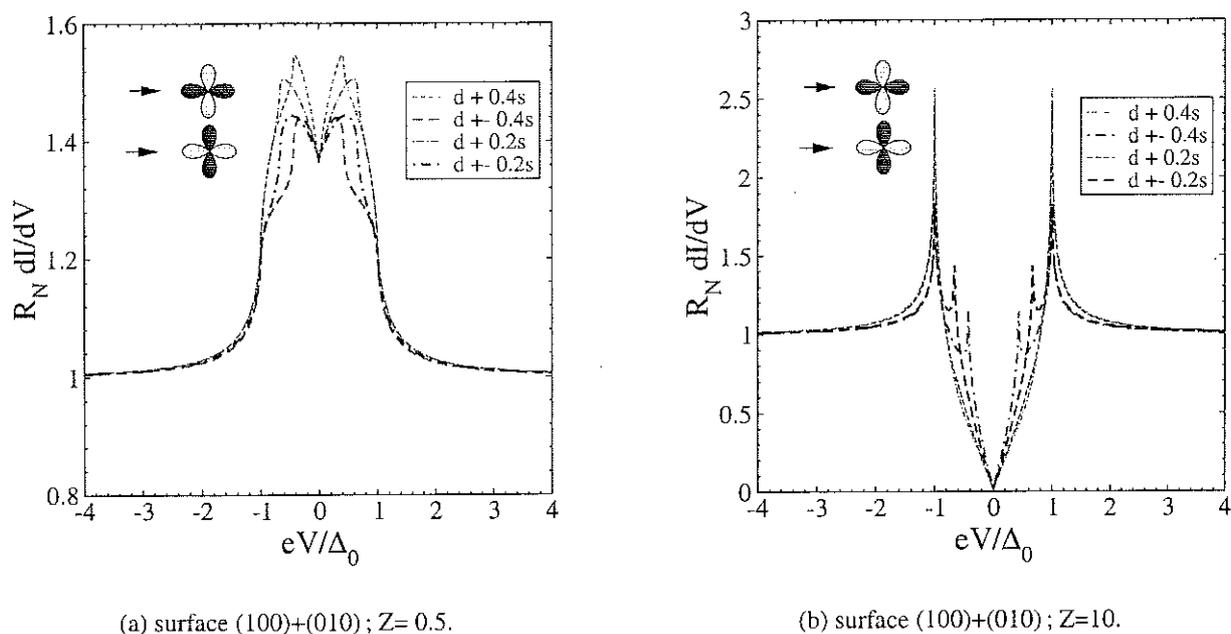


FIG. 2.9 – Courbes montrant l'influence des macles sur une surface orientée suivant les axes cristallographiques primaires (100) et (010) (traits gras).

L'influence des macles n'a pas d'importance pour une surface (110) car on passe d'une orientation à l'autre en renversant le signe du temps et le signe global du paramètre d'ordre : cela n'a pas d'effet tant que le champ magnétique externe est nul. Les mêmes arguments montrent que le fait de considérer un paramètre d'ordre gyroscopique ou non n'a pas d'importance pour ces courbes.

petite composante  $s$  de l'ordre de 20 % de l'amplitude du gap  $d$ , sa présence est plus visible si la transparence de l'interface est élevée, ce que montrent les courbes c) et d). Alors que la distinction entre les courbes  $Z = 10, s = 0$  et  $Z = 10, s = 0.2$  peut être faite uniquement en superposant les résultats des calculs sur un même graphe, les courbes calculées pour une interface transparente ( $Z < 1$ ) montrent une anomalie au niveau du gap qui peut-être détectée expérimentalement.

On peut aussi, grâce au modèle BTK, essayer de prédire quelle va être l'influence d'une surface maclée sur les spectres tunnels. Cela a son importance car toutes les expériences réalisées pendant cette thèse ont utilisé des monocristaux maclés. Bien que la présence d'une petite composante  $s$  n'ait pas d'effet extraordinaire lorsqu'une seule orientation est considérée, il en est autrement lorsque les deux directions (100) et (010) sont combinées.

En effet, une jonction planaire sur un cristal maclé comporte au moins 2 orientations cristallographiques différentes désorientées de  $90^\circ$ . Il faut alors considérer chaque orientation comme un canal de conduction indépendant et la conductance totale résulte de la mise en parallèle de ces deux canaux. Pour plus de simplicité, et parce que je ne suis intéressé ici que par un comportement qualitatif, je considère que les deux orientations présentes sur la jonction ont le même poids, c'est à dire la même surface et qu'elles peuvent être considérées comme deux canaux de conduction en parallèles. Les courbes pour des surfaces orientées (100) et (010) sont présentées sur la figure 2.9 dans les limites transparente et opaque. On voit donc que, lorsque les orientations sont mélangées, les allures

des courbes diffèrent fortement du cas sans maclé. Des structures additionnelles apparaissent en dessous du gap et peuvent identifier la présence ou non de la composante  $s$  additionnelle. Cependant il paraît difficile de déterminer les amplitudes relatives des différents paramètres d'ordre avec une seule courbe. Expérimentalement il est plus que probable que :

- plusieurs orientations soient mélangées et non pas uniquement 2, notamment à cause de la rugosité de la surface;
- l'importance relative de chaque orientation ne soit pas bien connue;
- les propriétés de la jonction ne soient pas uniformes sur toute sa surface.

Cela signifie qu'il faudrait pouvoir calculer un spectre en incorporant une dispersion d'angle, une dispersion de barrière d'interface et une dispersion d'amplitude de gap pour pouvoir comparer les spectres calculés avec des mesures expérimentales. Toutefois ce modèle est fort utile pour tester des hypothèses et pour développer une intuition vis à vis des courbes expérimentales à attendre. Par exemple, nous avons décrit ici quels pourraient être les effets d'une composante  $s$  additionnelle au paramètre d'ordre  $d$  principal. Nous avons vu que ces effets sont plus visibles si l'interface est transparente et si elle est maclée. Il faut donc réussir à créer des barrières les plus transparentes possibles pour avoir une chance d'estimer l'effet de l'orthorombicité sur le paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$ .

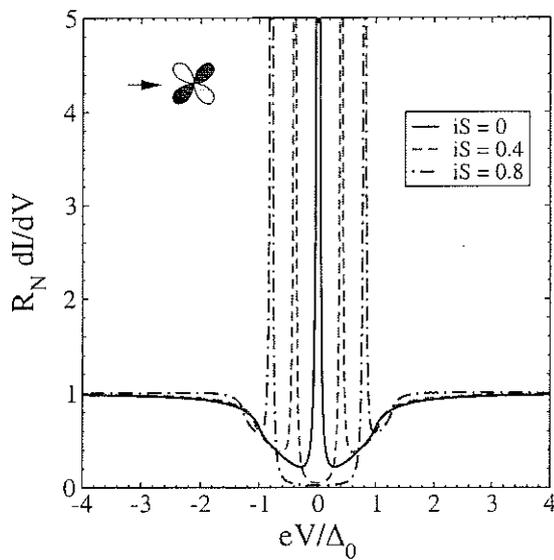
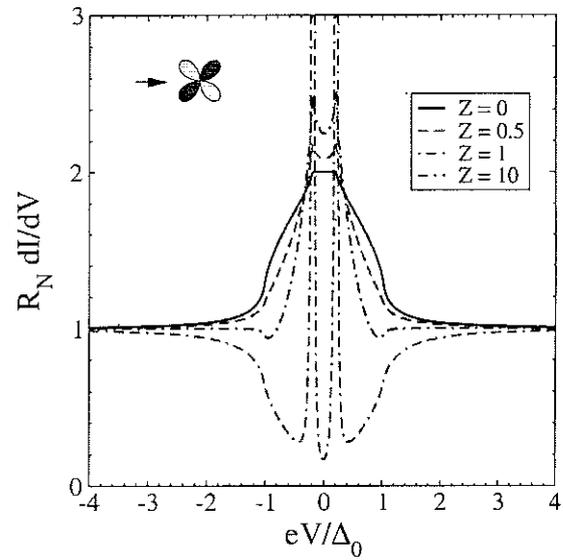
### Symétrie $d_{x^2-y^2} + is$ :

Voir la figure 2.10. Pour clore cette partie je présente ci-dessous, un cas de plus en plus envisagé pour YBCO.

Au paragraphe précédent, j'ai considéré la combinaison  $d + s$ . Il était sous entendu que les paramètres d'ordre  $d$  et  $s$  avaient la même origine, c'est à dire qu'une seule interaction était responsable de cet appariement. Je considère dans cette partie deux paramètres d'ordre  $s$  et  $d_{x^2-y^2}$  provenant chacun d'interactions différentes. L'apparition des ordres  $s$  et  $d$  se fait à des températures critiques  $T_{cs}$  et  $T_{cd}$  a priori différentes<sup>4</sup>. La coexistence des deux ordres supraconducteur de symétries différentes dans le volume du matériau n'est pas impossible, mais elle est restreinte à un domaine de température déterminé par les valeurs relatives de  $T_{cd}$  et  $T_{cs}$ . Ce domaine est bien plus réduit que l'ensemble des températures telles que  $T < \min(T_{cd}, T_{cs})$  [10] car les deux interactions ne coopèrent pas nécessairement. De plus une telle coexistence, si elle existe, implique qu'il y ait deux transitions du second ordre correspondants aux deux températures critiques. Or, jusqu'à maintenant, une seule transition a été observée. Cela permet, en principe, d'affirmer que deux paramètres d'ordre  $d$  et  $s$  ayant différentes origines ne coexistent pas dans YBCO massif.

A proximité d'une surface l'ordre supraconducteur est atténué en raison d'impuretés plus concentrées ou en raison des conditions aux limites [11] qui imposent généralement une diminution du paramètre d'ordre sur quelques longueurs de cohérence. Dans le cas d'une surface orientée (100)

4. Les températures critiques sont définies ici comme la température  $T_{cd}$  en dessous de laquelle l'ordre  $d$  apparaîtrait s'il n'y avait pas l'ordre  $s$  et la température  $T_{cs}$  en dessous de laquelle l'ordre  $s$  apparaîtrait s'il n'y avait pas l'ordre  $d$ .

(a) La composante  $s$  varie ;  $Z=10$ .(b)  $Z$  varie, la composante  $s$  est fixée à 0.2.FIG. 2.10 – Spectres de conductance pour un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2} + is$ .

a) séparation du pic central due à la composante  $is$  lorsque l'interface est opaque, la séparation augmente avec l'amplitude relative de  $s$ .

b) l'amplitude de la composante  $is$  est fixée (20% de  $d$ ) et la transparence de l'interface varie. Le fait d'avoir un gap sans noeud induit des réflexions d'Andreev totales (c'est à dire pour toutes les particules :  $R_N dI/dV = 2$ ) pour des énergies inférieures à  $\Delta_{\min} > 0$  contrairement au cas  $d_{x^2-y^2}$  pur.

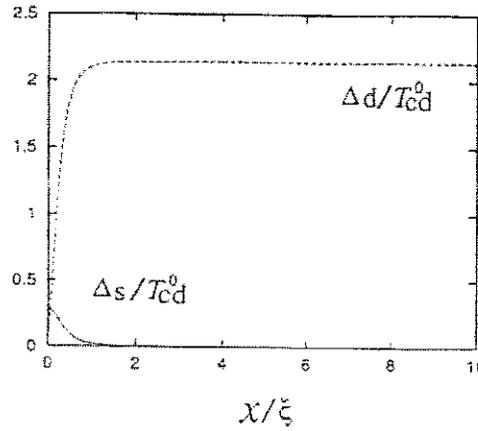


FIG. 2.11 – Coexistence de deux composantes au paramètre d'ordre à proximité d'une surface orientée (110). Le calcul a été effectué pour  $T > T_{cs}$  : la composante  $s$  peut être présente même au dessus de sa température critique intrinsèque.

le paramètre d'ordre sera atténué mais ne s'annulera pas nécessairement et le problème de la coexistence des deux ordres de symétries différentes est identique à celui du volume. En revanche, à proximité d'une surface orientée suivant la direction (110) l'amplitude du paramètre d'ordre  $d$  s'annule nécessairement [93]. Cela s'explique qualitativement par le fait que pour toute quasi-particule réfléchié spéculairement à l'interface, le paramètre d'ordre change de signe le long de la trajectoire semi-classique. Comme le paramètre d'ordre ne peut pas être discontinu, il s'annule donc à l'interface. On peut donc penser que le paramètre d'ordre mineur pourra s'exprimer pleinement à proximité d'une surface (110) puisque le paramètre d'ordre dominant s'annule. Les calculs effectués par [93, 94, 95] montrent que c'est le cas, mais qu'en plus le paramètre d'ordre  $s$  est en fait amplifié par la diminution du paramètre d'ordre  $d$ . Il peut donc subsister, à proximité d'une surface (110), un paramètre d'ordre  $s$  même si  $T > T_{cs}$  comme l'indique la figure 2.11.

Les équations de Ginzburg-Landau indiquent que la phase relative des deux paramètres d'ordre doit être 0 ou  $\pi/2$  pour minimiser l'énergie du système [93, 94]. Les solutions numériques montrent qu'un déphasage de  $\pi/2$  entre les deux paramètres d'ordre, s'ils coexistent en surface ou dans la masse, est stable ouvrant ainsi un gap toujours strictement positif :  $|\Delta_0 \cos(2\theta) + i\alpha S_0| \geq \Delta_{\min} > 0$ . Le fait d'avoir un tel déphasage brise la symétrie de renversement du temps. Cette brisure de symétrie est l'une des observations expérimentales les plus récentes réalisées sur les supraconducteurs à haute température critique [96, 97]. Son observation suivant les surfaces (110) et pour des températures inférieures à 10K reste encore à confirmer [98]. Il est donc très intéressant de regarder quel est l'effet d'une composante  $is$  sur les spectres tunnels.

La figure 2.10 représente les courbes calculées avec le modèle de BTK pour une surface (110). L'effet majeur de la composante  $is$  est de séparer le pic central en deux pics. Plus l'amplitude de la composante imaginaire est importante, plus la séparation augmente (fig. 2.10a)). L'ajout d'une composante  $is$  au paramètre d'ordre  $d$  brise la symétrie électron-trou et de ce fait lève la dégénérescence de l'état lié d'Andreev. Nous verrons une interprétation qualitative de cet effet dans la partie 2.3.1.

Comme le gap n'a plus de noeud, on s'aperçoit que la conductance d'une interface totalement transparente sous le gap retrouve la valeur 2 dès que l'énergie devient inférieure à  $\Delta_{\min}$  (fig. 2.10b)). Lorsque  $Z$  augmente, l'ajout d'une composante  $is$  va séparer le pic central. Ces caractéristiques sont observables si la résolution expérimentale est suffisante ce qui implique de travailler à très basse température. La physique qui régit le pic central en terme de largeur, d'amplitude et de l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température ou du champ magnétique reste à découvrir.

### Conclusion:

Dans cette partie j'ai analysé les différentes combinaisons possibles de paramètres d'ordre autorisés pour YBCO. Grâce à un modèle simple qui n'est pas auto-cohérent, j'en ai déduit les courbes expérimentales à attendre lors d'une mesure de conductance tunnel.

L'effet principal d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  est d'induire un pic dans la densité d'états au niveau de Fermi dans la direction (110). Ce pic est observable expérimentalement dans la limite d'une interface opaque, et il peut être séparé dans le cas d'une brisure de symétrie par renversement du temps.

Les effets d'une composante  $s$  rajoutée au paramètre  $d_{x^2-y^2}$  sont plus visibles pour des barrières transparentes. Cela amène à penser qu'il faut être également capable de réaliser des interfaces transparentes ou opaques, avec des barrières tunnels contrôlées pour étudier extensivement le paramètre d'ordre d'un supraconducteur à haute température et en particulier de YBCO. C'est l'approche que nous avons choisie et qui sera détaillée dans les prochains chapitres.

Je détaille maintenant l'étude de l'anomalie à énergie nulle, et j'insiste sur les problèmes qui peuvent limiter l'interprétation des mesures.

## 2.3 Effets additionnels dans les SHTC

### 2.3.1 Analyse de l'anomalie à polarisation nulle.

#### Origine :

En 1992, Lesueur *et al.* [91] observent sur des jonctions tunnel YBCO/Pb une anomalie à énergie nulle qui dépend de l'orientation de la surface du SHTC. L'anomalie est présente pour des jonctions tunnels perpendiculaires au plan basal. Les comportements en température et sous champ magnétique sont analysés grâce à une théorie basée sur la présence d'impuretés magnétiques diluées et proches de la barrière [92, 93]. Bien qu'à l'époque rien ne pouvait exclure une telle interprétation, elle nécessitait des impuretés magnétiques avec de très grands facteurs de Landé pouvant varier en fonction du champ magnétique extérieur.

En 1994, Hu [94], montre en utilisant le formalisme de Bogoliubov–de Gennes, qu'un paramètre d'ordre du type  $d_{x^2-y^2}$  implique l'existence d'états confinés en surface et au niveau de Fermi, ce qui se traduit par un pic dans la densité d'états observée par effet tunnel. D'après Hu, ces états à

énergie nulle existent pour les surfaces orientées (110) et sont intimement liés au changement de signe du paramètre d'ordre. Tanaka *et al.* ont ensuite généralisé le traitement de Hu et ont calculé les densités d'états en fonction de l'orientation et de la transparence de l'interface. Depuis, de nombreux groupes ont observé ces états mais je pense que les expériences de Alff ont définitivement levé l'incertitude quant à l'interprétation du pic à énergie nulle. Les mesures de Alff [2] sur différents cristaux de supraconducteurs à haute température ont montré que seuls les cristaux supposés avoir une symétrie du paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  (YBCO, BSCCO, LSCO) possédaient une anomalie à énergie nulle, contrairement au supraconducteur à haute température NCCO dont on pense que le paramètre d'ordre est plutôt  $s$ . Grâce à des expériences faites avec un STM, Alff [4] a montré que l'anomalie à énergie nulle est spatialement continue, ce qui élimine une interprétation du type Applebaum et Anderson [5, 6] s'appuyant sur des impuretés magnétiques diluées. Une interprétation intuitive de ces états liés a été donnée par [7] et est brièvement développée dans le paragraphe suivant.

### États liés dans un pseudo puits quantique :

Pour comprendre d'où viennent les états liés prédits par Hu, on considère une structure  $S_1$ -N- $S_2$  unidimensionnelle. Les deux supraconducteurs  $S_1$  et  $S_2$  ont chacun une longueur de cohérence infinie et un gap  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ . Les quasi-particules du métal ayant une énergie inférieure à  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$  sont confinées dans la région normale car elles subissent des réflexions d'Andreev répétées à l'interface, se transformant d'électron en trou puis de trou en électron comme le montre la figure 2.12. Les gaps des deux supraconducteurs forment un pseudo puits quantique. On note qu'il y a deux types de trajectoires possibles, images l'une de l'autre par renversement du temps. Les trajectoires étant fermées, elles sont sujettes à des conditions de quantification et forment des états liés. Les conditions de quantification sont calculées dans [7-9]. La figure 2.13 représente les niveaux d'énergie en fonction de la différence de phase  $\phi_1 - \phi_2$  entre les deux supraconducteurs. Ce qui est important c'est que l'énergie de l'état lié dépend uniquement de la différence de phase  $\phi_1 - \phi_2$  entre les deux supraconducteurs si l'épaisseur de métal normal  $d_N$  est fixée. Les états liés existent indépendamment de l'épaisseur du métal normal et de la forme spécifique du potentiel de paire.

A ce niveau, il est fondamental de noter sur la fig. 2.13, que si la différence de phase  $\phi_1 - \phi_2 = \pi$  alors les positions des états liés pour les deux trajectoires coïncident et se situent au niveau de Fermi du métal normal.

### Etats de surface dans les supraconducteurs $d_{x^2-y^2}$ :

Dans ce paragraphe je présente le lien entre les états liés d'un pseudo puits quantique et les états liés en surface d'un supraconducteur  $d_{x^2-y^2}$ . Je suppose pour cela que toutes les trajectoires sont dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Considérons une surface dont la normale fait un angle  $\alpha$  avec l'axe (100). Lorsque les quasiparticules du supraconducteur se propagent dans la masse, elles « voient » un gap constant. En revanche

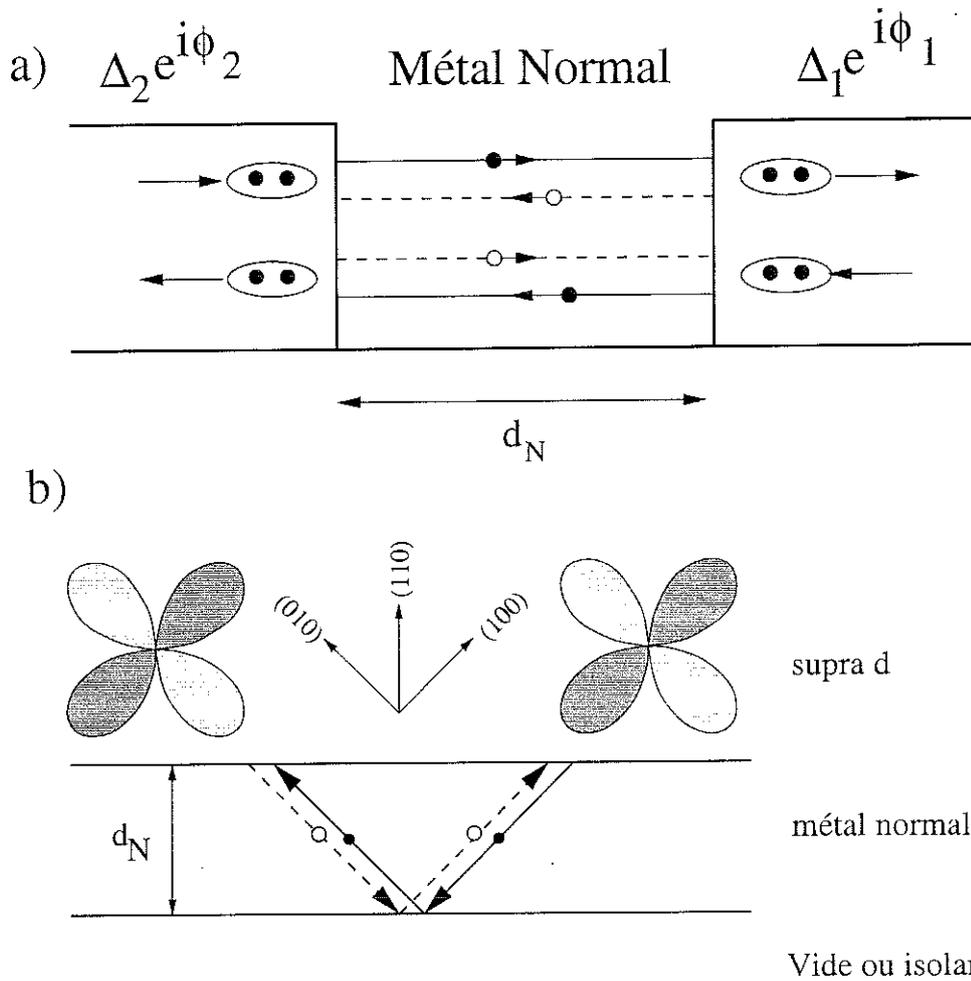


FIG. 2.12 – a) Trajectoires des quasiparticules confinées par réflexion d'Andreev dans une structure  $S_1$ -N- $S_2$  formant un pseudo puits quantique.  
 b) Problème analogue à la surface (110) d'un supra  $d_{x^2-y^2}$ . L'épaisseur de la couche métallique n'a pas d'influence sur le résultat physique : on peut donc sans souci faire tendre  $d_N$  vers 0.

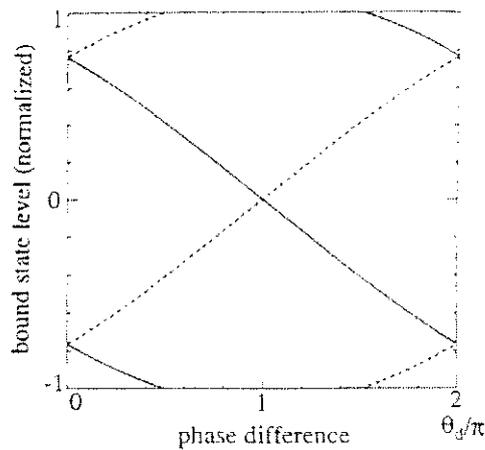


FIG. 2.13 – Energie des états liés dans un pseudo puits quantique en fonction de la différence de phase entre les deux supraconducteurs. L'origine de l'énergie est le niveau de Fermi du métal normal. Courbe tirée de [102].

lorsqu'elles subissent une réflexion spéculaire à la surface, leur vecteur d'onde change. Les excitations vont alors se propager dans une direction où le gap est différent. Si la trajectoire est dépliée (cf fig. 2.12b)), on retrouve alors la géométrie vue au paragraphe précédent. Pour certaines trajectoires le signe du gap sera différent et le changement de signe peut être associé à une différence de phase de  $\pi$ . Il en résulte des états liés en surface. Le poids spectral de ces états liés dépend bien sûr de l'angle  $\alpha$  et il est maximum pour  $\alpha = 45^\circ$  puisque dans ce cas toutes les trajectoires comportent un changement de signe du gap. A l'opposé, pour une surface orientée suivant la direction (100) c'est à dire avec  $\alpha = 0$ , aucun état lié n'est attendu puisqu'aucune trajectoire ne satisfait la condition  $\text{sign}(\Delta_i) = -\text{sign}(\Delta_r)$ , où  $\Delta_i$  et  $\Delta_r$  sont les gaps vus par la quasiparticule lorsqu'elle est incidente puis réfléchi. Ces états liés en surface se traduisent par un pic dans la densité d'états, pic qui a été mesuré par Lesueur *et al* [94].

Notons qu'en l'absence de champ magnétique ou de composante imaginaire du paramètre d'ordre, il n'y a pas de brisure de symétrie par renversement du temps et les deux types de trajectoires sont dégénérées. En revanche, l'apparition d'une composante *is* au paramètre d'ordre va induire un déphasage légèrement différent de  $\pi$  entre  $\Delta_i$  et  $\Delta_r$ . D'après la courbe de la figure 2.13, cela implique que chaque trajectoire va former un état lié au dessus et au dessous du niveau de Fermi. La dégénérescence est donc levée et le pic dans la densité d'états se sépare en deux. Ce phénomène a été observé par deux groupes [95, 96] et interprété de la sorte.

Cependant d'autres chercheurs soulignent qu'une telle levée de dégénérescence peut être due à d'autres phénomènes comme des instabilités de spins [97] dans un régime sous dopé par exemple ou directement induite par les états liés d'Andreev eux-mêmes [98]. On remarque que l'effet des impuretés sur les supraconducteurs à haute température critique n'est pas clairement établie [155, 49] et pourrait avoir une très grande importance sur l'observation de structures dans les spectres de conductance [100] notaou aux effets des impur, ment en créant des états liés à énergie finie. Aucune conclusion sur ce sujet est donc possible pour l'instant et d'autres mesures doivent être faites.

### Effet de la rugosité de surface :

Nous avons considéré jusqu'alors des surfaces idéales. Cela signifie, entre autres, que leurs caractéristiques sont identiques à celles du cristal massif quant à la composition chimique et au dopage en oxygène. Une autre implication importante est que la surface est considérée atomiquement plane. Il est clair que ces deux suppositions ne sont pas vérifiées expérimentalement.

En effet, la plupart des expériences sont faites avec des couches minces sur lesquelles une contre électrode métallique (or ou argent) ou supraconductrice (plomb) est déposée. La barrière tunnel est supposée être naturellement présente ou découler d'une oxydation partielle des électrodes en utilisant les atomes d'oxygène mobiles dans les plans  $\text{CuO}_2$  du supraconducteur. Bien que les barrières créées de la sorte soient généralement de bonne qualité, c'est à dire avec un court circuit négligeable, elles ne sont pas bien caractérisées et la surface juste dessous la barrière est désoxygénée.

La rugosité de la surface est d'une importance cruciale pour l'applicabilité des théories. Une

surface peut être considérée plane si les aspérités sont plus petites que la longueur d'onde des particules incidentes. Or pour YBCO dopé optimum, la longueur d'onde de Fermi est de l'ordre de  $\lambda_F \approx 10 \text{ \AA}$ , ce qui impose une rugosité de surface bien inférieure à  $10 \text{ \AA}$ , difficile à obtenir sur les grandes surfaces nécessaires à l'élaboration de jonctions planaires.

En analysant les résultats publiés, on s'aperçoit que le pic à énergie nulle prédit par Hu [70] pour une surface orientée suivant (110), est en fait observé pour des orientations (103) et même (001). Une explication naturelle pourrait provenir des calculs réalisés par Fogelström et al. [50] qui montrent qu'une surface pour laquelle la rugosité est produite par des facettes induit des états liés d'Andreev dont le poids spectral est quasi-identique dans les directions (100) et (110). D'autres calculs théoriques [123] indiquent que les diffusions des quasi-particules sur les impuretés à proximité de la surface ont le même effet et créent des états liés d'Andreev. J'ai résumé dans le tableau 2.4 ces principaux résultats. Toutes ces mesures ont été faites dans un régime tunnel où la barrière est faiblement transparente.

Toutefois, un point important soulevé par M.B. Walker [145] est que, malgré de grosses différences dans l'amplitude du pic, la largeur expérimentale mesurée varie relativement peu. Or, dans la limite tunnel, on s'attend à avoir la largeur et l'amplitude de l'état lié dépendre d'un temps de relaxation dû, par exemple, à la diffusion sur des impuretés. Cependant la surface étant rugueuse, la diffusion des quasiparticules sur celle-ci n'est pas spéculaire mais plutôt diffuse, explorant ainsi la totalité de la surface de Fermi. Cela explique peut-être le peu d'anisotropie mesurée entre les surfaces (100) et (110) mais pas une largeur constante du pic.

Pour résoudre ce problème Walker propose que : « *Seules les particules à incidence rasante peuvent former un état lié en surface parce que seules ces particules diffusent spéculairement. Ces particules à incidence rasante ont un temps de vie limité par un processus dépendant de leur impulsion, donnant ainsi une explication naturelle à l'observation d'une largeur universelle de l'état lié* ». Toujours d'après Walker la largeur est fixée par l'amplitude du gap, alors que la hauteur est fixée elle, par le taux de diffusion sur des impuretés. Les expériences de Aprili [11] dans lesquelles le nombre de défauts est varié de manière contrôlée, ainsi que celles de Alff [4], où tout en restant dans la limite tunnel, la barrière est changée, vont dans le même sens que les calculs de [145].

Pour conclure, il apparaît que la rugosité de la surface est un paramètre limitant la qualité des informations accessibles par spectroscopie tunnel puisque toutes les directions cristallographiques sont mélangées. De même, la limitation des transparences de barrière accessibles, principalement due aux techniques de fabrication disponibles, empêche de tester extensivement l'influence des différents processus de diffusion.

### 2.3.2 Nature de la barrière de potentiel, structure de bande, zone de déplétion

Dans la partie précédente, j'ai insisté sur le fait que la spectroscopie tunnel permet, en examinant les positions des anomalies dans les caractéristiques  $dI/dV(V)$  de jonctions S-I-N, d'accéder à l'amplitude du paramètre d'ordre. Néanmoins, le mélange des directions cristallographiques dû

Référence	largeur (mV)	$\Delta G$	$G(0\text{mV})$	$\frac{\Delta G}{G}$	$R_{\square}\Omega\text{-cm}^2$	échantillon
[10]	5.5	0.31 (S)	0.78 (S)	40%	$6 \times 10^{-3}$	YBCO(103)/Pb
[11]	5.3	0.56 (mS)	1 (mS)	56%	1.5	YBCO(100)/Pb
[1]	6	8.47 (nS)	18.55 (nS)	46%	XX	YBCO(110)/STM
[2]	9.2	8.1 (nS)	5 (nS)	162%	XX	YBCO(110)/STM
[12]	5.5	0.2 (U.A.)	0.93 (U.A.)	21%	$20 \times 10^{-3}$	YBCO(103)/Pb
	6	0.078	0.97	8%	0.2	idem, $10^{15} \text{ He}^+ / \text{cm}^2$ à 1MeV
	5.9	0.052	0.94	6%	0.3	idem, $1.8 \times 10^{15} \text{ He}^+ / \text{cm}^2$ à 1MeV
[13]	5.2	0.35(U.A.)	0.83	42%	$20 \times 10^{-3}$	YBCO(110)/Pb
[14]	4.7	0.18 (mS)	0.34 (mS)	53%	$\approx 1$	YBCO(110)/Pb
[15]	5.0	0.44(S)	1.54 (S)	29 %	$70 \times 10^{-9}$	YBCO(001)/Ag ; in-situ
	5.0	0.19 (mS)	1.94 (mS)	10%	$0.3 \times 10^{-3}$	YBCO(001)/Ag ; décapage ionique
ce travail	6.9	6.2 (mS)	16.5 (mS)	38%	$0.3 \times 10^{-3}$	YBCO34(110)/Au ; polissage monocristal
	6.75	0.28 (S)	0.81 (S)	34%	$16 \times 10^{-6}$	YBCO33b(100)/Au; polissage monocristal

TAB. 2.4 – Largeurs et amplitudes des anomalies à énergie nulle mesurées sur des jonctions tunnel S/YBCO ou N/YBCO.

à la rugosité de l'interface ne permet pas d'observer d'anisotropie significative. Ces anomalies sont basées uniquement sur la nature du condensat supraconducteur et donc visibles à des énergies de l'ordre de grandeur du gap soit autour de 20 meV. Cependant, la caractéristique courant-tension d'une jonction tunnel dépend aussi de paramètres tels que la nature de la barrière de potentiel ou la structure de bande. L'influence de ces paramètres a été extensivement étudiée car ils s'appliquent à tous les types de jonction tunnel [148] et je ne rappellerai que brièvement les principaux résultats en commençant par l'influence de la barrière de potentiel sur le fond continu d'un spectre de conductance tunnel.

### Modèle BDR, barrière tunnel asymétrique :

Jusqu'alors, les interfaces considérées étaient idéales. Dans le modèle de BTK, la barrière de potentiel a été réduite à sa plus simple expression afin de permettre des calculs analytiques et, dans l'approche de WKB, le coefficient de transmission est supposé indépendant de l'énergie et de la tension appliquée. Or, la barrière de potentiel à l'interface n'étant en général pas contrôlée, il n'y a aucune raison pour qu'elle ait une forme carrée ou qu'elle possède des symétries particulières. De plus, si la barrière a une hauteur finie, le fait d'appliquer une tension va nécessairement changer la forme de la barrière et donc changer le coefficient de transmission. Le fond continu de la conductance tunnel va refléter ce changement de coefficient de transmission.

Brinkman, Dynes et Rowell (BDR) ont calculé en 1970 [25] l'influence d'une barrière de potentiel trapézoïdale sur un spectre de conductance tunnel. Ils sont restés dans le cadre d'une approximation semi-classique et d'une interface lisse. Leurs résultats indiquent qu'on doit s'attendre à mesurer un fond continu parabolique dont le minimum n'est pas à tension nulle si la barrière est asymétrique. La formule reliant le fond continu et les caractéristiques de la barrière est donnée par BDR :

$$\frac{G(V)}{G(0)} = 1 - \frac{A_0 \Delta \phi}{16 \bar{\phi}^2} (eV) + \frac{9}{128} \frac{A_0^2}{\bar{\phi}} (eV)^2$$

où

$$A_0 = \frac{4d\sqrt{2m_0}}{3\hbar}$$

$$\frac{G(0)}{S} = 3.16 \times 10^{10} \frac{\phi}{d} \exp(-1.025d\sqrt{\bar{\phi}})$$

et la position du minimum de conductance décalée de :

$$V_{\min} = \left( \frac{\Delta \phi}{d\sqrt{\bar{\phi}}} \right)$$

avec  $d$  l'épaisseur de la barrière,  $\Delta \phi$  l'asymétrie et  $\bar{\phi}$  la valeur moyenne de la barrière de potentiel.

Bien que les auteurs soulignent qu'une comparaison détaillée de leurs formules avec les expériences est impossible puisque l'épaisseur et la hauteur de la barrière ne sont pas déterminées de

manière indépendante, on peut généralement approcher le fond continu de la conductance par une parabole et estimer les paramètres de la barrière par :

$$G(V) = \frac{G(0)}{S}(1 + bV + cV^2)$$

$$\bar{\phi} = \frac{1}{\sqrt{c}} \left( 3.97 - 0.18 \ln \left( \frac{G(0)}{S} \sqrt{c} \right) \right)$$

$$d = 5.42 \sqrt{c\bar{\phi}}$$

$$\Delta\phi = 4.24 \bar{\phi} \frac{b}{\sqrt{c}}$$

les distances sont en Å, les tensions en V et les énergies en eV. Ces résultats sont très intéressants malgré la prudence avec laquelle il faut les utiliser. Ils permettent en effet de remonter aux paramètres de barrière, en se basant uniquement sur le fond continu de conductance mesurée au dessus du gap supraconducteur. A cause des faibles barrières très asymétriques généralement obtenues sur les SHTC, ces effets sont relativement importants.

### Structure de bande:

Nous venons de voir que la nature de la barrière de potentiel influence le fond continu de la conductance tunnel. Les modèles peuvent encore être affinés en incluant les effets dûs à la structure de bande du matériau. Ainsi, si des anomalies existent dans la densité d'états, elles peuvent être vues par spectroscopie tunnel. Une théorie complète de l'effet tunnel doit donc tenir compte de la structure de bande du matériau qui est loin d'être triviale dans les cuprates. Wei *et al.* [146] ont combiné un paramètre d'ordre de symétrie  $d_{x^2-y^2}$  avec une singularité de van Hove présente au niveau de Fermi. Le résultat intuitif attendu est que, à cause de la forte densité d'états induite par la singularité de van Hove, les pics de cohérence au niveau du gap ont un poids spectral plus important. C'est effectivement un des résultats de leurs calculs. Ils arrivent même à reproduire correctement les courbes de spectroscopie tunnel à balayage suivant l'axe  $\vec{c}$ , mesurées sur des composés au mercure ( $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ,  $n = 1,2,3$ ). On se réfèrera à leur article [146] pour plus de détails sur l'analyse.

### Zone de déplétion :

Il est bien établi que la surface des SHTC est hautement pathologique. Une des raisons est la forte dépendance qu'ont les propriétés des matériaux au dopage en oxygène. L'oxygène étant mobile, toute surface exposée va perdre tout ou partie de son oxygène et passer d'un état conducteur à un état isolant. Cette transition métal isolant est absolument impossible dans le cas d'un métal classique.

Par ailleurs, les SHTC sont caractérisés par une grande constante diélectrique et une petite densité de porteurs. La longueur d'écrantage de Thomas-Fermi est de l'ordre de  $\lambda_{TF} \sim 10$  Å. Elle est

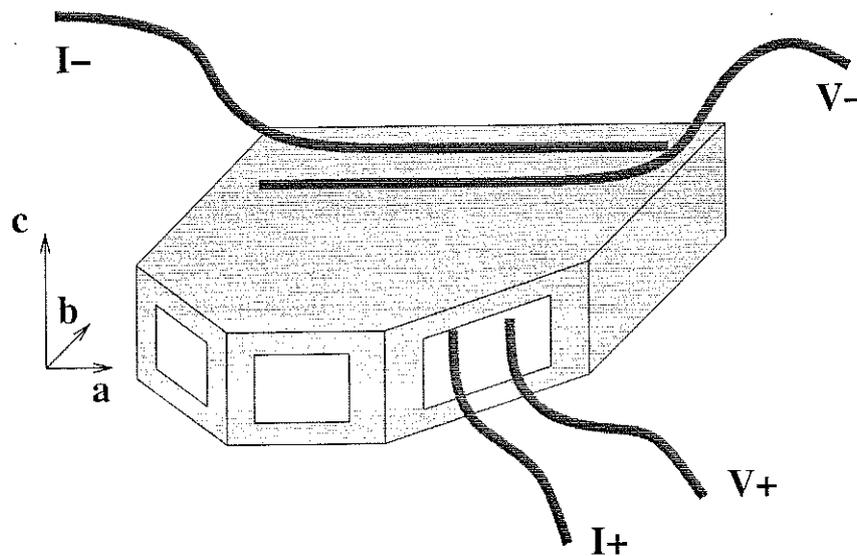


FIG. 2.14 – Représentation schématique de l'expérience proposée dans le cadre de la thèse. L'orientation cristallographique des jonctions peut être précisément contrôlée et les propriétés anisotropes de la supraconductivité peuvent être déterminées par la mesure des propriétés de transport à travers l'interface.

donc du même ordre de grandeur que la longueur de cohérence du supraconducteur. Il se peut donc que des états de surface ou des charges localisées, modifient suffisamment la structure des bandes pour influencer la supraconductivité. Mannhart et Hilgenkamp [98] ont estimé, par exemple, que ces effets peuvent engendrer, au niveau d'un joint de grain, une couche isolante dont l'épaisseur serait de l'ordre de 10 Å, modifiant les propriétés de la jonction.

## 2.4 Expérience proposée

Je pense avoir convaincu que l'interprétation des expériences de transport aux interfaces YBCO-N n'est pas aussi immédiate que dans le cas des supraconducteurs BCS. Les difficultés proviennent :

- Pour une part, des propriétés intrinsèques de la supraconductivité dans les SHTC : le spectre d'excitation est très anisotrope et comporte des noeuds. Les structures sont de ce fait arrondies.
- D'autre part, les propriétés encore mal contrôlées des matériaux provoquent aussi un arrondissement des structures intrinsèques à la supraconductivité.

Sur une même mesure, il est difficile de distinguer les effets intrinsèques à la supraconductivité de ceux extrinsèques, c'est à dire dus aux propriétés exotiques des cuprates.

C'est avec ces contraintes, que j'ai conduit mon travail de thèse dont l'objectif initial consistait à réaliser des jonctions planaires N-I-YBCO perpendiculaires aux plans  $\text{CuO}_2$  comme le représente la fig. 2.14. La couche d'isolant devait être déposée artificiellement et ne devait pas être le fruit d'une oxydation de la couche de métal normal comme c'est le cas dans les expériences déjà réalisées.

La condition préalable est d'obtenir des surfaces ayant des propriétés identiques à la masse du matériau. Nous avons vu dans ce chapitre que cela doit être modéré par le fait que les propriétés non conventionnelles de la supraconductivité induisent nécessairement des propriétés non conventionnelles de la surface (états liés,  $d + is$ , ...).

Cependant, si le couplage entre l'électrode supraconductrice et l'électrode normale est maximum, c'est à dire, si l'on obtient un couplage Andreev entre les deux électrodes sur une jonction planaire, alors on peut espérer obtenir des informations intrinsèques à la supraconductivité. C'est devenu l'objectif de ce travail de thèse.

## Conclusion

J'ai introduit dans cette partie les bases de l'effet tunnel, tel qu'il est utilisé en physique du solide. Nous avons vu que suivant les conditions, la mesure de la conductance tunnel est reliée à la densité d'états des excitations du matériau. L'effet tunnel est un outil qui a une formidable résolution en énergie uniquement limitée par la température. La spectroscopie tunnel (limite peu transparente) et la spectroscopie Andreev (limite transparente) ont été très efficaces dans l'étude et la compréhension du phénomène de la supraconductivité BCS. Dans le cas des supraconducteurs à haute température, leur utilisation est beaucoup moins facile car la physique de l'interface est bien plus complexe que dans les supraconducteurs classiques.

J'ai insisté sur le modèle BTK originellement développé pour les supras BCS puis adapté aux SHTC par Tanaka *et al.* L'apparition d'états liés à énergie nulle, appelés états liés d'Andreev est bien prédite par la théorie BTK, qui n'explique cependant pas les propriétés physiques de ces états (largeur, amplitude, décalage vers des énergies finie, asymétries ...). Les problèmes spécifiques aux SHTC montrent que les phénomènes sont compris qualitativement mais qu'un gros effort doit encore être fourni afin d'expliquer l'ensemble des mesures réalisées.

Cet effort doit être dirigé vers la qualité des échantillons et le contrôle des interfaces (rugosité, dopage en oxygène, fermiologie). J'ai montré par exemple, dans la partie 2.2.2 qu'un paramètre d'ordre à plusieurs composantes du type  $d + s$  aura un spectre différentiable d'un paramètre d'ordre  $d$  pur, uniquement dans la limite d'une interface transparente. Or peu de groupes cherchent à réaliser des interfaces transparentes, peut-être parce que c'est un défi technologique difficile à relever.

J'ai également montré que la barrière tunnel joue un rôle important. Il paraît donc logique de bien contrôler les caractéristiques des barrières. Pourtant la plupart des groupes utilisent des barrières naturelles peu caractérisées [1, 2].

Nous avons choisi une autre approche basée sur l'utilisation de monocristaux et de barrières artificielles. Je la développe dans le chapitre 3.

## Chapitre 3

# Elaboration des jonctions

### Introduction

La chapitre précédant a montré combien la complexité de l'interface N-YBCO rend difficile une interprétation directe des expériences de transport à travers celle-ci. La réalisation d'une interface idéale où, seules les propriétés intrinsèques de la supraconductivité apparaissent, est complexe. Cependant, il faut s'en approcher pour obtenir les résultats les plus propres possibles. Notre proposition consiste à optimiser les propriétés de la surface jusqu'à obtenir des caractéristiques proches de celles du matériau massif. Il sera ensuite envisageable d'élaborer des jonctions aux propriétés bien contrôlées.

Les moyens technologiques utilisés sont issus principalement des techniques de microfabrications développées au laboratoire. Des techniques de dépôts de couches minces ou épaisses ont été spécialement mises au point pour ce travail. Les procédés développés peuvent, ou doivent, être appliqués à d'autres matériaux se présentant sous forme de monocristaux.

Avant d'exposer le procédé d'élaboration des jonctions dans son ensemble, je décrirai brièvement les monocristaux d'YBCO utilisés. Enfin, j'expliquerai le fonctionnement d'une source à ions dédiée au polissage ionique.

Cette technique, explicitement développée pendant mon travail de thèse, est un point clef de l'approche que nous avons choisie.

### 3.1 Monocristaux d'YBCO

La supraconductivité à 30K dans l'oxyde de cuivre  $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$  a été découverte par Bednorz et Müller en 1986 [13]. Peu de temps après, un système à base d'oxyde de cuivre, d'yttrium et de baryum devenait supraconducteur aux alentours de 90K [19]. La phase responsable de la supraconductivité a été identifiée par Cava et al. [23] pour être  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO).

La synthèse de monocristaux d'YBCO de bonne qualité est un élément conditionnant les progrès

faits dans plusieurs disciplines comme par exemple :

- Les études de physique fondamentale : longueur de pénétration, chaleur spécifique, photoémission résolue angulairement...
- L'étude des propriétés très anisotropes de l'état normal et de l'état supraconducteur ( $\rho_{ab}$ ,  $\rho_c$ ;  $J_c^c$ ,  $J_c^{ab}$ ; ...). Celle-ci permet une meilleure compréhension de la physique associée à ces matériaux.
- L'étude des mécanismes et des sites de piégeage des vortex. Les réseaux de vortex sont des systèmes modèles pour l'étude des transitions de phases.
- La synthèse de matériaux texturés utilisables industriellement où les monocristaux servent de germes de très bonne qualité.

Le choix d'utiliser des monocristaux plutôt que des couches minces est motivé par plusieurs raisons.

La première est que la synthèse de couches minces est une affaire de spécialistes et constitue en soi un travail de thèse. Un des avantages des couches minces est qu'elles permettent une élaboration totalement *in-situ* des échantillons. Il n'est donc pas très intéressant de se procurer des couches à l'extérieur du laboratoire, puisque dans ce cas l'échantillon devra nécessairement être contaminé par l'atmosphère.

La deuxième raison est que l'anisotropie peut, en principe, être étudiée dans son ensemble, sous réserve de pouvoir cliver le cristal suivant toutes les directions cristallographiques. Au contraire, les couches minces nécessitent l'utilisation d'un substrat ayant des paramètres de maille identiques à ceux du matériau et les orientations disponibles sont actuellement les surfaces dont les normales sont les vecteurs (001), (103), (100) et (110).

Enfin le développement d'une procédure de réalisation de jonctions (YBCO–N) sur un monocristal est facilement transposable à d'autres matériaux ainsi qu'aux couches minces.

Il existe plusieurs techniques de croissance de monocristaux revues dans [13]. Une des plus répandues est la technique de croissance à partir d'un mélange stoechiométrique d'1Y, 2Ba, 3Cu et d'un flux de BaO et de CuO en excès. Le tout est chauffé dans un creuset choisi pour interagir aussi peu que possible avec le mélange liquide, évitant ainsi l'introduction d'impuretés. Les monocristaux poussent lorsque le mélange est refroidi. Déterminer les conditions de croissances offrant les monocristaux de meilleure qualité relève d'une recherche de spécialistes.

En raison de la structure du matériau, les cristaux bruts de croissance n'ont pas la teneur en oxygène optimale assurant une température critique maximale. Afin d'avoir les meilleures propriétés supraconductrices possibles, ils doivent subir un traitement thermique sous oxygène. Le taux d'oxygénation à l'équilibre de l'YBCO en fonction de la pression partielle d'oxygène suit une loi d'Arrhénius selon laquelle le taux d'oxygène à l'équilibre décroît lorsque la température augmente et la pression partielle d'oxygène diminue. La diffusivité de l'oxygène étant faible, un traitement thermique de plusieurs jours sous pression atmosphérique d'O<sub>2</sub> est nécessaire pour obtenir l'oxygénation optimale et homogène.

Pendant l'oxygénisation, les atomes d'oxygène diffusent et remplissent peu à peu les sites libres des chaînes CuO de l'axe  $\vec{b}$ . Au fur et à mesure de l'oxygénation, la structure du cristal passe de tétragonal à orthorhombique. La petite différence entre les paramètres de maille des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  introduit un maclage. Une macle est une paroi séparant deux domaines où les axes cristallographiques ont été interchangés :  $\vec{a} \rightarrow \vec{b}$  et  $\vec{b} \rightarrow \vec{a}$ .

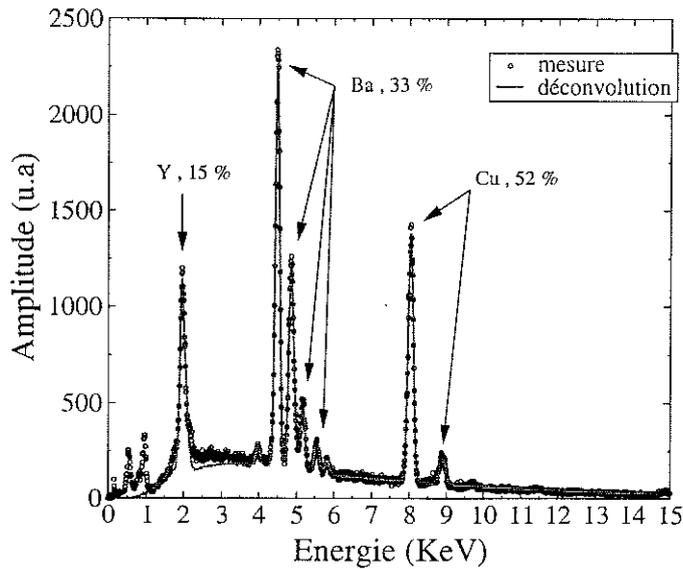
Nous avons vu au chap. 2 partie 2.2.2 que les macles peuvent avoir une influence sur le résultat des mesures de spectroscopie tunnel. Pour résoudre une anisotropie entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , il est indispensable de travailler sur des cristaux démaclés. La procédure de démaclage est simple mais destructive pour les échantillons car il faut pouvoir exercer, sous atmosphère d'oxygène et à des températures de l'ordre de 500°C, une pression uniaxiale de l'ordre de 25 MPa suivant l'axe  $\vec{a}$ . Le moindre désalignement entre les deux enclumes est fatal pour le cristal. Les cristaux de bonne qualité ayant des faces planes et parallèles peuvent survivre et le processus peut être suivi sous un microscope à lumière polarisée. Les mesures réalisées pour ce travail n'ont pas utilisé des cristaux démaclés.

Les cristaux utilisés pour ce travail proviennent de deux sources : M. Pissas de Démokritos (Grèce) et R. Gagnon de l'Université de McGill (Montréal, Canada). Ils sont oxygénés de manière à assurer une température de transition maximale et maclés. Les cristaux se présentent sous la forme de petits parallélépipèdes dont les dimensions typiques sont  $500 \times 400 \times 100 \mu\text{m}^3$ . La figure 3.1 représente un cristal d'YBCO observé de différentes façons. Chaque méthode apporte des informations complémentaires. La figure 3.1b) montre le détail de la tranche du cristal. L'état de surface brut après croissance est, dans ce cas, trop médiocre pour pouvoir réaliser une jonction satisfaisante telle qu'elle.

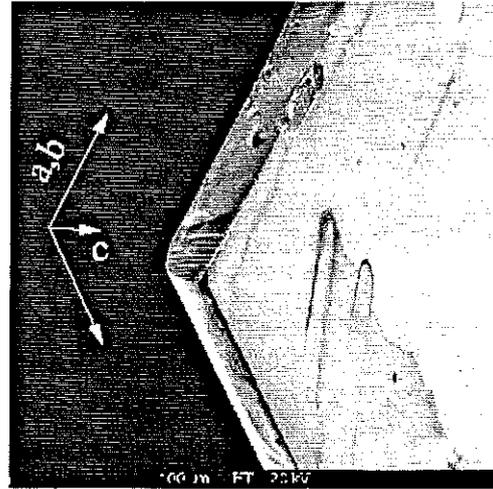
Le choix d'un cristal particulier pour la réalisation de jonctions sur sa tranche obéit à différents critères :

1. Les axes cristallins doivent être facilement déterminés afin de contrôler l'orientation finale de la surface. Le cristal doit avoir des angles droits et des faces parallèles sans défaut majeur de croissance.
2. La surface doit être brillante et sans aspérités ce qui assurera une injection du courant majoritairement suivant les plans CuO<sub>2</sub>.
3. Une épaisseur supérieure à 80  $\mu\text{m}$  est souvent associée à de fortes contraintes et inhomogénéités dans la masse du cristal. Au cours de la thèse, de nombreux cristaux épais se sont révélés impropres aux dépôts d'électrodes, voire impossibles à polir. Il sera en revanche très difficile de polir et de contacter des cristaux dont la tranche est inférieure à 30  $\mu\text{m}$ .

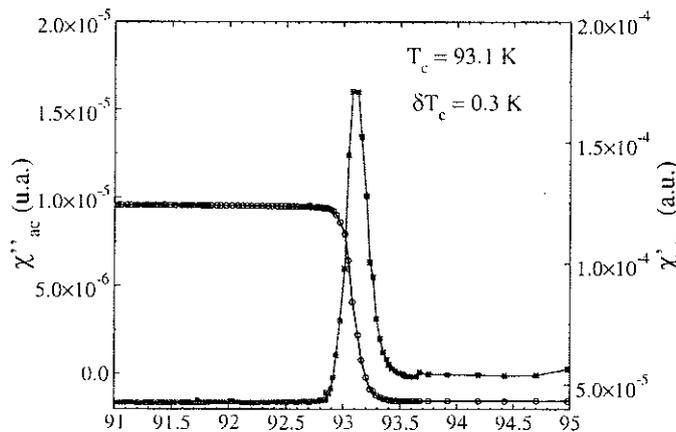
Une fois sélectionné, le cristal est nettoyé à l'acétone et à l'alcool dans un bain ultrasonore violent destiné à éliminer toute trace de matière organique et à déceler d'éventuelles fragilités structurelles. Environ 60 % des cristaux sélectionnés visuellement, résistent au traitement ultra sonore; les autres se brisent. Cela signifie que l'aspect extérieur ne suffit pas à déterminer la qualité massique du cristal.



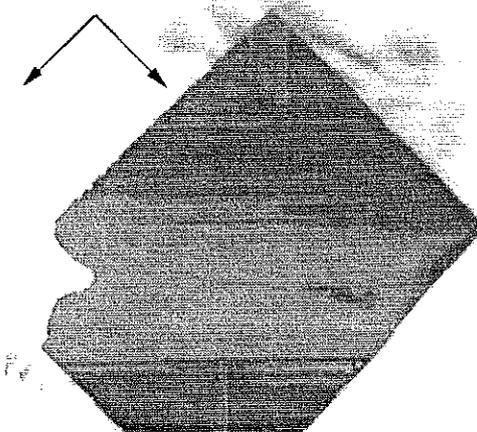
(a) Analyse au M.E.B.



(b) Photographie de la tranche du cristal au M.E.B.



(c) Mesure de la susceptibilité alternative du cristal



(d) Photographie en contraste interférentiel

FIG. 3.1 – Informations disponibles sur un cristal d'YBCO. a) Résultat d'une analyse effectuée avec un MEB. Seules les raies de l'Y, du Ba, du Cu, et de l'oxygène sont présentes. La déconvolution des raies donne une indication sur la stoechiométrie du cristal. b) « Tranche » du cristal observée au MEB. C'est sur cette tranche que les jonctions seront réalisées. Les axes cristallographiques sont indiqués. On remarque que l'état de la surface après croissance et nettoyage dans l'acétone n'est pas parfait. c) Transition supraconductrice mesurée par susceptibilité alternative. C'est la température critique qui détermine le dopage du cristal et la largeur de transition qui détermine son homogénéité. d) Observation du cristal avec un microscope à contraste interférentiel et des filtres polariseurs. Les macles sont visibles du fait de la biréfringence du matériau. La largeur du cristal est de l'ordre de 830  $\mu\text{m}$ . Les directions des axes propres du crystals sont indiquées par les flèches.

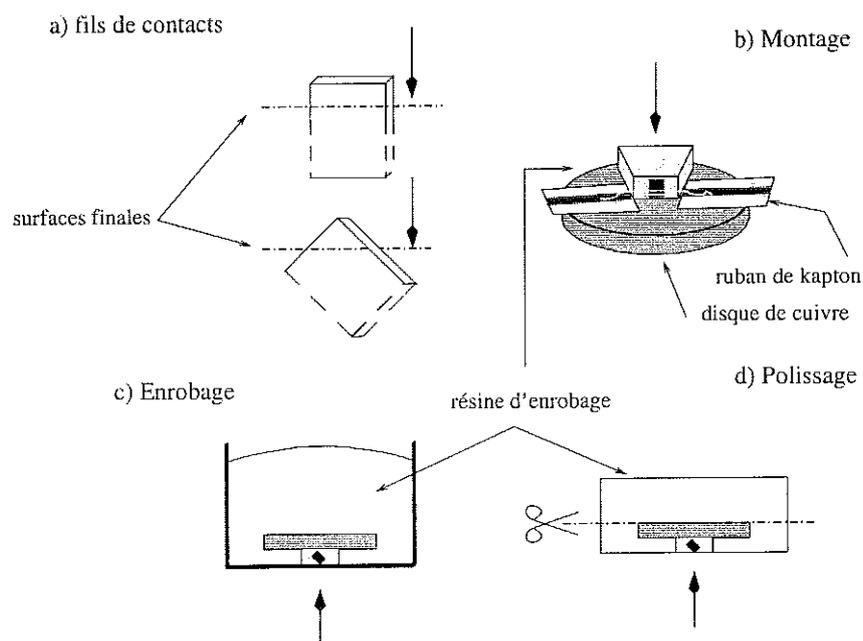


FIG. 3.2 – Schéma résumant la partie métallographique du procédé de préparation de jonctions planaires sur la tranche de monocristaux d'YBCO. Les flèches pleines indiquent la surface finale sur laquelle la jonction sera réalisée. Voir le texte pour les détails.

Le cristal est maintenant prêt à subir les différentes étapes menant à l'élaboration d'une jonction YBCO-N qui permettra d'étudier les paramètres fondamentaux de la supraconductivité. Ces différentes étapes sont détaillées dans la partie suivante.

## 3.2 Préparation de la surface

L'objectif de la thèse est la réalisation de jonctions tunnel pour lesquelles les propriétés du volume sont aussi bien conservées que possible en surface. Pour faire une bonne mesure de transport, il faut s'affranchir des résistances de contact afin d'obtenir un résultat intrinsèque au matériau. La première étape consiste donc à obtenir une surface idéale.

Les procédés développés dans le cadre de cette thèse peuvent, je pense, être adaptés à d'autres matériaux. Ils utilisent les techniques de microfabrication, de gravure sèche et de dépôts en couche mince utilisées dans d'autres domaines de la physique. Je les ai adaptées afin de réaliser des mesures de transport très fines sur des monocristaux.

### 3.2.1 Fils de contacts sur la face arrière

Les fils de contact à l'arrière du cristal servent à récupérer le courant injecté et à définir le potentiel de référence. A l'aide d'une binoculaire, les deux contacts sont disposés sur une des grandes faces du cristal avec deux fils d'or de  $\phi=30 \mu\text{m}$  collés à l'époxy d'argent. Afin d'offrir une bonne tenue mécanique à toute température et une résistance d'interface faible, l'époxy d'argent est dif-

fusée à 550°C pendant 1 heure (voir fig. 3.2a). Il est indispensable de bien contrôler l'atmosphère d'oxygène afin que le cristal ne se désoxygène pas. Un four propre refroidi à l'eau et circulation d'oxygène avec très peu d'inertie thermique a été spécialement conçu pour cela [29].

Les contacts doivent être bien distincts et la résistance mesurée avec un multimètre ne doit pas dépasser quelques ohms. Parcequ'ils sont diffus, les contacts face arrières n'ont pas d'orientation spécifique et donc ne joueront pas sur la dépendance angulaire des spectres. A ce stade, le cristal est monté sur le porte échantillon afin d'être poli. Cette étape est décrite dans le prochain paragraphe.

### 3.2.2 Montage et enrobage

En métallographie habituelle, les échantillons sont enrobés dans une résine puis polis avec des disques abrasifs de grains de plus en plus fins. Les échantillons sont généralement très gros, l'orientation n'a pas d'importance et aucun contact électrique ne doit être réalisé sur la surface polie. A l'opposé, les cristaux à ma disposition ont une épaisseur maximale de 80  $\mu\text{m}$  ce qui rend le polissage délicat car les effets de bord deviennent importants. De plus, l'enrobage doit être d'excellente qualité car c'est la résine qui va servir de porte échantillon lors de la mesure. Les techniques standard de métallographie ont donc été adaptées afin de pouvoir polir des surfaces très petites et pouvoir contrôler l'orientation cristallographique de la surface polie.

#### Montage :

Le montage consiste à disposer le cristal et les fils d'or qui lui sont attachés dans la position adéquate, permettant de polir une face d'orientation déterminée. Une fois le cristal enrobé dans la résine il ne peut pas être retiré. Le problème consiste d'une part, à réaliser pour chaque cristal un porte échantillon qui sera moulé dans la résine sans perdre accès aux contacts électriques réalisés sur la face arrière, et d'autre part, à contrôler précisément l'orientation de la surface à polir avant enrobage.

Le cristal doit être maintenu verticalement pendant la durée du coulage et de prise (1 jour) de la résine. Plusieurs méthodes ont été testées comme, par exemple, de maintenir le cristal par des micropinces comme c'est l'usage en métallographie. Cette méthode particulière induit des problèmes de pollution par les micropinces lors du polissage en plus d'un contrôle approximatif de l'orientation. Il faut être plus original.

Une méthode offrant un très bon contrôle de l'orientation consiste à découper un petit cube dans de la résine d'enrobage déjà polymérisée, puis de coller le cristal sur une des faces du cube en contrôlant l'orientation sous un microscope. Le bloc peut ensuite être disposé « tête en bas »<sup>1</sup> au fond du moule puis la résine est coulée. Cette méthode a donné des résultats très satisfaisants au niveau du polissage et du contrôle de l'orientation. Au cours de cette thèse cette méthode a évolué

---

1. Généralement c'est la surface à polir qui se trouve au fond du moule car c'est là que l'épaisseur de résine inutile est minimale.

afin de :

- Faciliter l'accès aux contacts de la face arrière.
- Minimiser l'épaisseur de colle maintenant le cristal afin d'avoir un environnement aussi uniforme que possible autour de celui-ci. C'est une condition nécessaire à l'obtention d'une surface finale plane.
- Sélectionner des résines et des colles résistantes aux solvants utilisés dans la suite du procédé (éthanol, acétone) ainsi qu'au cyclage thermique.
- Optimiser le transfert de chaleur pour obtenir un échantillon le plus isotherme possible.

Le résultat final est représenté sur la fig. 3.2b). On distingue un disque de cuivre de 16 mm de diamètre sur lequel sont collées deux pistes de kapton recouvert de cuivre. Leur rôle est de servir de plots pour les contacts à l'arrière du cristal. La masse de cuivre permet de définir une bonne masse thermique. La résine d'enrobage étant un mauvais conducteur thermique ( $\kappa \sim 1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) il faut aussi réduire son épaisseur entre la surface polie du cristal et le disque de cuivre. Le cube original sur lequel était initialement collé le cristal, est devenu une fine plaquette d'épaisseur inférieure au mm. Le cristal est collé sur une tranche de la plaquette qui elle, est fixée sur le disque de cuivre. La colle utilisée est du STYCAST 1266. Elle présente comme avantages d'être très enrobante et d'avoir une dureté similaire à la résine d'enrobage ainsi qu'une très bonne stabilité thermique. L'ensemble cristal et disque de cuivre est par la suite désigné par échantillon.

### Enrobage :

L'enrobage s'effectue avec une résine commerciale dans un moule en téflon. Aucune bulle d'air ne doit être présente à proximité de l'échantillon sinon, lors du polissage, les impuretés vont se loger dans les bulles qui deviennent sources de pollution. La meilleure méthode pour cela, est de laisser un certain temps l'échantillon et la résine sous vide jusqu'à ce que toutes les bulles aient migré en surface. Le moule peut alors être sorti à l'air libre et la polymérisation dure une nuit. Toutefois, la dureté maximale de la résine n'est atteinte qu'après une semaine.

Un enrobage réussi est caractérisé par peu ou pas de bulles d'air entre le cristal et le disque en cuivre, ainsi que par un mouillage maximum de l'échantillon. La qualité du mouillage détermine lors du polissage la « netteté » des bords du cristal. Cette netteté autorise dans la suite du procédé l'utilisation des techniques performantes de lithographie qui servent à définir précisément la géométrie des contacts.

Le résine d'enrobage utilisée peut-être dissoute dans de l'acétyl-pyrolidone, ce qui permet de récupérer le cristal si besoin est.

### 3.2.3 Polissage mécanique

Une fois la résine polymérisée, l'échantillon est démoulé et la surface arrière est rendue parallèle à la surface à polir, afin que la pression exercée sur l'échantillon soit bien dans l'axe du cristal et que

la surface polie contienne l'axe  $\vec{c}$ . Les erreurs de parallélisme, à la fois sur la plaquette de résine sur laquelle le cristal est collé et sur les deux faces du rondin de résine, font que la désorientation par rapport à l'axe  $\vec{c}$  est estimée être de 5° au maximum.

Le polissage mécanique est réalisé par une polisseuse industrielle programmable. Le principe est très simple : il s'agit d'user la surface en utilisant des grains de diamant de taille de plus en plus fine. Suivant leur taille, les grains *clivent* le cristal en enlevant des copeaux plus ou moins grands. Le polissage s'effectue par un mouvement de double rotation du cristal et de la surface abrasive assurant une usure isotrope de la surface du cristal. Le mouvement désordonné évite de passer toujours au même endroit de la même façon : l'effet d'un défaut ou d'une pollution sur le drap est ainsi minimisé.

Du fait d'une friction importante, le cristal peut s'échauffer et donc se désoxygéner. Cela est critique dans notre cas puisque l'oxygène est bien plus mobile dans les plans  $\text{CuO}_2$  que suivant l'axe  $\vec{c}$ . Il est nécessaire d'utiliser un lubrifiant dont le rôle est d'augmenter l'efficacité du polissage et de refroidir l'échantillon. L'YBCO se dégradant en présence d'eau, on utilise des lubrifiants à base d'alcool spécifiquement développés pour ce type d'application plutôt que les lubrifiants standard à base d'eau.

L'efficacité du polissage, est de manière générale, déterminée par la pression exercée sur l'échantillon. Si le cristal et la résine d'enrobage n'ont pas la même dureté, l'usure sera différente et il apparaîtra une marche entre la surface polie du cristal et la surface polie de la résine. Inévitablement la pression au niveau de la marche sera supérieure à la pression au milieu du cristal, ce qui augmente l'efficacité du polissage au niveau des marches : la surface finale ne sera pas plane. La pression de travail est donc un compromis entre rapidité du polissage et planéité de la surface.

Un polissage réussi produit :

- une surface sans rayures microscopiques,
- une surface plane,
- une marche entre la surface du cristal et la résine quasi-inexistante.

Les différentes étapes sont résumées dans le tableau 3.1.

Un nettoyage de l'échantillon et de la machine doit être effectué avec beaucoup d'attention (acétone, ultra-son, alcool) afin d'éviter le transfert de polluants d'une étape à l'autre. Les draps de polissage doivent être changés dès que le moindre doute de pollution apparaît (rayures plus grosses que la moyenne). Des contrôles optiques fréquents sont nécessaires pour déceler toute évolution anormale de la surface. Le succès du polissage dépend surtout de l'expérience acquise et de la faculté à interpréter l'évolution de la surface. Par ailleurs, bien que toutes les conditions aient été réunies pour obtenir une surface propre et exempte de rayure, beaucoup de cristaux n'ont pas pu être polis de manière satisfaisante pour des raisons qui me sont encore inconnues.

Lorsque le polissage dure trop longtemps, de grosses fissures dans le sens des plans  $\text{CuO}_2$  apparaissent. Ces fissures proviennent du fait que les SHTC sont des composés lamellaires et que le mouvement de rotation effectué pour polir le cristal (afin d'avoir un polissage isotrope) a tendance à

Taille des grains	Draps de polissage	Lubrifiant	Remarques
9 $\mu\text{m}$	papier SiC	alcool	Etape de prépolissage. La surface est chaotique mais certains endroits ont déjà un poli miroir.
3 $\mu\text{m}$	drap soie MDdur	lubrifiant jaune de Struers ref: LUYON	Etape de polissage. La surface doit être polie miroir quelques grosses rayures subsistent. L'échantillon (cristal + cuivre) est séparé du bloc de résine et la face arrière du cuivre est prépolie à 9 $\mu\text{m}$ (cf. fig. 3.2d).
1 $\mu\text{m}$	drap soie MDdur	lubrifiant jaune	Etape de finition. La surface est polie miroir. Les rayures qui subsistent sont très fines.
0.25 $\mu\text{m}$	drap peluche MDnap	lubrifiant jaune	Etape de finition. Aucune rayure ne doit subsister.

TAB. 3.1 – Étapes du polissage d'un cristal d'YBCO. La force exercée sur l'échantillon est gardée constante au long du procédé  $F = 10 \text{ N}$ . Le temps de chaque étape n'est pas fixé d'avance. Lorsque les conditions décrites dans la colonne « remarque » sont remplies je décide de passer à l'étape suivante. Les références sont celles des consommables STRUERS utilisés.

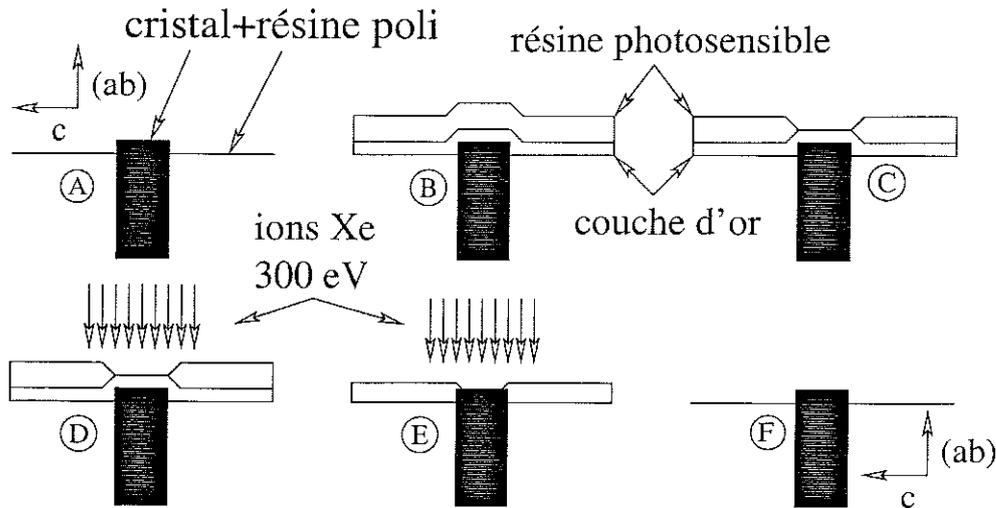


FIG. 3.3 – étape de polissage ionique. L'utilisation d'un masque en or permet d'éviter la redéposition de matériaux organiques sur la surface. La pollution est minimisée. L'orientation de l'axe  $c$  et des plans  $(ab)$  est indiquée sur le schéma.

le cliver suivant les plans  $\text{CuO}_2$ . On peut très bien visualiser cet effet en faisant tourner un livre reliure vers le haut sur une table : les pages représentent les plans  $\text{CuO}_2$ , on observe qu'elles s'écartent les unes des autres.

Il se peut toutefois que ces fissures soient présentes dans le cristal puisque les domaines de macles ne sont pas nécessairement continus à travers celles-ci (cf chap. 4 par. 4.1.1).

### 3.2.4 Dépôts des contacts

Dans cette partie, je décris le procédé mis en place pour réaliser les jonctions YBCO–Au. Je distinguerai deux étapes indépendantes. La première étape consiste à polir ioniquement le cristal et la deuxième à réaliser la jonction sur la surface décapée.

#### Polissage ionique:

Cette étape est un des points originaux de la technique développée lors de cette thèse. Je me contente ici de décrire la procédure utilisée pour polir ioniquement la surface. Les détails techniques sont discutés dans la section 3.3. En un mot, le polissage ionique consiste à remplacer les grains de diamant, de taille microscopique, par des atomes accélérés de taille nanoscopique avec lesquels on bombarde le cristal. En percutant la surface les ions arrachent quelques atomes de la cible, il en résulte un aplatissement des aspérités.

Nous utilisons des ions de Xénon accélérés à 300 eV incidents à  $90^\circ$  sur la surface fraîchement polie du cristal. Les ions bombardent le cristal et la résine d'enrobage qui constituent l'échantillon. La matière organique pulvérisée peut se redéposer sur la surface du cristal et en altérer les qualités. En effet, nous avons observé [43] des résistances de contact bien plus élevées que lors des utilisations précédentes de cette technique [39] où le cristal n'était pas poli donc sans résine à proximité. La

solution apportée à ce problème consiste à pulvériser (fig. 3.3A) une couche épaisse d'or ( $\sim 5000 \text{ \AA}$ ) sur l'échantillon puis de la recouvrir avec une résine photosensible (fig. 3.3B). Une fenêtre est ensuite ouverte, uniquement sur la surface du cristal, dans la résine par lithographie de projection puis dans l'or par gravure sèche (fig. 3.3C à D) avec des ions Xe à incidence normale. Lors du polissage ionique, la couche d'or empêche les ions de pulvériser la résine d'enrobage (fig. 3.3E) ce qui élimine tout problème dû à la redéposition de matière organique sur la tranche du cristal. Le polissage est terminé lorsque tout l'or est pulvérisé. La durée totale du décapage est fixée par l'épaisseur de la couche d'or et par la vitesse de pulvérisation de l'or. Les courants typiques d'ions Xe sont de l'ordre de  $I_{ions} \sim 0.25 \text{ mA/cm}^2$ . La vitesse d'érosion de l'or est de  $c \sim 250 \text{ \AA/min}$  et la durée du polissage est donc de l'ordre de  $t \sim 20 \text{ min}$ . La dose d'ions envoyés sur l'échantillon est de  $3 \times 10^{19} \text{ ions/cm}^2$ . Des simulations d'implantations d'ions ont été réalisées en utilisant des logiciels disponibles librement<sup>2</sup>. Ces simulations indiquent une amorphisation totale de la surface induisant une  $T_c$  très dépréciée [90]. Ces modélisations sont optimisées pour les grandes énergies ioniques (plutôt de l'ordre du MeV que du KeV). Nous nous basons sur une approche expérimentale qui indique dans plusieurs publications de groupes différents que :

- les propriétés supraconductrices sont améliorées après bombardement ionique de faible énergie [50]
- le bombardement ionique polit les surfaces en érodant les aspérités les plus marquées [66]
- un décapage ionique à froid, c'est à dire à la température de l'azote liquide, avec du Xénon perturbe moins le matériau qu'un décapage ionique à chaud avec de l'Ar [151].

Ces observations se sont confirmées lors de ce travail puisqu'un comportement métallique de la résistance de contact est observé après un décapage à froid. A l'opposé, la résistance d'un contact réalisé juste après le polissage a un comportement isolant (cf Chap. 5).

### Dépôts des contacts :

La mise au point du procédé a été un obstacle important à la progression de ce travail. Cela pour plusieurs raisons. L'une d'elles est que, une fois polie (ioniquement ou mécaniquement), la surface ne peut plus être touchée pour établir des contacts comme c'est le cas avec une micro-soudeuse. Les contacts doivent donc être réalisés par lithographie. Le substrat utilisé est le cristal dans sa résine d'enrobage. Malgré toutes les précautions prises, l'interface entre le cristal et la résine d'enrobage n'est pas bien définie et le dépôt d'une couche mince métallique ne sera pas continu au niveau de la marche (cf. fig. 3.4B).

Le procédé démarre après le polissage ionique ou après le polissage mécanique (fig. 3.4A). Dans le cas du polissage mécanique le cristal ne reste qu'une fraction de minute à l'air avant de passer sous vide pour pulvériser une couche d'or de  $1500 \text{ \AA}$ . Dans le cas d'un polissage ionique, la couche

<sup>2</sup> J'ai utilisé le logiciel SRIM2000 disponible pour le système windows à l'adresse suivante <http://www.research.ibm.com/ionbeams/>

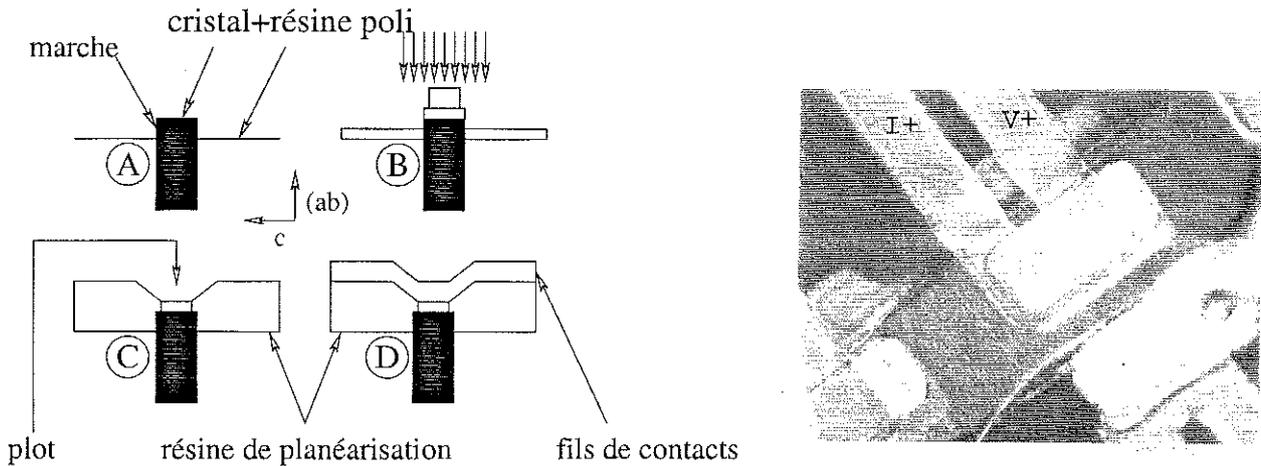


FIG. 3.4 – Les quatre étapes majeures de lithographie nécessaires à l'élaboration des jonctions. Les gravures sont toujours sèches (Xe 300eV). Le cristal en a) peut être le résultat d'un polissage mécanique seul ou d'un polissage mécanique et d'un polissage ionique. Dans ce dernier cas, la pulvérisation de la couche d'or est faite *in-situ*. L'orientation est indiquée par les axes au centre de la figure.

La photographie, prise vue de haut, montre les fils de mesure après lithographie, le plot de contact est la surface blanche dessous. On distingue aussi la couche de planéarisation ainsi que le cristal.

d'or est pulvérisée *in-situ* après réchauffement de l'échantillon. Une couche de résine photosensible est ensuite étalée et les plots de contacts sont insolés. La taille des plots est de  $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ , elle a été grandement diminuée par rapport à la taille des plots au début de ce travail. La taille actuelle est la taille minimale compatible avec notre méthode de fabrication des masques. Une taille petite est intéressante pour homogénéiser les propriétés des jonctions ainsi que pour augmenter la résistance absolue du contact.

C'est l'interface Au-YBCO qui réalise la jonction. Le projet initial consiste à fabriquer une interface Au- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -YBCO où la barrière  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est déposée artificiellement. La condition préalable à la réalisation de telles jonctions est d'avoir une interface Au-YBCO excellente. Je me suis concentré sur cet aspect pendant la thèse. Les tests préliminaires aux dépôts de fines couches d'oxyde sont encourageants mais nécessitent plus de travail avant d'être concluants.

Après la gravure de la jonction (fig. 3.4B), le plot de contact doit être relié aux amenées de courant et de tension. Comme tout contact mécanique détruirait la jonction, particulièrement dans le cas d'une fine couche d'oxyde, il faut déposer les fils de contact en couche mince. Pour cela une étape de planéarisation a été mise au point, permettant de passer la marche entre le cristal et la résine d'enrobage. La taille de la marche conditionne l'épaisseur de la couche de planéarisation. Cette épaisseur doit être suffisante pour ne pas créer des effets de bords importants au niveau du cristal. De plus, afin d'ouvrir des fenêtres au niveau des plots d'or, la résine utilisée doit être photosensible.

En raison des hauteurs de marches obtenues après polissage, une résine photosensible épaisse ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ) a d'abord été utilisée. La résine sert ensuite de substrat pour d'autres étapes de lithographie. Elle doit donc être peu soluble dans l'acétone. L'utilisation d'une telle résine n'a pas été concluante,

principalement pour des problèmes thermiques. Du fait de son épaisseur importante, le recuit de la résine doit être réalisé sur une longue période, avec interdiction d'élever la température sous peine de perdre l'oxygène de l'YBCO. La résine n'est donc généralement recuite que sur une fine épaisseur. En plus d'une mauvaise résistance aux solvants, il en résulte une mauvaise stabilité thermique du contact. Lors des mesures à froid, la couche de planéarisation relaxe lentement et les propriétés de la jonction changent au cours du temps.

Des progrès constants lors de l'étape de polissage m'ont permis de diminuer la hauteur de marche. Sa hauteur n'est plus observable au microscope optique. En revanche, des effets de bords important lors du polissage font que l'interface cristal/résine d'enrobage n'est pas franche et imposent toujours l'utilisation d'une couche de planéarisation. Par contre, la résine utilisée est beaucoup plus fine et, pour un traitement thermique identique, la stabilité des jonctions est suffisante.

Une fois que la couche de planéarisation est satisfaisante, des fenêtres sont ouvertes par lithographie au niveau des plots d'or. Afin d'avoir un profil en pente douce qui permettra de déposer une couche mince électriquement continue, les dimensions du masque sont optimisées pour permettre une légère surinsolation de la résine (fig. 3.4C).

La dernière étape consiste à pulvériser une couche d'or de 5000 Å puis de lithographier les amenées de courant et de tension. Cette étape est schématisée sur le fig. 3.4D et le résultat final est représenté sur la photo de la fig. 3.4.

### 3.3 Polissage ionique

Le procédé de préparation des surfaces d'YBCO inclut une étape de polissage ionique. Cette étape a pour but d'éliminer une couche écrouie et éventuellement désoxygénée en surface du cristal ainsi que de polir la surface de manière plus fine qu'avec les pâtes diamantées. Plusieurs tests sont à faire afin de caractériser correctement l'effet du polissage ionique.

La qualité électrique de la surface dépend fortement des paramètres de fonctionnement de la source à ions. Ceux-ci doivent être optimisés afin de limiter :

- la dégradation de la surface par implantation des ions,
- la perte d'oxygène due à l'échauffement lors de l'attaque ionique,
- la redéposition de matériau sur la surface du cristal.

Ces problèmes, inhérents à l'utilisation de sources à ions ont déjà été étudiés [30, 66, 151]. L'implantation, ainsi que la perte en oxygène, peuvent être limitées par l'utilisation de gros atomes comme ceux du Xénon ainsi qu'en limitant la diffusion de l'oxygène en refroidissement à l'azote liquide lors du décapage. Afin de limiter la pollution par redéposition, l'attaque ionique est faite à incidence normale et toutes les surfaces à proximité du cristal sont dorées. Dans un premier temps le travail effectué a consisté à trouver un point de fonctionnement idéal de la source à ions. Nous avons ensuite défini une procédure de refroidissement contrôlé qui permet de cycler l'échantillon, composé du cristal et de plusieurs couches de résine et de métal, sans détérioration.

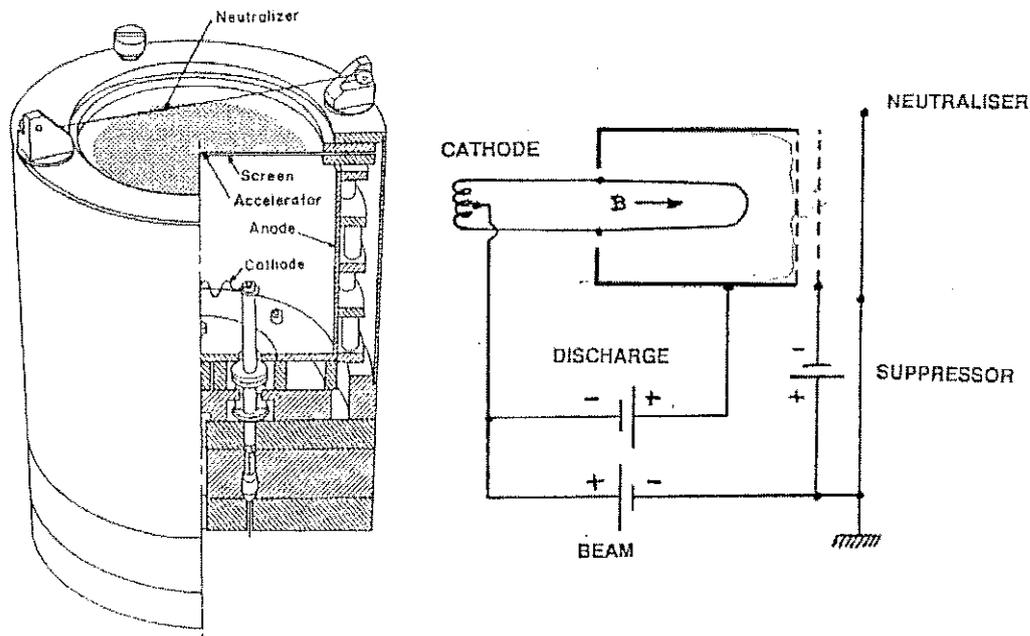


FIG. 3.5 – Schéma de principe de la source à ion Veeco. Les tensions de polarisations sont indiquées. D'après la réf. [15].

### 3.3.1 Point de fonctionnement de la source à ions

Les différents paramètres agissant sur le point de fonctionnement de la source sont :

- la pression du gaz,
- la tension de décharge (=énergie de simple ionisation du Xe),
- la tension de faisceau ( $V_{beam}$  = énergie des ions Xe),
- la tension d'accélération ou d'extraction ( $V_a$ ),

#### Déterminer la pression de fonctionnement :

La pression de travail dépend du type de gaz ainsi que du volume de la source. Comme nous utilisons principalement du Xénon, nous avons déterminé la pression idéale pour ce gaz. La pression minimale de travail est fixée par l'amorçage du plasma. Pour déterminer la pression maximale, nous imposons aux ions de se propager en ligne droite entre la source et la canne supportant l'échantillon; le libre parcours moyen doit donc être de l'ordre de grandeur de la distance canne-source. Estimons cette valeur.

Le libre parcours moyen des atomes d'un gaz parfait est selon la théorie cinétique des gaz :

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 P}$$

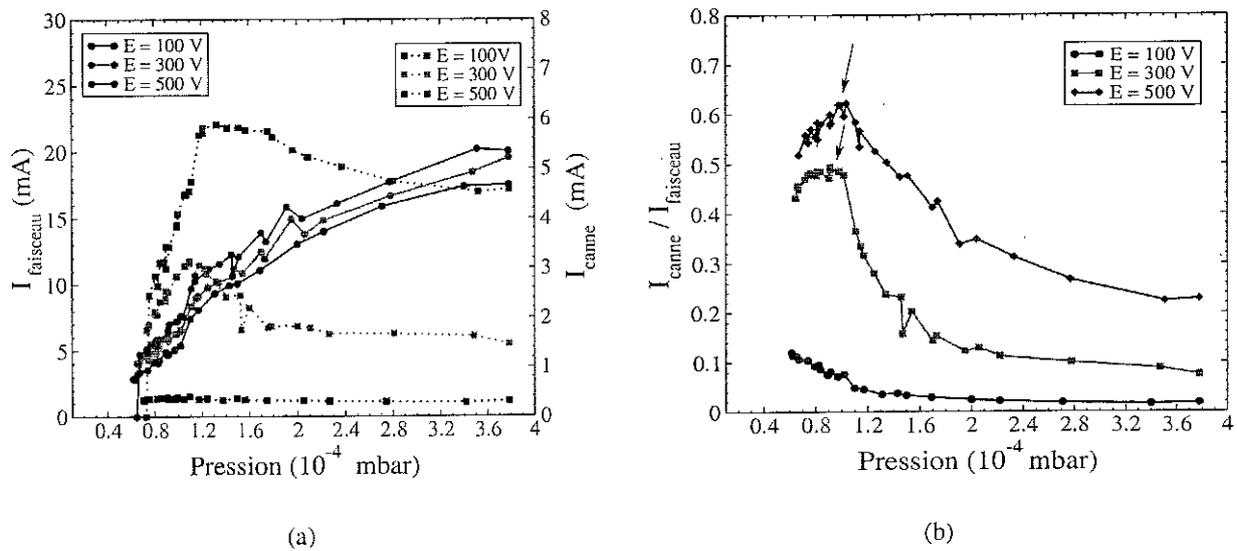


FIG. 3.6 – a) Courant du faisceau ( $I_{\text{faisceau}}$  ou  $I_{\text{beam}}$ ) en fonction de la pression dans le bâti pour trois énergies d'ions (ronds pleins). Courant incident sur la canne porte échantillon (carrés pleins). La différence provient des chocs entre ions qui les font dévier de la trajectoire directe. b) Courbe représentant le rapport des ions incidents sur la canne sur les ions extraits du plasma. Le maximum détermine la pression optimale de travail.

où  $\pi\sigma^2$  est la section efficace de diffusion. En prenant comme distance canne source à ion 10 cm et une section efficace de  $\pi\sigma^2 = 10^{-19} \text{ m}^2$  [118, 119], on trouve une pression maximum de l'ordre de :  $P_{\text{max}} \sim 3 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ .

Indépendamment de cette pression maximale, la pression optimale de travail peut être trouvée en regardant la variation du courant du faisceau en fonction de la pression dans le bâti, tout en gardant les autres paramètres constants.  $P_{\text{opt}}$  est la pression optimale conciliant un courant de faisceau élevé avec une trajectoire directe des ions entre la source et la canne. Elle doit se situer autour de  $10^{-4}$  mbar. Les mesures effectuées sont représentées sur la figure 3.6.

### La tension de décharge :

Il sera plus facile d'amorcer le plasma si on impose une forte tension entre la cathode et l'anode dans la chambre de décharge. Cependant, si la tension est trop importante, on risque de ioniser doublement le gaz. Cela est gênant pour les applications où l'implantation et la pollution sont critiques car on double l'énergie des ions. Dans notre cas, nous devons donc éviter d'avoir une tension de décharge qui pourrait doublement ioniser le gaz. L'énergie nécessaire dans le cas du Xénon est [118, 119] :  $E = E_{1e} + E_{2e} = 12.08 + 21.1 \text{ eV}$ . En travaillant avec une tension de décharge telle qu'aucun des électrons émis par la cathode ne puisse atteindre le seuil de double ionisation, on est assuré de n'avoir aucun ion doublement chargé.

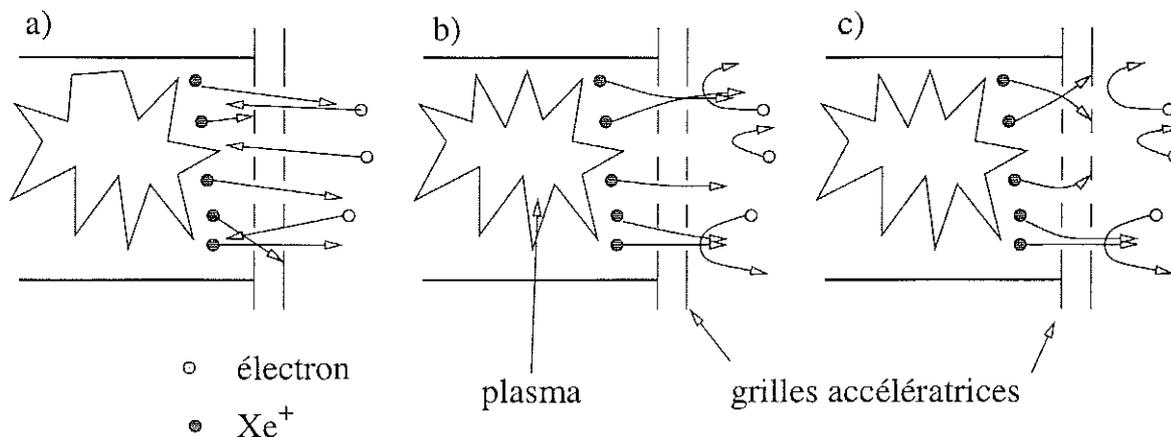


FIG. 3.7 – Représentation schématique des grilles et du trajet des charges. Trois types de trajets sont représentés :

a) tension d'accélération trop faible, le courant ionique est faible et des électrons pénètrent dans le plasma.

b) fonctionnement idéal. Le faisceau ionique est parallèle.

c) tension d'accélération trop forte, des ions percutent la seconde grille augmentant la pollution de la surface à nettoyer. Le faisceau ionique est divergent.

#### L'optique des ions et la tension d'accélération :

Une fois les ions extraits de la source, ils se propagent en ligne droite jusqu'à la cible. Pour sortir de la source, les ions traversent deux grilles en graphite pyrolytique. La première est au potentiel du plasma ( $V_{beam}$ ). La seconde est à un potentiel négatif  $-V_a$  par rapport à la masse (cf fig. 3.5). Les ions sont donc attirés par cette grille.  $V_a$  est la tension d'accélération ou d'extraction.

La différence de potentiel entre les deux grilles  $V_i = V_a + V_{beam}$  fait qu'une fois qu'un ion quitte le plasma, c'est à dire traverse la première grille, il est attiré par la seconde grille. Les trous des deux grilles étant parfaitement alignés, en fonctionnement normal les ions ne touchent pas la grille accélératrice.

Puisque les ions sont attirés par la grille polarisée négativement, on peut jouer sur la tension d'accélération afin de régler la divergence du faisceau ionique, une tension d'accélération élevée correspondant à une forte divergence du faisceau comme le montre la figure 3.7. Cela est intéressant pour obtenir un faisceau ionique uniforme, comme dans le cas du décapage de grandes surfaces. Cette divergence du faisceau est accompagnée d'une augmentation du nombre d'ions percutant la grille et la pulvérisant. D'après [73] la pulvérisation des grilles est la première source de pollution. Nous devons donc trouver la tension d'accélération qui minimise le courant sur la grille et donc la pollution. Pour cela on mesure le courant sur les grilles ( $I_a$ ) en fonction de la tension d'accélération tout en gardant la pression, la tension et le courant de décharge ainsi que la tension de faisceau constants. La tension d'accélération idéale est celle pour laquelle le courant d'accélération est minimum. Notons d'une part, qu'il est nécessaire d'avoir une tension d'accélération non nulle afin d'avoir un courant ionique élevé  $I_{beam} \propto (V_a + V_{beam})^\alpha$ , et d'autre part, que la grille polarisée nég-

tivement est une barrière de potentiel interdisant à toute charge négative de pénétrer à l'intérieur de la source et de perturber les mesures des différents courants. Les mesures de courant d'accélération ( $I_a$ ) et de courant ionique (le courant mesuré au niveau de l'échantillon :  $I_{\text{canne}}$ ) en fonction de la tension d'accélération ( $V_a$ ) sont représentées sur la figure 3.8.

Deux choses sont inhabituelles sur ce graphique :

1.  $I_{\text{canne}}$  augmente avec  $V_a$ . Cela est contraire à l'intuition qui suggère que, à courant de faisceau constant, plus  $V_a$  est important, plus le faisceau est divergent et donc moins il y a de courant sur la canne.
2.  $I_{\text{canne}}$  diminue avec la pression. Or on aurait tendance à penser que plus il y a de gaz, plus il y aura d'ions ionisés.

Je propose une explication dans le paragraphe suivant.

Le point 1 implique que la tension d'accélération n'a pas d'influence sur la divergence. Cela est probablement vrai lorsque la divergence est contrôlée par la répulsion des ions à l'intérieur du faisceau. Un filament neutraliseur est présent à proximité de la source afin de procurer les électrons nécessaires à la neutralisation électrique du faisceau empêchant ainsi sa divergence.

Plusieurs explications au point 2 sont possibles. Tout d'abord, il y a moins de courant parce que les charges se neutralisent entre la source et la canne à cause du plus grand nombre d'atomes. Ce phénomène est avantageux en terme de pollution puisqu'un faisceau neutre est plus focalisé qu'un faisceau chargé, ce qui diminue la quantité de matière se trouvant exposée au faisceau, limitant ainsi la pulvérisation et la redéposition. La seconde explication réside dans la diminution du libre parcours moyen avec l'augmentation de la pression, il y aurait donc moins d'ions qui parviendraient jusqu'au cristal. Dans ce cas de figure, on doit diminuer la pression de travail ce qui a été fait jusqu'à  $10^{-4}$  mbar (cf. fig. 3.6b).

### 3.3.2 Contact thermique avec la source froide

Comme notre but est d'obtenir des surfaces d'YBCO avec un dopage en oxygène identique au volume, il faut éviter tout échauffement du cristal afin de geler la diffusion des atomes d'oxygène. On doit être capable d'éliminer tout apport de chaleur lors du décapage ionique. Cet apport de chaleur provient des ions qui bombardent le cristal et du rayonnement des points chauds. Nous pouvons l'estimer.

Le courant ionique sur la canne est de l'ordre de 3 mA. Cela correspond à une puissance de :  $P = U \times I = 300 \times 3 \cdot 10^{-3} = 0.9$  W. En divisant par la surface de la canne, on obtient une puissance de  $60$  mW/cm<sup>2</sup>. Le filament de neutralisation a une résistance de l'ordre de  $1 \Omega$  et un courant de  $1.5$  A le traverse. En supposant que toute la puissance dissipée par le filament est rayonnée, cela donne une puissance au niveau de l'échantillon  $P = RI^2/4\pi r^2 \approx 2$  mW/cm<sup>2</sup> ( $r$  est la distance entre la source à ions et l'échantillon). Dans le pire des cas nous avons donc une puissance de chauffage

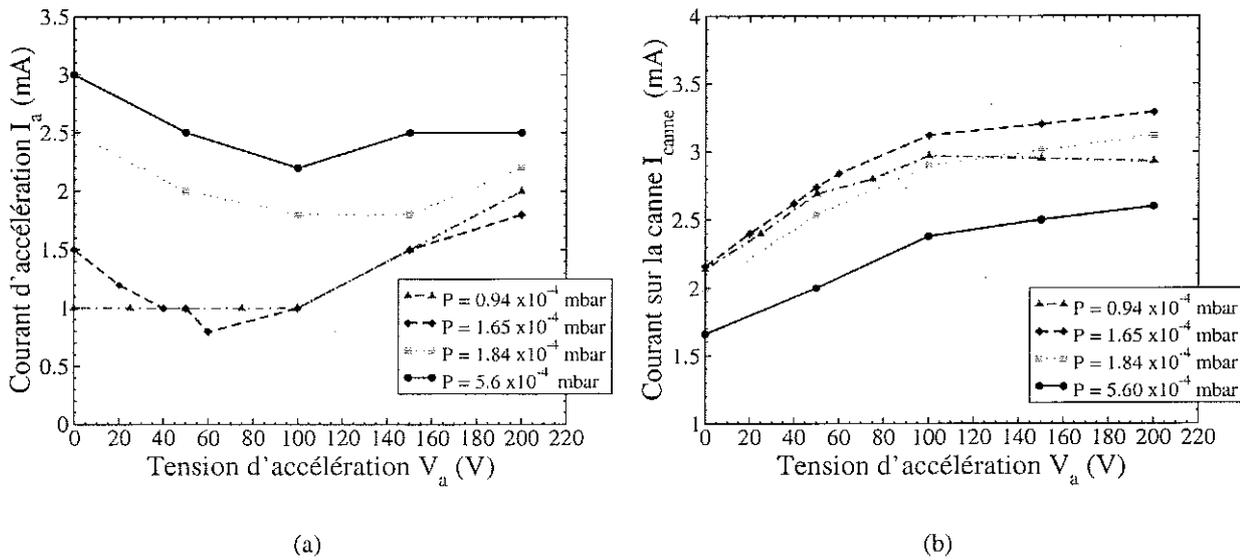


FIG. 3.8 – a) Courant sur les grilles en fonction de la tension d'accélération pour trois pressions différentes. On observe un minimum du courant lorsque la tension est proche de 100V.  
b) Courant sur la canne en fonction de  $V_a$ .

sur l'échantillon qui vaut  $62 \text{ mW/cm}^2$  qu'il faut rajouter à la puissance rayonnée par le plasma :

$$P_{\text{plasma}} = I_{\text{dcharge}} \times V_{\text{ionisation}} / 4\pi r^2 = 25 \text{ mW/cm}^2 .$$

Faisons deux hypothèses :

1. Le cristal a un bon contact thermique avec la source froide et la fuite thermique est limitée par la faible conductivité de la résine. Dans ce cas c'est la conductivité thermique de la résine qui fixe l'élévation de température entre les faces arrière et avant. Elle s'exprime comme :  $P = K\Delta T$ . La conductivité de la plaquette de résine est de  $K \approx 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ W/cm/K} \times 1 \text{ cm}^2 \times 10 \text{ cm}^{-1} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ W/K}$ . On en tire  $\Delta T = 10 \text{ K}$ .
2. Le cristal a un mauvais contact thermique vers la source froide, l'élévation de température est déterminée par sa chaleur spécifique :  $P \delta t = C\Delta T$ . Estimons le temps nécessaire afin d'élever la température de l'échantillon de 400 K ce qui correspond à une température de l'ordre de  $200^\circ \text{C}$  capable de détériorer les différentes résines. La chaleur spécifique de l'échantillon est de l'ordre de  $C \sim 1.1 (\text{J/g/K}) \times 0.12 (\text{g}) = 0.13 \text{ J/K}$ . On trouve  $\delta t = 9 \text{ min}$ .

D'après ces estimations, nous voyons que le paramètre critique est le contact thermique entre l'échantillon et la source froide. Nous avons observé [63] une dégradation des résines pour des temps de décapage entre 20 et 30 minutes. Il est donc nécessaire d'améliorer le contact thermique de manière à le rendre plus important et surtout identique à chaque décapage. Ainsi une procédure de refroidissement lent pourra systématiquement être utilisée. Dans ce but nous avons réalisé un porte échantillon compatible entre les différentes cannes utilisées au laboratoire. Il est réalisé en cuivre recouvert d'une feuille d'or empêchant ainsi la pollution de la surface par redéposition du cuivre

3. valeur typique pour les polymères (Chaussy symposium).

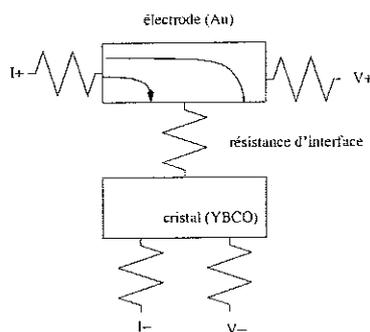


FIG. 3.9 – Schéma électrique simplifié d'une jonction ohmique. Si la résistivité de l'électrode est du même ordre que celle de l'interface, l'injection du courant ne sera pas uniforme et la mesure du potentiel inexacte. Les flèches dans l'électrode indiquent la densité de courant dans ce cas.

pulvérisé par les ions. Le porte échantillon est vissé sur la canne refroidie à l'azote liquide et/ou à l'eau. Le contact thermique critique entre le porte échantillon et l'échantillon est assuré par une fine couche de laque argent conductrice.

Le refroidissement de l'échantillon doit être lent et contrôlé en raison des dilatations différentielles des différentes couches de résines et d'or déposées sur le cristal. Pour cela le débit d'azote est régulé par différentes vannes qui contrôlent l'impédance de la canne. La pression dans le réservoir d'azote liquide vaut 1.2 bar et reste constante au cours du décapage .

### 3.4 Mesures des caractéristiques des jonctions

Je présente tout d'abord un problème associé à la faible impédance des interfaces que j'ai mesurées. Je préfère décrire le dispositif expérimental dans ce chapitre afin de ne pas alourdir le chapitre de présentation des résultats.

#### 3.4.1 Distribution du courant dans la jonction

La mesure de la résistivité d'un matériau quelconque nécessite quatre contacts, ce qui évite d'injecter le courant et de mesurer la tension à travers le même contact. On mesure ainsi *uniquement* la résistivité de l'échantillon.

Dans notre cas, la géométrie de jonction planaire impose d'injecter le courant et de mesurer la tension à travers un seul contact. On effectue donc une mesure 3 fils puisque les contacts face arrière sont bien distincts l'un de l'autre. Je précise dans cette partie quelles sont les conditions à respecter afin de mesurer une résistance intrinsèque au contact et pas à l'électrode d'au.

Un schéma électrique simplifié de la jonction est représenté sur la figure 3.9. On peut prévoir que, si la résistance des électrodes est équivalente à l'impédance de l'interface, alors l'injection du courant ne sera pas homogène, et la mesure de la tension ne sera pas exacte car l'électrode ne peut pas être considérée comme une équipotentielle. Ces problèmes ont été extensivement étudiés dans la littérature et on peut consulter les références suivantes pour plus de précisions [121, 135, 110]. Ces

effets de redistribution du courant sont négligeables lorsque :

$$\frac{L}{L_T} \leq 0.1$$

où  $L$  est la longueur de la jonction et  $L_T$  la longueur de transfert définie comme :

$$L_T = \sqrt{\frac{R_m w L}{\frac{\rho_f}{e}}}$$

où  $R_m$  est la résistance de la jonction à tension nulle pour un courant uniforme,  $w$  et  $L$  sont les dimensions planaires de la jonction,  $\rho_f$  est la résistivité de l'électrode et  $e$  son épaisseur. Pour les dimensions nominales des contacts et la qualité des couches d'or pulvérisées ( $\rho_{sat} = 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ), cette condition impose que la résistance mesurée soit supérieure à l'Ohm afin de s'affranchir des problèmes de redistribution du courant. Ceux-ci sont aussi très importants pour réaliser des contacts sur des supraconducteurs texturés afin de construire des bobines de champ [147]. La question est alors de minimiser l'énergie dissipée dans les contacts afin d'éviter une transition prématuré de la bobine.

### 3.4.2 Dispositif expérimental

Le dispositif de mesure a changé au cours de la thèse. Je présente ici la dernière évolution. L'électronique de mesure a été conçue et réalisée par le service électronique du laboratoire. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la mesure de la conductance donne directement la densité d'états du supraconducteur dans le cas d'une jonction tunnel S-I-N. Le dispositif applique donc une tension de polarisation  $V_{dc}$  ( $\equiv$  l'énergie des électrons) et une petite polarisation  $dV_{ac}$  ( $\sim 25 \mu\text{V} < kT$ ) et mesure le courant  $I_{dc}$  et le courant  $dI_{ac}$ . Les tensions de polarisation sont aussi mesurées.

Le principe de la mesure est basé sur l'utilisation d'un intégrateur asservissant la tension aux bornes de la jonction à la valeur de consigne. L'excitation est l'addition d'une composante continue  $V_{dc}$  et d'une composante alternative  $\delta V_{ac}$  dont la fréquence peut varier entre 600 Hz et 1200 Hz suivant l'impédance de la jonction. Le courant injecté est mesuré à travers une résistance. Les composantes continue et alternative sont séparées par un filtre de fréquence de coupure de 300 Hz. La mesure de  $\delta I_{ac}$  est ensuite faite par une détection synchrone SRS830 et celle de  $I_{dc}$  par un convertisseur A/D 21 bits pilotable. La composante continue  $V_{dc}$  est commandée par un des convertisseurs D/A 16 bits de la SRS830 et varie suivant  $0 \rightarrow -V_{max} \rightarrow +V_{max} \rightarrow 0$  par petits pas. La composante alternative est fixée par l'oscillateur de la SRS830 et son amplitude aux bornes de la jonction vaut  $25 \mu\text{V}$ , bien plus petit que le pas  $\delta V_{dc}$  de la rampe en tension. La composante alternative  $\delta V_{ac}$  est mesurée une fois et ne change pas au cours de la rampe. On obtient donc directement  $V_{dc}$ ,  $I_{dc}$  et  $G = \frac{dI_{dc}}{dV_{dc}} = \frac{\delta I_{ac}}{\delta V_{ac}}$ . Un schéma simplifié de la chaîne de détection est représenté sur la figure 3.10. La mesure est interfacée sous Labview en utilisant Probid<sup>4</sup>.

4. PROBID = PROGRAMME de Base pour l'Interfaçage et le Développement. C'est une interface sympathique





## Chapitre 4

# Caractérisation de la surface

### Introduction

Le résultat de la mesure de la caractéristique électrique de la jonction ne peut pas être interprété de manière univoque en raison des nombreux problèmes discutés au chap. 2. On distingue notamment ceux intrinsèques au matériau de ceux résultants de la méconnaissance de l'interface. En s'affranchissant de ces derniers, on espère être en mesure d'analyser correctement les résultats expérimentaux. Néanmoins, une interface idéale n'existe pas, il faut donc obtenir le plus d'informations possibles sur la qualité de la surface. Pour cela, le physicien dispose de nombreuses techniques comme, par exemple, la microscopie électronique et les rayons X rasants qui sont de très bons outils d'analyse. Néanmoins, l'utilisation de techniques spécifiques n'est pas toujours possible sur un intervalle de temps fixé. Par ailleurs, chaque expérience étant un cas particulier, toutes les techniques doivent être adaptées aux conditions expérimentales.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai pu accéder aux techniques de microscopie électronique et de microscopie à force atomique. Elles m'ont donné des informations quantitatives sur la qualité topographique de la surface. Nous avons vu au chap. 2 que la rugosité de l'interface est un paramètre important déterminant la nature du transport à travers celle-ci. Un autre paramètre significatif est la nature de la barrière de potentiel séparant le cristal de l'électrode en or.

Dans la première partie de ce chapitre, je présente les informations sur la qualité topographique de la surface, obtenues par différentes techniques de microscopie.

Dans la deuxième partie je définis un critère déterminant le mécanisme de transport à travers l'interface.

### 4.1 Topographie

L'importance de la rugosité de la surface a été soulignée dans le chapitre 2. Dans le cas de l'YBCO, la petite anisotropie cristalline entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  engendre une grosse anisotropie dans les propriétés physiques comme par exemple les résistivités  $\rho_a$  et  $\rho_b$  [52]. Une surface rugueuse va

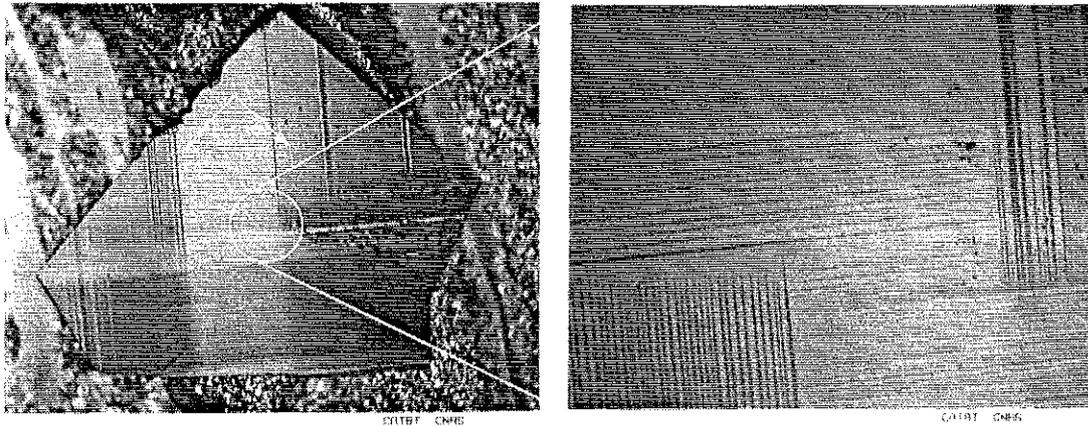


FIG. 4.1 – Observation avec un microscope optique sous lumière polarisée des macles sur la surface (001) d'un cristal d'YBCO.

mélanger les directions cristallographiques et les propriétés physiques paraîtront isotropes.

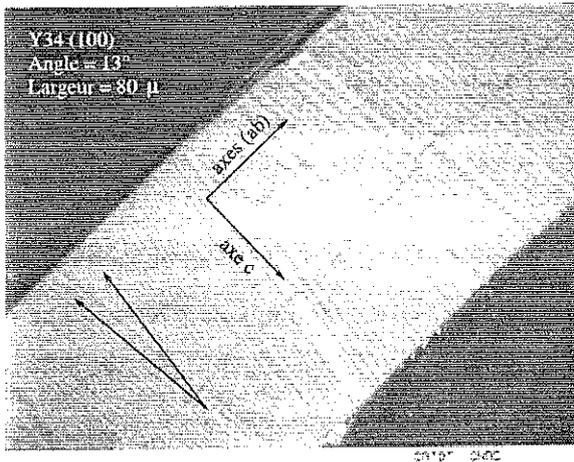
J'ai utilisé trois techniques pour observer et contrôler la surface : le microscope à contraste interférentiel, la microscopie électronique à balayage et la microscopie à force atomique. Les observations faites par chacune de ces méthodes sont développées dans les trois paragraphes qui suivent.

#### 4.1.1 Microscopie à contraste interférentiel (DIC)

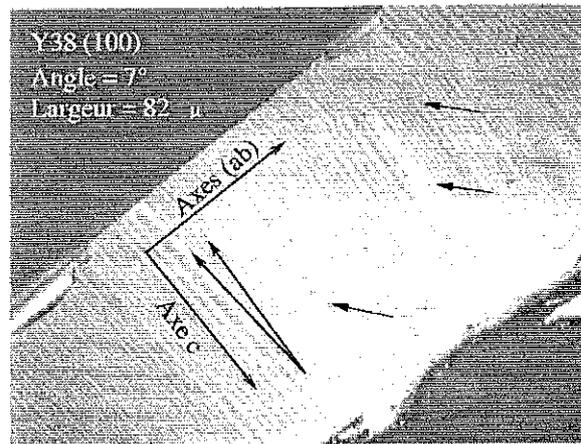
Habituellement, les méthodes optiques sont par principe limitées par la longueur d'onde de la lumière. La résolution est donc de l'ordre du micromètre. Il existe des moyens d'améliorer les performances des microscopes en utilisant des filtres polariseurs associés à des techniques de contraste interférentiel. L'utilisation de ces techniques augmente fortement la résolution verticale alors que la résolution latérale est toujours limitée au micromètre. On peut distinguer, grâce à l'utilisation de polarisateurs, des différences d'orientation cristalline en surface. On distingue aisément sur la figure 4.1 le contraste produit par les macles.

La série de photographies de la figure 4.2 représente une surface orientée (100) polie par des grains de diamant de  $1\mu\text{m}$ . Le nettoyage n'est pas parfait et de petites rayures isotropes sont visibles sur la surface. A la prochaine étape et, après un nettoyage précautionneux, aucune rayure ne sera visible. Les bandes alternativement claires et foncées indiquent une orientation cristallographique ou l'autre. Chaque orientation est séparée par une macle. Avant de commenter leur comportement singulier, remarquons qu'aucune différence n'est observable entre le cristal et la résine qui l'entoure. De plus la netteté des photographies de part et d'autre du cristal indique un polissage plan. Cela prouve que le polissage a été réalisé dans de bonnes conditions et que les matériaux ont été correctement choisis.

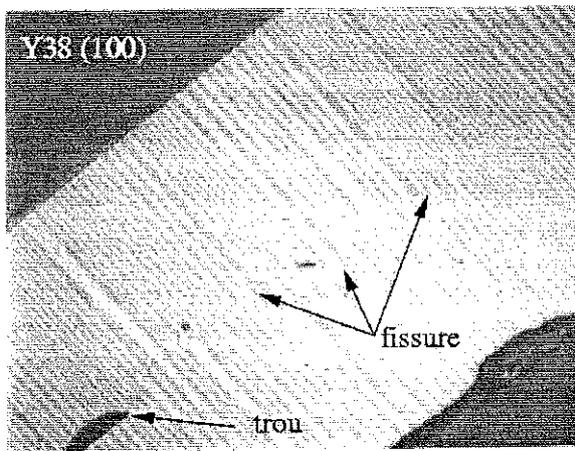
Les photographies montrent des défauts couramment observés sur les *mono*-cristaux à ma disposition. Sur les photographies a) et b), les macles ne sont pas toutes parallèles. Les angles mesurés sont de  $13^\circ$  et  $7^\circ$ . La figure 4.2d) indique que l'angle observé provient d'une désorientation de la



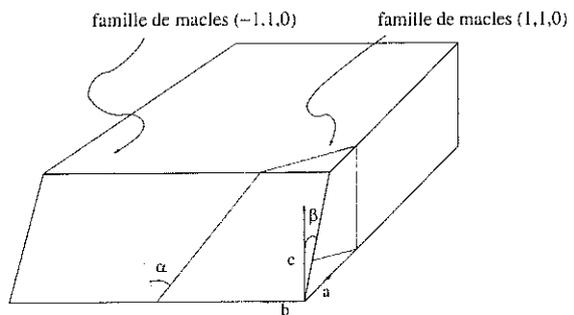
(a)



(b)



(c)



(d)

FIG. 4.2 – Photos des macles sur la tranche du cristal pour deux échantillons orientés (100). On observe plusieurs types de défauts (flèches). Si l'axe  $\vec{c}$  n'est pas exactement contenu dans la surface les deux familles de macles ne sont pas parallèles sur la surface. L'angle qu'elles font entre elles est relié à la désorientation de la surface (d). Les macles me sont donc utiles comme moyen de contrôle.

surface polie. En effet, si la surface fait un angle  $\beta$  avec la surface (100), alors l'angle entre les deux familles de macles est :

$$\cos(\alpha) = \frac{1}{1 + 2 \tan^2(\beta)}$$

Les désorientations maximales observées sont donc  $3.5^\circ$  et  $6.5^\circ$ . Lors d'une mesure, le courant ne sera pas uniquement injecté suivant les plans  $\text{CuO}_2$  mais aussi suivant l'axe  $\vec{c}$ . Les angles de désorientation sont bien inférieurs à l'ouverture du cône tunnel et ne devraient pas jouer un rôle significatif. Cette désorientation provient principalement des erreurs de parallélisme lors du montage et de l'enrobage du cristal. Une méthode plus précise de montage doit être développée pour diminuer la désorientation. Je propose notamment :

- l'utilisation d'une fraiseuse numérique pour améliorer la découpe des plaquettes de montage.
- un contrôle plus rigoureux des faces des cristaux qui ne sont pas toujours parallèles.
- l'utilisation d'une masse pour plaquer le cristal monté au fond du moule d'enrobage. Il arrive parfois que l'ensemble cuivre et cristal bouge lorsque la résine d'enrobage est coulée.

Cela devrait, dans un premier temps, permettre d'améliorer l'orientation. Dans le cas d'une surface (110) il se peut qu'une famille de macles soit parallèle à la surface. Dans ce cas, une légère désorientation de la surface induira un contraste dans le sens des axes  $(ab)$ . Une surface non plane induira un contraste courbé [115].

Les fissures perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$  sont dues à la structure en feuillets du cristal et apparaissent principalement dans la direction de clivage facile [115]. Les fissures « profitent » tout de même des défauts présents dans le cristal. Cela est particulièrement visible sur la figure 4.2c) où la fissure s'est propagée à partir d'un trou dans le cristal. Le fait que les macles ne soit pas continues à travers la fissure indique qu'elle était présente avant le polissage. Le même observation peut être faite pour la figure 4.2b) (fissure soulignée par la flèche blanche).

Grâce à ces photos, on peut constater que les macles se terminent de la même façon sur la tranche que sur la grande face (001) du cristal comme l'indiquent les flèches sur les photos c) et d) de la figure 4.2 ainsi que le zoom de la photo 4.1.

La figure 4.3a) présente une vue d'ensemble d'un cristal après polissage ionique à froid. On distingue de part et d'autre de la fissure une marche due à l'érosion du cristal pendant le polissage. Les vitesses d'érosion ont été estimées [115] être de l'ordre de  $80 \text{ \AA}/\text{min}$  sur des couches minces. A cause des coefficients de dilatation thermique différents des matériaux, la fissure centrale s'est élargie pendant le refroidissement. Les étapes de lithographie sont grandement compliquées par la présence de la fissure béante. La photo b) montre le détail d'un contact de  $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ . On note les effets de bord important sur un cristal peu épais qui compliquent les étapes de lithographie.

J'ai montré dans cette partie qu'une observation optique de la surface peut nous apporter beaucoup d'informations quant à la qualité topographique de la surface. Il est ainsi possible d'avoir de l'information sur sa planéité ainsi que sur son orientation. L'utilisation du contraste interférentiel

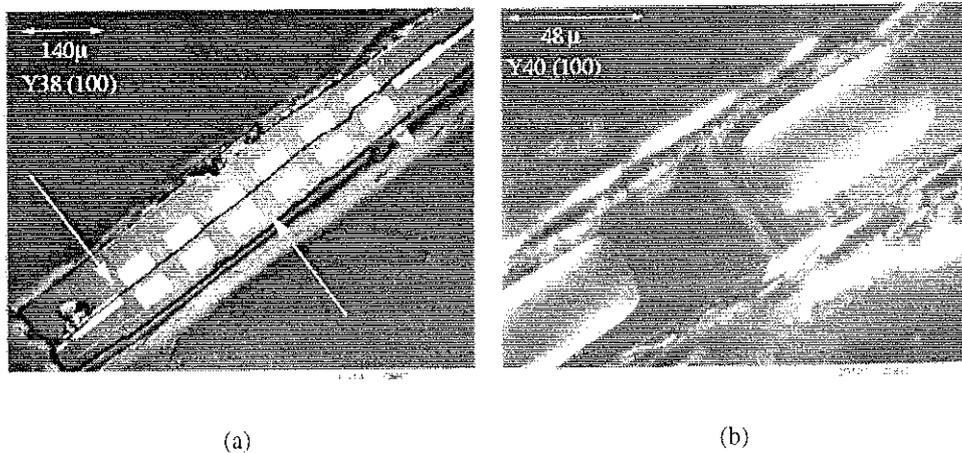


FIG. 4.3 – a) vue d'ensemble des contacts sur la surface d'un cristal. b) détail d'un contact sur un cristal fin : les effets de bord sont importants.

permet en principe de visualiser des marches de quelques centaines d'Å. D'après les observations faites elles sont absentes après le polissage.

#### 4.1.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Nous avons vu que la rugosité de l'interface est un paramètre important pour déterminer le mécanisme du transport au niveau de l'interface. Une interface dont la rugosité est supérieure à la longueur d'onde de Fermi des électrons du matériau va induire une diffusion diffuse des particules incidentes. A l'opposée, une interface dont la rugosité est inférieure à la longueur d'onde de Fermi des électrons permettra une diffusion spéculaire des particules.

Les théories traitent toutes les interfaces soit comme des interfaces non rugueuses, soit comme des interfaces facettées. La diffusion est spéculaire sur chaque facette. Ces hypothèses permettent d'effectuer les calculs de densités d'états qui sont ensuite mesurées par effet tunnel. Certaines caractéristiques des spectres mesurés ne suivent pas les prédictions théoriques. Walker *et al.* [145] ont montré qu'une interface rugueuse pourrait expliquer ces observations. Comme la rugosité est un paramètre important, je l'ai mesurée pour quelques cristaux à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) en mode contact.

La figure 4.4 représente une surface typique. La rugosité mesurée est étonnamment faible et de l'ordre de 10 Å ce qui est bien inférieur à la taille des grains de diamant utilisés. Ce résultat est important car il procure plusieurs informations. La première est que le polissage est une méthode viable de préparation des échantillons, puisqu'il permet d'obtenir des surfaces avec des rugosités comparables ou inférieures à celles obtenues par dépôt de couches minces. La seconde est que le mécanisme de polissage s'effectue par clivage et non par amorphisation puis arrachement. Cela s'explique par une très grande dureté associée à une fragilité importante du matériau qui se clive plutôt que de se déformer. Cette hypothèse est confirmée par le fait que je n'ai jamais observé

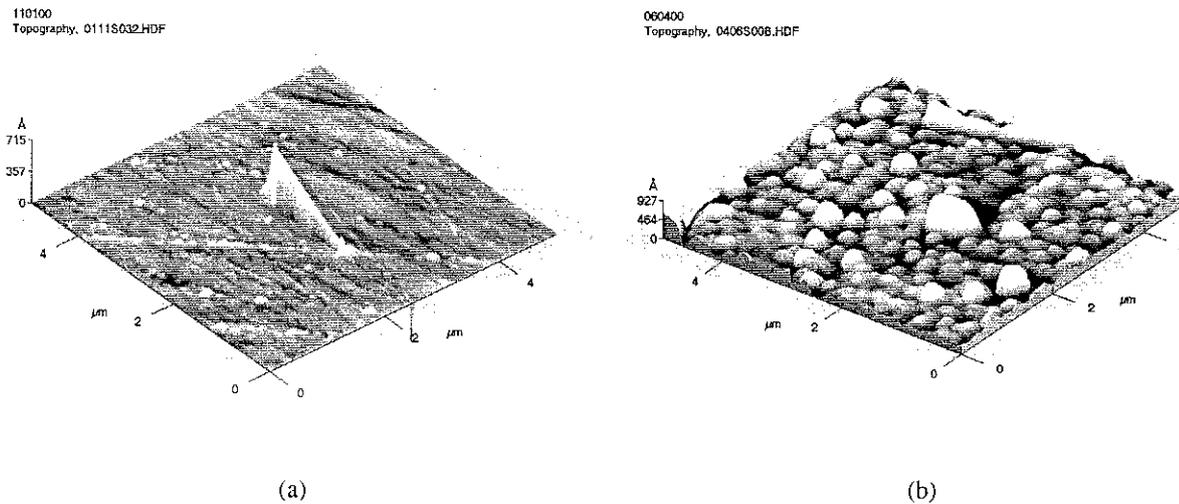


FIG. 4.4 – Image par microscopie à force atomique de la surface d'un monocristal d'YBCO poli mécaniquement (a) et d'une couche mince orientée (001) (b). Des rayures très fines sont visibles sur la surface polie, néanmoins sa rugosité ( $\sim 10 \text{ \AA}$ ) est bien plus faible que celle de la couche mince ( $\sim 90 \text{ \AA}$ ). La ligne très haute de la figure (a) est due à une erreur de régulation.

une inclusion de diamant sur la surface des cristaux. Le rugosité mesurée est encore supérieure à la longueur d'onde de Fermi. En revanche, après polissage ionique, la rugosité est diminuée. Des mesures précises doivent être faites pour vérifier la possibilité d'atteindre la limite permettant d'avoir un transport spéculaire à l'interface.

Une observation délicate de la surface permet de mesurer une faible modulation de la topographie de la surface. On peut visualiser différents défauts tels que la jonction de deux bandes sombres. La similitude entre ces bandes alternativement claires et sombres et les macles observés sous lumière polarisée est frappante. Pour que les macles soient observables avec un AFM, il faut qu'il existe une différence d'altitude entre les orientations (100) et (010). Cette différence d'altitude peut s'expliquer par une dureté différente entre les directions (100) et (010). Des anisotropies dans les propriétés mécaniques de l'YBCO ont effectivement été mesurées [115]. Ce qui est observé est alors un contraste topographique.

Il faut noter que la modulation mesurée est très faible et n'est pas observée sur tous les cristaux caractérisés par AFM. En effet, la différence d'altitude moyenne entre une bande sombre et une bande claire est de  $5 \text{ \AA}$  ce qui est inférieur à la rugosité de la surface.

En conclusion, la caractérisation topographique de la surface après polissage est encourageante même si la rugosité reste supérieure à la longueur d'onde de Fermi dans l'YBCO. Dans les meilleurs cas, il est même possible d'observer un contraste dû aux macles. Cela est un résultat nouveau puisqu'auparavant, la seule méthode d'observation des macles était la microscopie électronique de transmission<sup>1</sup>. Il est même possible d'étudier par AFM les défauts associés aux macles comme par

1. J'observe les macles par microscopie optique sur des monocristaux relativement peu maclés. Les études précédentes ont généralement étudié les macles sur des échantillons texturés sur lesquels la densité de macles est bien plus

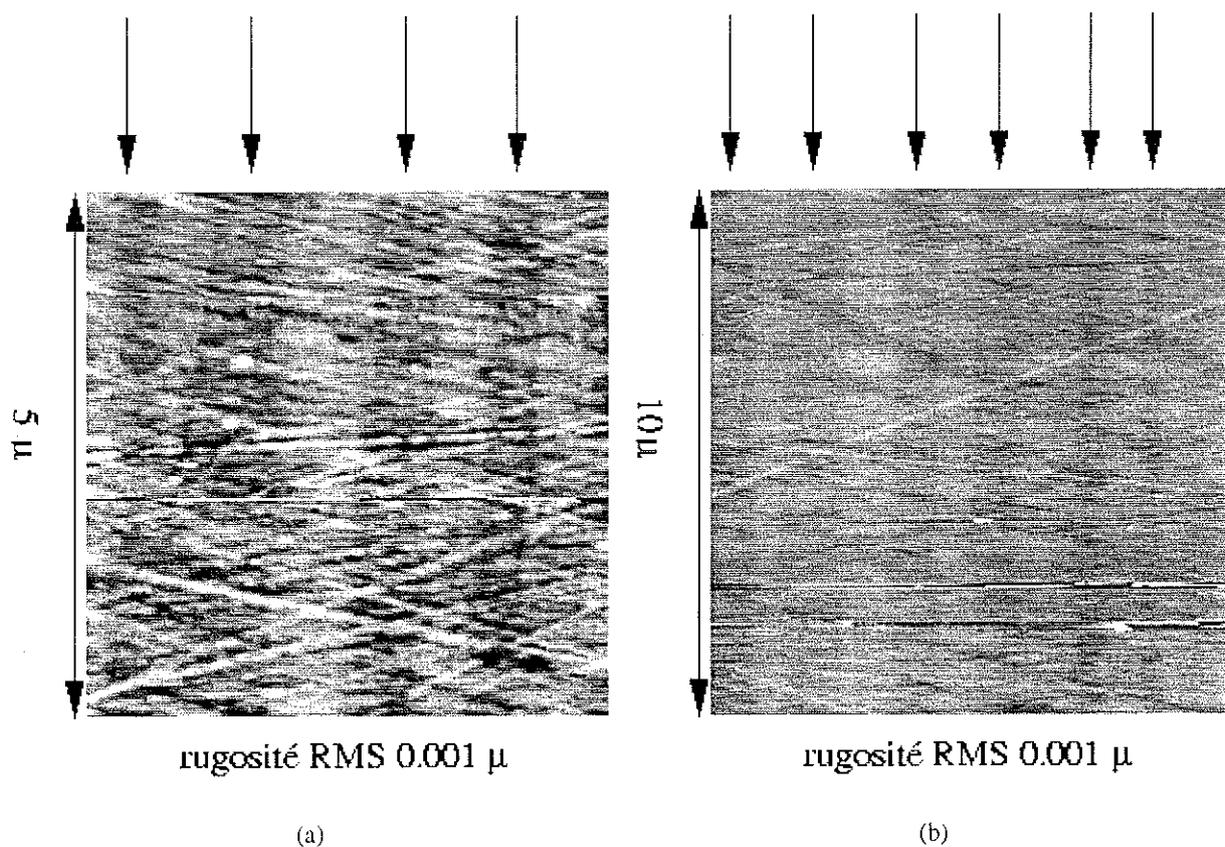


FIG. 4.5 – Observation d'une modulation d'altitude à la surface d'un cristal poli pour une surface de  $5\mu\text{m}^2$  (a) et une surface de  $10\mu\text{m}^2$  (b). Les bandes sombres sont soulignées par des flèches noires. Sur l'image (a) les deux bandes sombres de gauche se rejoignent.

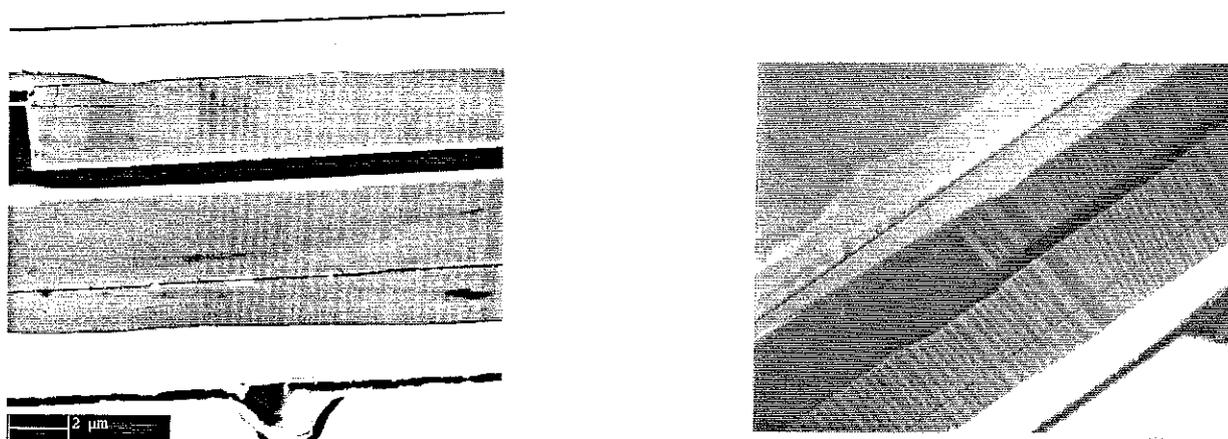


FIG. 4.6 – Observation des macles au microscope électronique et comparaison avec la photo de la même région prise sous lumière polarisée. Les mêmes structures sont observées sur les deux surfaces ce qui nous permet d'interpréter le contraste comme deux orientations cristallographiques différentes.

exemple la jonction de deux domaines (cf fig. 4.5a).

### 4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La dernière façon de caractériser la surface du cristal est de l'observer par microscopie électronique à balayage. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition chimique, la topographie et la cristallinité du matériau par l'étude des lignes de Kiguchi. Malheureusement en raison de la faible épaisseur des cristaux, aucune ligne de Kiguchi n'a pu être observée. En revanche, les observations usuelles de la surface ont révélé elles aussi des lignes de macles ce qui est tout à fait surprenant pour un usage standard du MEB. De telles lignes claires et sombres peuvent représenter une surface en dents de scie à condition que cette surface soit bien lisse à l'échelle des électrons. Or, aux énergies utilisées, la longueur d'onde des électrons est bien inférieure à la rugosité de la surface et aucune diffusion spéculaire n'est possible. Le contraste observé n'est pas dû à la topographie mais plutôt à la canalisation des électrons. Cela signifie qu'il existe un ordre cristallin très proche de la surface et l'observation d'un contraste entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  implique la présence d'oxygène à proximité de celle-ci. Un autre groupe a d'ailleurs réalisé des observations similaires et en a tiré les mêmes conclusions [17].

En conclusion, j'ai utilisé tous les moyens à ma disposition pour obtenir le plus d'informations possibles sur la qualité de la surface. S'il est clair que la qualité dépend avant tout de l'échantillon, de grandes lignes ont cependant été dégagées :

1. La surface est très peu rugueuse. La rugosité doit même être améliorée après le polissage ionique.

importante.

2. Les meilleures surfaces obtenues (temps de polissage optimisé, bonne qualité du monocristal), présentent un caractère cristallin ainsi qu'une bonne stoechiométrie en oxygène à proximité de la surface.

La possibilité d'obtenir de telles qualités structurales au niveau de la surface n'était pas garantie au début de ce travail. Ces résultats sont très encourageants quant à la viabilité de la technique de fabrication utilisée.

## 4.2 Electrique

Dans le paragraphe précédant, j'ai montré que la qualité topographique et structurale de la surface est satisfaisante même si des progrès doivent encore être réalisés. Dans cette partie je m'intéresse au couplage entre l'électrode d'or et la masse du matériau. Celui-ci s'effectue par une fine couche en surface, dont les caractéristiques sont inconnues, qui joue le rôle d'une barrière de potentiel.

Je montre en premier lieu, comment estimer la barrière de potentiel d'interface en mesurant la résistance du contact. Les résultats obtenus n'étant pas en accord avec les observations expérimentales, je présente en deuxième partie un modèle simple qui permet de définir un critère quant à la nature du transport à travers l'interface.

### 4.2.1 Résistance de contact

L'objectif que nous nous sommes fixé, est d'arriver à préparer des surfaces d'YBCO ayant les mêmes propriétés que le volume du supraconducteur. En raison de la mobilité de l'oxygène dans les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$ , toute surface sera désoxygénée au moins sur quelques couches atomiques. Comme l'YBCO devient isolant dès que la stoechiométrie s'approche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.2}$ , il y aura une couche native isolante, ou de faible conductivité, à la surface du cristal. Un contact réalisé sur la surface sera sensible à la hauteur et à la largeur de la barrière de potentiel créée par cette couche. Une étude précise de l'interface en fonction du temps et de l'atmosphère d'exposition [120] a révélé la croissance d'une couche d'oxyde et/ou une amorphisation de la surface.

La résistance d'un contact électrique va dépendre de l'épaisseur et de la hauteur de la barrière de potentiel. La mesure donne donc une information sur la barrière de potentiel. Il n'est pas nécessaire d'avoir une barrière de potentiel isolante pour mesurer une résistance d'interface finie : un désaccord des vitesses de Fermi ou de la masse effective suffisent. Une couche désordonnée à la surface agira de la même façon. La manière la plus simple d'obtenir l'information est de relier la résistance au coefficient de transmission de l'interface.

Une formule donnée dans [45, 74] permet d'estimer la résistance d'une interface SHTC-N :

$$R_c = \frac{\hbar}{e^2} \frac{2\pi^2}{k_F^2 D} \quad (4.1)$$

où  $R_c$  est la résistance du contact ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ),  $k_F$  le plus petit des vecteurs d'ondes de Fermi et  $D$  le coefficient de transmission de l'interface. Cette formule se comprend en associant à chaque canaux de conduction de taille  $\sim \lambda_F^2 = (2\pi/k_F)^2$  une coefficient de transmission  $D$  et un quantum de conductance  $\hbar/e^2$ . Expérimentalement cela revient à mesurer la résistance du contact et à la multiplier par la surface du contact. La limite théorique de la valeur de la résistance de contact est donc de l'ordre de  $R_c^0 \sim 10^{-11} \Omega \cdot \text{cm}^2$  en prenant  $D = 1$  et  $k_F = 10^{10} \text{ m}^{-1}$ .

De nombreuses expériences ont été réalisées pour atteindre cet objectif. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur des monocristaux ou des couches minces clivées *in situ* [177, 178]. La résistance de contact reste néanmoins 100 fois plus élevée que la limite théorique.

D'autres techniques de réalisation de contact, incluant des étapes de recuit thermique sous oxygène, ou de traitement par plasma oxygène, permettent d'atteindre des résistances de contact comprises entre  $10^2$  et  $10^4$  fois la valeur théorique [133]. Les préparations *ex situ* n'arrivent qu'à des résistances de l'ordre de  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$  sans recuit sous oxygène. La résistance de contact la plus faible que j'ai obtenue est de  $R_c \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$  après un décapage ionique à froid et l'évaporation *in situ* de l'électrode en or. Cela signifie un coefficient de transmission de l'ordre de  $D = 10^{-5}$  qui est faible et typique d'un régime tunnel. Or la mesure du comportement de la jonction a plutôt révélé un comportement de type Andreev incompatible avec un coefficient de transmission aussi faible (cf chap. 5).

Il semblerait que les résistances de contact élevées, mesurées sur l'YBCO et les SHTC en général, ne soient pas uniquement dues à une désoxygénisation et à l'amorphisation des couches superficielles. En effet, nous avons vu au paragraphe 2.3.2 qu'en raison de leur grande constante diélectrique et de leur faible densité de porteurs, les SHTC sont sujets à des zones de déplétion aux interfaces [179]. Ces zones jouent un rôle important dans la résistance de contact car elles agissent comme des barrières de potentiel. En estimant la largeur de la zone de déplétion à  $15 \text{ \AA}$  et en imposant un facteur de transmission de  $D = 10^{-2}$  afin d'avoir une résistance d'interface identique aux résultats expérimentaux, on trouve, en appliquant la formule 4.1 que la hauteur de la barrière de potentiel doit être de l'ordre de  $0.1 \text{ eV}$ .

Cette argumentation explique les mesures de résistances de contact plus élevées que l'estimation théorique. Par contre, elle n'explique pas pourquoi on observe un couplage Andreev même pour des résistances d'interface élevées. La façon la plus simple de trouver une explication est d'introduire une forte inhomogénéité de l'interface. La conductance de la jonction est dominée par les quelques canaux qui ont un coefficient de transmission proche de 1. Cela signifie que la surface effective de la jonction est 100 plus faible que la surface mesurée. Cette hypothèse doit être prise en compte puisque des mesures résolues spatialement ont montré que l'effet de proximité induit dans une couche d'or déposée sur de l'YBCO dépend fortement de la position [81].

Une façon moins intuitive d'expliquer l'observation d'un effet Andreev pour une interface opaque est d'introduire l'effet du désordre. L'effet Andreev implique deux particules et, de ce fait, est proportionnel à  $D^2$  : il doit disparaître pour des faibles transparences. Sur une interface S-N où S est un supraconducteur BCS, le désordre dans le métal normal va avoir tendance à augmenter la proba-

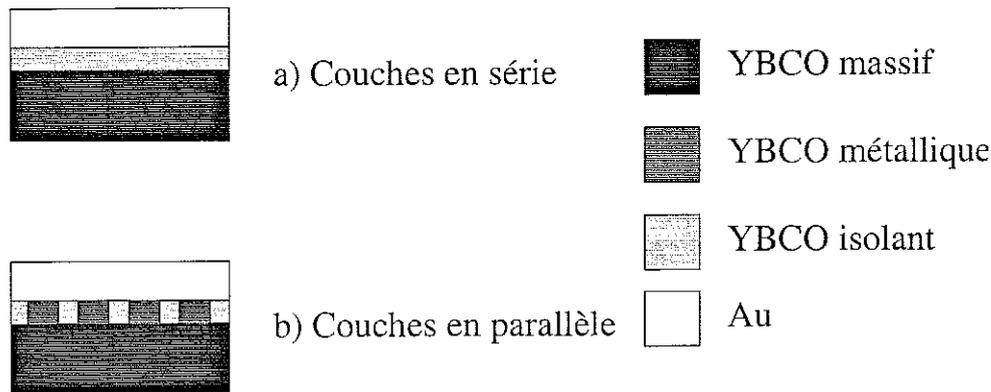


FIG. 4.7 – modélisation d'une jonction sur un SHTC. a) On a une couche d'YBCO déoxygenée symbolisée par la couche d'isolant et une couche d'YBCO désordonnée mais métallique en série. b) les deux couches sont en parallèles.

bilité de retour de l'électron sur l'interface, ce qui augmente la probabilité de réflexion d'Andreev à  $D$  [67, 107, 70]. Ces phénomènes se produisent sur des longueurs  $L_{\Delta} = \sqrt{\frac{\hbar D_i}{2\Delta}}$ , où  $D_i = \frac{1}{3}v_F l_p$  est la constante de diffusion du matériau et  $l_p$  le libre parcours moyen des quasiparticules. On estime cette longueur à  $L_{\Delta} \sim 5 \text{ \AA}$  en utilisant les valeurs de la littérature ( $v_F \sim 10^5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $l_p \sim 300 \text{ \AA}$  et  $\Delta = 20 \text{ meV}$ ) ce qui est très petit et implique un nombre important de défauts à l'interface. En revanche le fait d'avoir une symétrie de type  $d_{x^2-y^2}$  pourrait induire une augmentation de cet effet : les noeuds du gap autorisent peut-être des paires condensées à se casser et les quasiparticules en résultant vont garder la cohérence de phase sur une longueur  $L_T = \sqrt{\frac{\hbar D_i}{2k_B T}}$  susceptible de devenir importante à basse température.

Il semble donc qu'une compréhension totale de l'interface ne soit pas possible pour l'instant et d'autres expériences sont nécessaires pour déterminer les caractéristiques d'un contact de manière univoque. Nous avons néanmoins besoin d'un critère déterminant la nature (Andreev ou tunnel) du transport à travers l'interface. C'est l'objectif du modèle phénoménologique que je présente dans le prochain paragraphe.

## 4.2.2 Modèle simple de l'interface

A partir des conclusions du paragraphe précédent il est clair que la valeur absolue de la résistance de l'interface n'est pas un critère suffisant pour déterminer la nature du contact sur l'YBCO.

Afin d'obtenir plus d'informations sur l'interface, on introduit un modèle simple consistant à considérer à la surface du cristal, une couche d'isolant et une couche de métal normal. Il y a deux possibilités :

1. L'isolant couvre toute la surface du supraconducteur. Le contact est donc une mise en série d'une couche isolante et d'une couche normale (cf fig. 4.7a).
2. L'isolant ne couvre pas entièrement la surface du supraconducteur. Le contact est donc une mise en parallèle d'une couche isolante et d'une couche normale (cf fig. 4.7b).

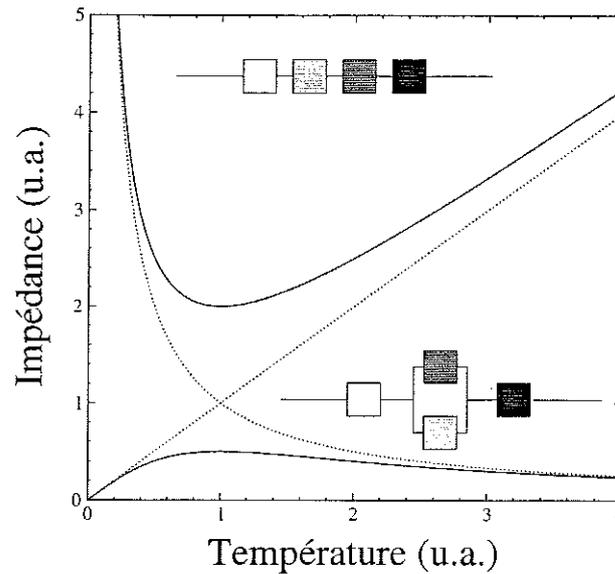


FIG. 4.8 – Dépendance en température des deux configurations envisagées. La légende est la même que pour la figure 4.7.

Cette description peut paraître simpliste mais elle permet d'établir une systématique dans l'interprétation des résultats. Phénoménologiquement, la couche d'isolant représente une couche désoxygénée épaisse et la couche métallique pourrait représenter la zone de déplétion, par exemple. C'est en observant la dépendance en température qu'on accède à l'information supplémentaire apportée par ce modèle.

La figure 4.8 montre la dépendance en température des deux configurations envisagées. Dans le cas des couches en série, à basse température la conductivité est limitée par la couche d'isolant et c'est le terme isolant qui domine. Par contre on s'attend à un comportement métallique à basse température dans le cas des couches en parallèle. Comme le modèle ne tient pas compte de l'effet tunnel ou des défauts de la couche d'isolant, on ne doit pas s'attendre à une divergence de la résistance à basse température. Je pense qu'il faut principalement s'attacher au comportement global de la caractéristique comme sa courbure.

Une courbure positive de la caractéristique  $R(T)$  sera synonyme de comportement isolant et le transport par effet tunnel dominera à basse température.

Dans le cas contraire on aura un comportement métallique.

Des résultats typiques obtenus sur des jonctions ayant des comportements différents sont montrés sur la figure 4.9. Plutôt que de simplement considérer la valeur  $R(0\text{mV}, T)$  j'ai indiqué les valeurs normalisées :  $R(V_-, T)/R(V_+, T)$  où  $V_+$  et  $V_-$  représentent respectivement des tensions supérieures ou inférieures au gap supraconducteur. Cela permet de s'affranchir de l'influence éventuelle d'une résistance en série avec la jonction, qui aurait un comportement métallique dominant le comportement global. C'est le cas par exemple si la mesure effectuée n'est pas vraiment dans une géométrie 4-fils.

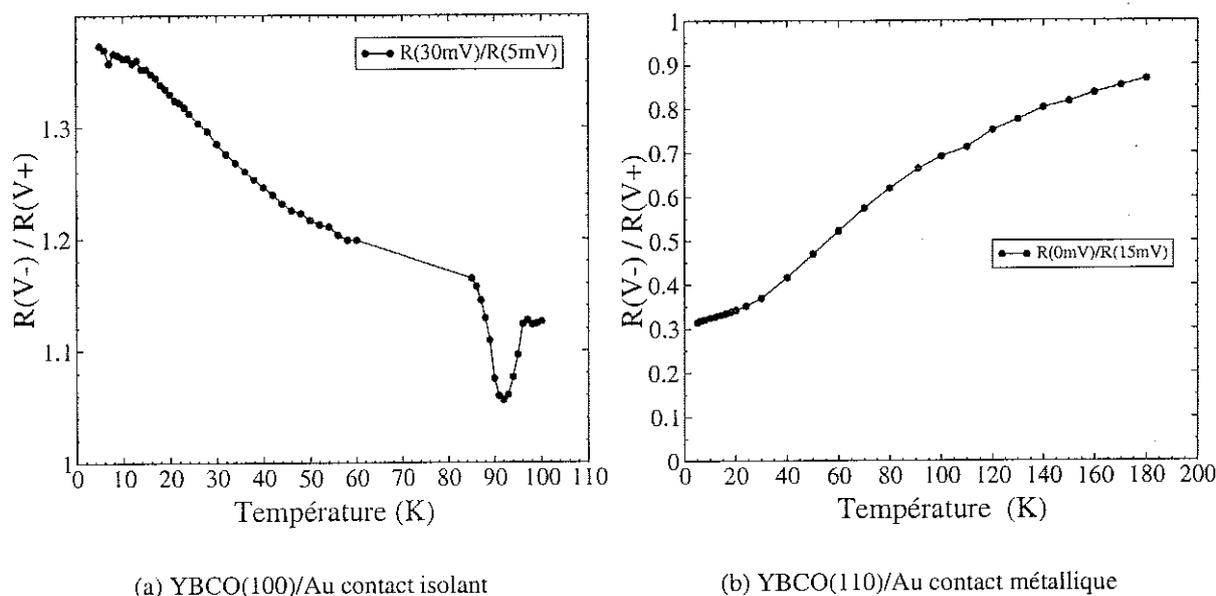


FIG. 4.9 – Mesures effectuées sur deux jonctions différentes et montrant un comportement opposé. Dans le cas isolant, la valeur de la résistance à tension nulle est exclue à cause du pic dû aux états liés d'Andreev (cf Chap. 2 partie 2.3.1)

## Conclusion

Dans ce chapitre j'ai analysé les surfaces des cristaux polis par des méthodes de microscopie. La rugosité des surfaces est très faible mais encore trop élevée pour permettre une diffusion spéculaire à travers l'interface. L'observation des macles par microscopie à force atomique et par microscopie électronique à balayage confirme la présence d'un ordre cristallin à proximité de la surface. D'autres méthodes notamment de diffraction électronique à faible énergie (LEED) permettraient de confirmer ces résultats.

La caractérisation électrique révèle que la résistance d'interface n'est pas un critère suffisant pour expliquer le comportement global des jonctions. Un modèle phénoménologique a été introduit qui permet de définir un critère spécifique à la nature du transport à travers l'interface.



# Chapitre 5

## Résultats expérimentaux

### Introduction

Je consacre ce chapitre à la présentation des résultats obtenus sur les jonctions réalisées pendant la thèse. Je distingue les résultats selon la nature du transport à travers l'interface et je montre qu'elle est déterminée par la procédure de fabrication.

### 5.1 Limite tunnel

#### 5.1.1 Orientation (100)

Je présente et j'analyse dans cette partie les mesures réalisées sur deux monocristaux maclés d'YBCO dopés optimum (Y33b et Y40b). Les surfaces polies, sur lesquelles les jonctions YBCO/Au ont été réalisées, sont normales à la direction (100).

Les jonctions ont été élaborées comme décrit dans le chapitre 3 sans qu'aucun polissage ionique ne soit effectué. L'interface entre l'Au et l'YBCO est donc celle résultant uniquement du polissage mécanique du cristal. Trois jonctions ont été lithographiées sur chaque cristal et je présente les mesures effectuées sur une seule jonction de chaque cristal. En effet, pour le cristal Y33b, une seule jonction a pu être mesurée et dans le cas du cristal Y40b, deux jonctions ont été mesurées et ont montré des comportements identiques.

Les mesures de  $G(T) = dI/dV(V_{\text{pol}}, T)$  et de  $G(V) = dI/dV(V, T_{\text{fixe}})$  ont été réalisées dans un bain d'hélium (300 K  $\rightarrow$  4 K) ou dans un réfrigérateur à He<sub>3</sub> (300 K  $\rightarrow$  0.5 K).

Je commence par présenter les mesures en fonction de la température de la conductance à polarisation fixée :  $G(T)$ . En analysant ces mesures à l'aide du modèle phénoménologique présenté au paragraphe 4.2.2 du chapitre 4, je détermine la nature de transport à travers l'interface. Nous verrons que pour les jonctions élaborées sans polissage ionique à froid, le transport à travers l'interface est systématiquement dans un régime tunnel.

Je présente ensuite les mesures de conductance dynamique  $G(V)$  qui, dans un régime tunnel,

donnent des informations sur la densité d'états du supraconducteur comme nous l'avons vu au chapitre 2. En dessous de la température critique, j'ai pu observer, de manière reproductible d'un échantillon à l'autre, un creusement de la densité d'états.

**Nature du transport à l'interface :** La figure 5.1a représente l'évolution avec la température ( $T$ ) de la conductance dynamique de la jonction Y33bJ3 polarisée avec différentes tensions ( $V$ ). Plusieurs points sont remarquables sur ces courbes :

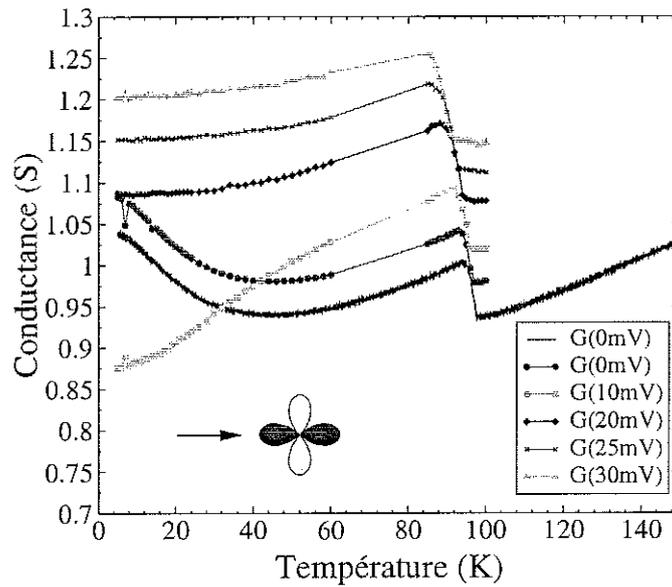
- La conductance diminue lorsque la  $T$  diminue ce qui est significatif d'une interface isolante.
- La variation totale entre  $T = 150$  K et  $T = 5$  K est inférieure à 15% ce qui est une indication d'un transport majoritairement par effet tunnel, en principe indépendant de la température.
- Les deux courbes de  $G(T, 0\text{mV})$  diffèrent en valeur absolue bien que leur comportement en température soit identique. L'erreur de mesure absolue est inférieure à 5%. Elle peut provenir de plusieurs facteurs dont le principal est la variation de la petite modulation alternative de la tension.

Pour connaître la hauteur de la barrière d'interface, il faut déterminer la valeur de la polarisation qui permet de retrouver un comportement métallique, avec la température, de la conductance de l'interface. Dans le cas d'une « bonne » interface isolante, la barrière d'interface doit être de l'ordre de quelques 0.1 eV au moins pour limiter les effets de hauteur finie. Cependant, je ne peux pas accéder à des polarisations supérieures à une hauteur de barrière de l'ordre de 0.1 eV, puisque cela implique l'injection d'un courant trop important dans la jonction. Un courant trop fort risque en effet, de détruire la jonction ou de fausser l'interprétation de la mesure :

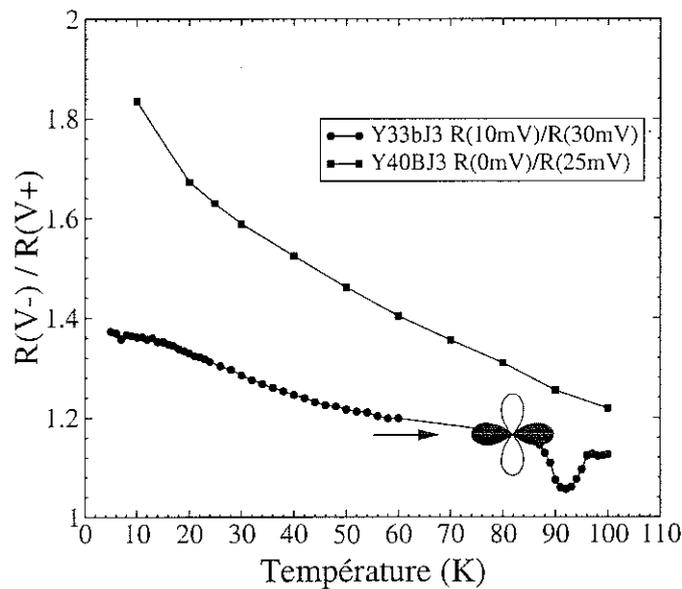
- en chauffant l'échantillon par la puissance dissipée dans la résistance d'interface;
- en dépassant le courant critique de la jonction.

Il ne m'est donc pas possible de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface YBCO/Au. En réalisant des jonctions directement après le polissage mécanique de la surface, je suis donc obligé de me contenter d'une barrière d'interface native mal caractérisée. Cependant, on remarque que le comportement isolant est plus important pour les basses que pour les hautes énergies. Cela est dû à la présence du gap supraconducteur comme je l'explique dans le prochain paragraphe.

La figure 5.1b représente l'évolution avec  $T$  du rapport des résistances dynamiques ( $1/G(T)$ ) à basse et à haute tension des deux jonctions YBCO(100)/Au. Normaliser les résistances de cette façon permet de tester la présence d'un gap. Si sa valeur en eV est comprise entre les deux tensions, alors le comportement isolant est plus marqué. La variation relative en température du rapport  $R(10\text{mV})/R(30\text{mV})$  dans le cas de la jonction Y33bJ3 est de l'ordre de 25%, alors que la variation correspondante de la résistance seule  $R(10\text{mV})$  de la jonction est inférieure et vaut 16%. J'en conclus qu'il existe un gap entre ces deux tensions qui joue qualitativement le rôle d'une barrière isolante. Ce comportement est aussi vérifié dans le cas de la jonction Y40bJ3 et confirme qu'on mesure dans les deux cas un comportement lié à la supraconductivité dans l'YBCO.



(a) Variation avec la température de la conductance de la jonction Y33bJ3 pour différentes polarisations. On observe un comportement isolant avec la température pour toute les polarisations. L'augmentation de la conductance à énergie nulle ( $V=0\text{mV}$ ) est due à l'apparition des états liés d'Andreev.



(b) Le comportement isolant des deux jonctions s'accroît lorsqu'on normalise la résistance à basse tension par celle à haute tension. Cela indique la présence d'un gap dont la valeur est comprise entre ces deux tensions.

FIG. 5.1 – Comportement avec la température de la résistance d'interface à polarisation fixe de jonctions YBCO(100)/Au. La flèche indique le sens d'injection du courant par rapport aux maxima et au noeuds du gap supraconducteur. Les deux jonctions, réalisées sur deux cristaux différents, ont un comportement isolant.

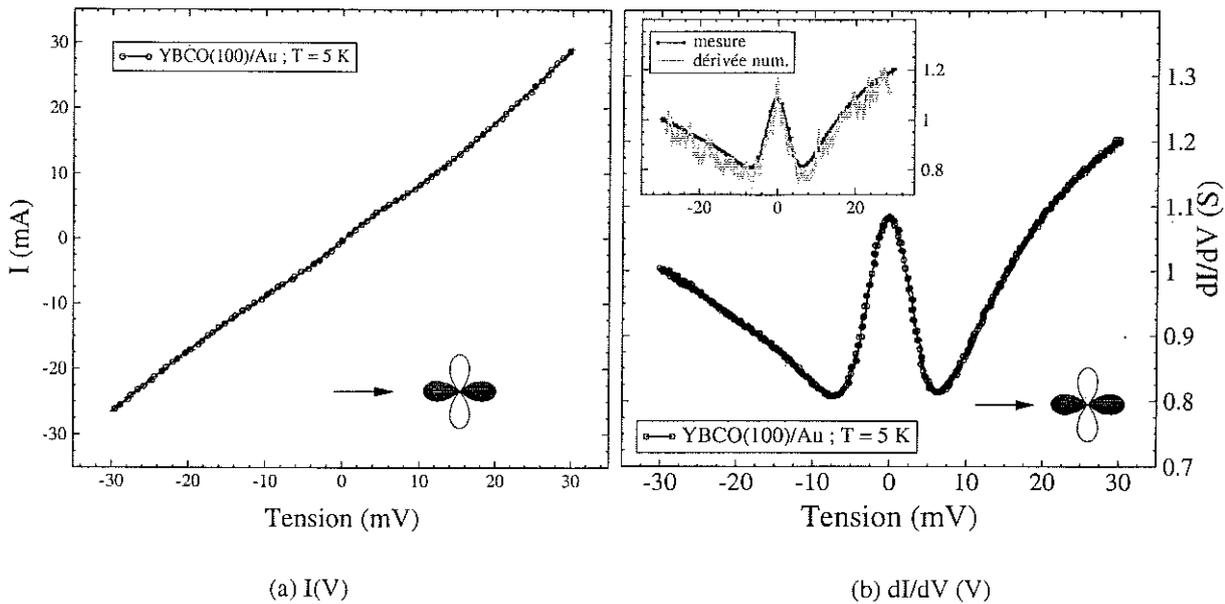


FIG. 5.2 – Mesures des caractéristiques  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  pour la jonction Y33bJ3.

En conclusion, le comportement isolant des deux jonctions est la signature d'un transport par effet tunnel à basse température. Le comportement isolant s'accroît lorsqu'on normalise la résistance à basse tension par celle à haute tension. Cela indique la présence d'un gap d'énergie compris entre 10 mV et 30 mV. Celui-ci n'est pas dû à la barrière d'interface mais au supraconducteur. Je présente dans le prochain paragraphe les spectres tunnel de conductance dynamique  $G(V)$  qui nous renseigneront sur la densité d'états dans le supraconducteur.

**Étude des spectres  $dI/dV - V$  :** La figure 5.2a et b représente les courbes expérimentales  $I(V)$  et  $dI/dV(V)$  à  $T = 5$  K. Pour référence et validation de la mesure, la dérivée numérique de la courbe  $I(V)$  est comparée à la mesure directe par détection synchrone. On observe encore un petit décalage inférieur à 6% sur la valeur absolue de la conductance (médaillon). Ce décalage a plusieurs explications et n'a aucune influence sur l'interprétation des résultats. Cela prouve que la technique expérimentale employée permet une mesure de la valeur absolue de la conductance.

La courbe  $I(V)$  présente peu de structure visible contrairement à la courbe de la conductance  $G(V)$ . C'est pourquoi je montrerai par la suite uniquement les courbes de conductance dynamique puisque c'est là qu'est contenue la majeure partie de l'information sur la supraconductivité, comme je l'ai expliqué au chapitre 2.

On note que la procédure expérimentale inclut un balayage de la tension de  $0 \rightarrow -V_{max} \rightarrow V_{max} \rightarrow 0$ . Cela permet d'observer les effets du chauffage de la jonction dus au courant injecté. Sur les courbes de la fig. 5.2, aucune hystérésis n'est observée ce qui permet de conclure à l'absence de chauffage de la jonction, bien que la densité de courant soit importante :  $J_{max} = 4000$  A/cm<sup>2</sup>.

En ne considérant pas, pour l'instant, le pic de la conductance à tension nulle, on observe un

creux dans  $G(V)$  pour des tensions proches de zéro. Qualitativement cela signifie, lorsqu'on est dans la limite tunnel, que la densité d'états est plus petite au niveau de Fermi ( $V = 0$  mV). D'après les courbes calculées dans le chapitre 2, la présence du gap supraconducteur implique pour des tensions inférieures à son amplitude, une densité d'états fortement dépréciée. Sur la courbe  $G(V)$  de la fig. 5.2b, on remarque un changement de pente au niveau de la tension  $V = 20$  mV. Le nombre de porteurs disponibles dans le supraconducteur diminue donc fortement lorsque leur énergie est inférieure à 20 meV. Cette tension est reliée à l'amplitude d'un gap (voir chap. 2).

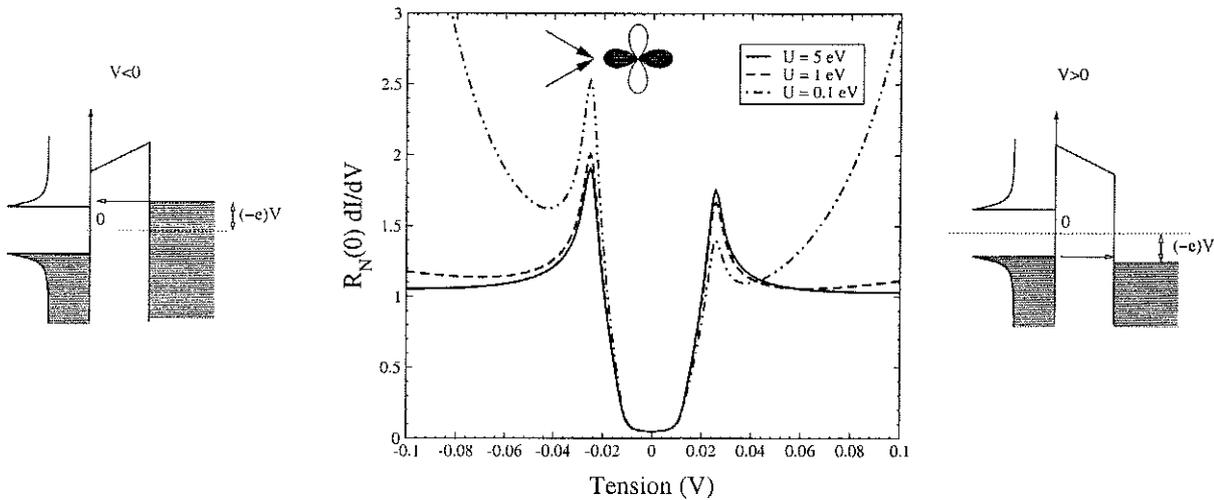
La détermination précise de ce gap n'est pas aisée en raison de l'aspect arrondi de la courbe. Cet arrondissement ainsi que l'absence de structures bien résolues énergétiquement sont intrinsèques au matériau et ne sont pas dûs à la méthode expérimentale. La température étant de 5 K, la largeur thermique de l'ordre de  $kT$  vaut 0.5 meV, ce qui est bien plus petit que la largeur intrinsèque des structures observables sur la courbe de la fig. 5.2b. Il en est de même pour la modulation de la polarisation qui est fixée à 25  $\mu$ eV. Les résultats produits par d'autres groupes de recherche, travaillant sur des échantillons similaires (jonctions planaires YBCO-N dans le plan basal), sont cohérents avec mes observations [10, 121, 61].

Comme le transport à travers l'interface se réalise majoritairement par effet tunnel, la mesure de la conductance donne la densité d'états. La densité d'états mesurée sur la courbe de la fig. 5.2 n'est pas symétrique. Plusieurs raisons peuvent expliquer une asymétrie [63] :

- Elle est intrinsèque à la structure de bande du supraconducteur ou à la structure du gap supraconducteur.
- Elle provient de la dépendance en énergie du coefficient de transmission.
- Elle provient d'une barrière de potentiel asymétrique.

La deuxième hypothèse est la plus simple à vérifier car cet effet est relativement facile à modéliser. La figure 5.1 montre les calculs de spectres de conductance pour une symétrie  $d$ , qui tiennent compte d'un coefficient de transmission dépendant de la différence de potentiel. On remarque sur les courbes calculées que l'asymétrie est plus prononcée lorsque la barrière est épaisse ou de faible hauteur. L'asymétrie observée sur la fig. 5.2b est opposée à celle induite par un coefficient de transmission dépendant de l'énergie. L'asymétrie peut être rétablie dans certaines configurations décrites dans [64] mais il faut alors connaître la position exacte du niveau de Fermi par rapport aux bandes de valence et de conduction de l'isolant. Cela est impossible dans le cas des barrières intrinsèques des SHTC puisque la nature exacte de l'isolant n'est pas connue.

Il est aussi relativement simple de modéliser l'effet d'une barrière asymétrique. En introduisant des barrières d'interface asymétriques où l'énergie d'extraction est plus petite du côté métallique, on trouve une asymétrie identique à celle mesurée expérimentalement uniquement dans l'état normal. Dans l'état supraconducteur, les pics de cohérence semblent avoir une asymétrie opposée à celle mesurée expérimentalement [65]. On ne peut donc pas expliquer l'asymétrie mesurée par un effet de barrière.



TAB. 5.1 – Explication de l'observation d'une asymétrie dans le coefficient de transmission due à la présence d'un gap dans le supraconducteur.

La transmission est plus élevée si la différence de potentiel est négative c'est à dire que l'électrode normale est énergétiquement supérieure à l'électrode supraconductrice. Une telle asymétrie n'est pas observée expérimentalement.

Il reste comme possibilité d'explication de l'asymétrie mesurée soit :

- une asymétrie dans la densité d'états de l'état normal qui induit une asymétrie dans la densité d'états de l'état supraconducteur ;
- l'asymétrie observée est intrinsèque à l'état supraconducteur.

De telles hypothèses ne peuvent être clarifiées qu'en étudiant la dépendance en  $T$  de l'asymétrie. Dans l'état actuel des mesures sur le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  aucun pic de cohérence<sup>1</sup> bien défini n'a pu être observé pour des courants injectés dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Or l'analyse en  $T$  réalisée dans le cas du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  s'appuie sur l'observation des ces pics [38] et sur leur amplitude relative ; il est donc impossible de poursuivre plus loin l'étude de l'anisotropie. Il doit être clair cependant qu'un coefficient de transmission dépendant de l'énergie ainsi qu'une barrière de potentiel asymétrique ne suffisent pas à justifier les asymétries mesurées expérimentalement.

Comme aucun pic de cohérence n'est observé, on peut se demander si le gap mesuré est un gap supraconducteur. Il est clair que dans le volume du matériau l'état supraconducteur existe, puisqu'une mesure de résistivité indique la transition. De plus les anomalies observées à  $T_c$  dans les courbes  $G(V_{pol}, T)$  (cf. fig. 5.1) montrent qu'on est sensible au niveau de la jonction à la supraconductivité dans le bulk soit directement soit à cause d'une fausse mesure à quatre points qui me rend sensible aux redistributions de courant dans le matériau. L'observation d'un pic à énergie nulle dans la conductance est un argument majeur indiquant la présence de supraconductivité en surface,

1. Cette appellation n'est peut-être pas reconnue et il ne faut pas la confondre avec le pic dans le temps de relaxation spin-réseau mesuré par RMN. Elle se justifie par le fait que la densité d'état BCS s'écrit en fonction des facteurs de cohérences  $u_k$  et  $v_k$  :  $N(\epsilon) = u_k^2 - v_k^2$ .

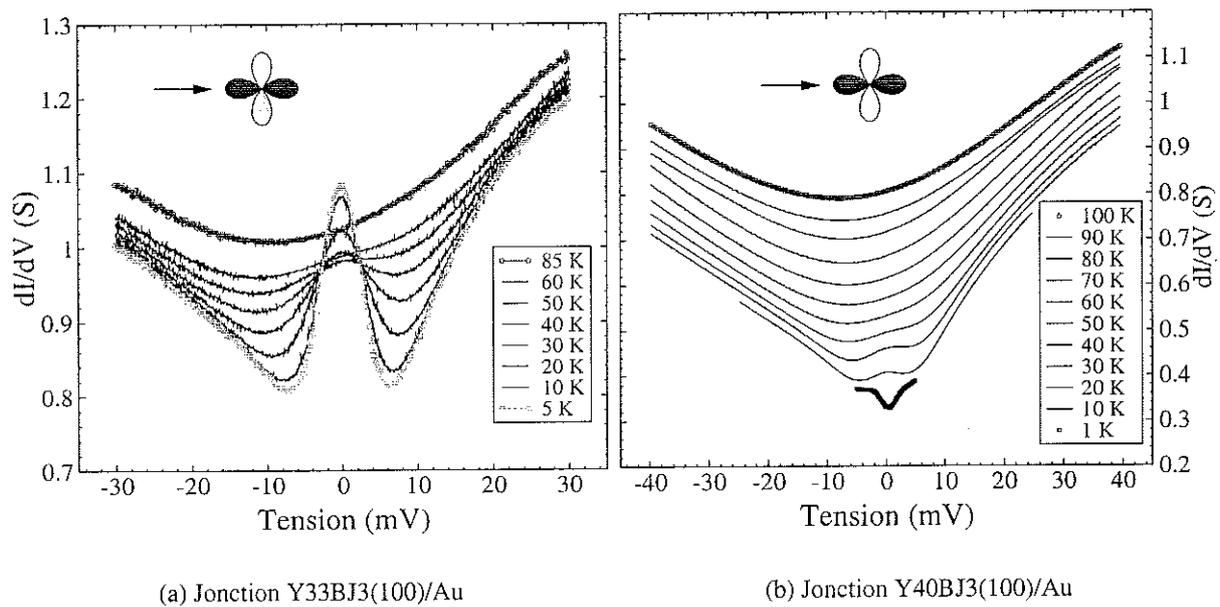


FIG. 5.3 – Dépendance en température de la conductance dynamique pour deux jonctions orientées (110).

puisque ce pic observé par de nombreux groupes est interprété comme la signature d'états liés d'Andreev (cf. chap. 2 paragraphe 2.3.1) intimement reliés à la supraconductivité et au paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$ . Le fait de ne pas observer des pics de cohérence bien déterminés provient probablement du fait que les quasi particules ne sont pas bien définies dans les cuprates et en particulier dans YBCO. Dans les composés Bi-2212, les pics de cohérence sont bien mieux définis et coexistent avec une structure associée au pseudogap [10]. Cela est d'ailleurs cohérent avec le fait que seules les mesures d'ARPES dans le Bi-2212 ont donné des résultats satisfaisants alors que les mesures d'ARPES dans YBCO [11, 12] n'ont pas permis d'observer un gap ou un pic de quasiparticules dans l'état supraconducteur, à moins que le cristal soit surdopé et donc dans une limite métallique [13].

La géométrie que nous avons choisie pour étudier l'interface YBCO/Au étant stable à la fois géométriquement et chimiquement avec la température, l'étude complète en fonction de  $T$  apporte des informations très utiles présentées dans le prochain paragraphe.

La figure 5.3 représente l'évolution de  $G(V)$  en fonction de  $T$  pour deux jonctions YBCO(100)/Au réalisées sur des cristaux différents. On distingue :

- Une conductance qui se creuse en dessous d'une tension de l'ordre de 20 mV pour des températures inférieures à  $T_c$ .
- Une asymétrie prononcée des mesures, indépendante de la température.
- Une dépendance en température du fond continu.

2. Cette interprétation pour l'observation de pics à énergie nulle peut-être revue en considérant l'effet des impuretés en surface [14]. Le pic est toujours relié à la symétrie type  $d$  du paramètre d'ordre mais est présent dans toutes les directions. Pour déterminer l'origine de l'anomalie à énergie nulle, il faut étudier le comportement du pic sous champ magnétique ce qui n'a pas été possible de faire rigoureusement pendant la thèse.

Les deux jonctions montrent une dépendance de la conductance au dessus du gap ( $V > 25$  mV) avec la température. Dans le cas idéal où seule la conductance de l'interface est mesurée, aucune dépendance avec  $T$  de  $G(V > V_{gap})$  est attendue. On ne mesure donc pas uniquement la chute de potentiel à l'interface, mais aussi dans une fine couche autour de celle-ci ce qui revient à avoir un effet tunnel inélastique. Le fait que la résistance en série avec l'interface ait un comportement isolant, impose que cette couche soit du côté YBCO. En effet, l'Au a un comportement métallique quelle que soit la température, ce qui n'est pas le cas de YBCO quand il est désoxygéné.

Dans le cas de l'échantillon Y33bJ3 (fig. 5.3a), où la dépendance en  $T$  du fond continu est plus faible, on prouve que la mesure effectuée est bien une densité d'états en déduisant les courbes à hautes températures des courbes à basses températures. Cela est possible d'après l'équation 2.10. Si la densité d'états de l'électrode normale, et si le coefficient de transmission ne dépendent pas de l'énergie alors on peut écrire :

$$G(V,T) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon G(\varepsilon, T=0) \times \frac{df}{d\varepsilon}(\varepsilon + V).$$

En supposant que la courbe mesurée à  $T = 5$  K est équivalente à la courbe mesurée à  $T = 0$  K, on peut donc en déduire toutes les courbes aux températures supérieures à condition que la densité d'états ne dépende pas de la température. La figure 5.4 montre les courbes calculées de cette façon pour la jonction Y33bJ3. Les calculs correspondent remarquablement bien aux mesures effectuées et confirment que la mesure est bien une densité d'états. On peut aussi en conclure que l'évolution de la densité d'états avec la température est figée en dessous de 40 K. Le gap qui est sondé dans ces mesures doit donc être déjà totalement ouvert à proximité de  $T_c/2$ . Dans le cas de la deuxième jonction (fig. 5.3b)) le calcul des courbes à hautes températures à partir de la courbe à basse température ne marche pas et plusieurs raisons l'expliquent :

- La mesure à basse  $T$  n'est pas assez étendue en énergie pour pouvoir être convoluée.
- L'influence de la couche en série avec la jonction est trop importante .
- La densité d'états varie avec la température.

Elles sont essentiellement dues à une qualité insuffisante de la jonction. D'ailleurs, la température critique de ce cristal, mesurée par résistivité, montre une transition élargie et  $T_c$  est comprise entre 85 K et 90 K, ce qui peut signifier un dopage différent du dopage optimum en surface. Dans ce cas, la couche désoxygénée peut être épaisse et avoir une grosse influence sur les spectres mesurés. Néanmoins l'apparition d'une dépression dans la densité d'états évoque la naissance d'un gap dans les excitations en dessous de  $T_c$ . De plus, le fait de mesurer une petite anomalie à énergie nulle similaire à celle de l'échantillon Y33BJ3, indique que la mesure est sensible à l'état supraconducteur du volume.

Pour les deux jonctions dont les mesures sont présentées ici, un pic à énergie nulle a été mesuré. Il est intéressant de noter que l'amplitude du pic diffère énormément pour les deux jonctions alors que sa largeur est équivalente. L'origine de ce pic provient de la structure interne du paramètre

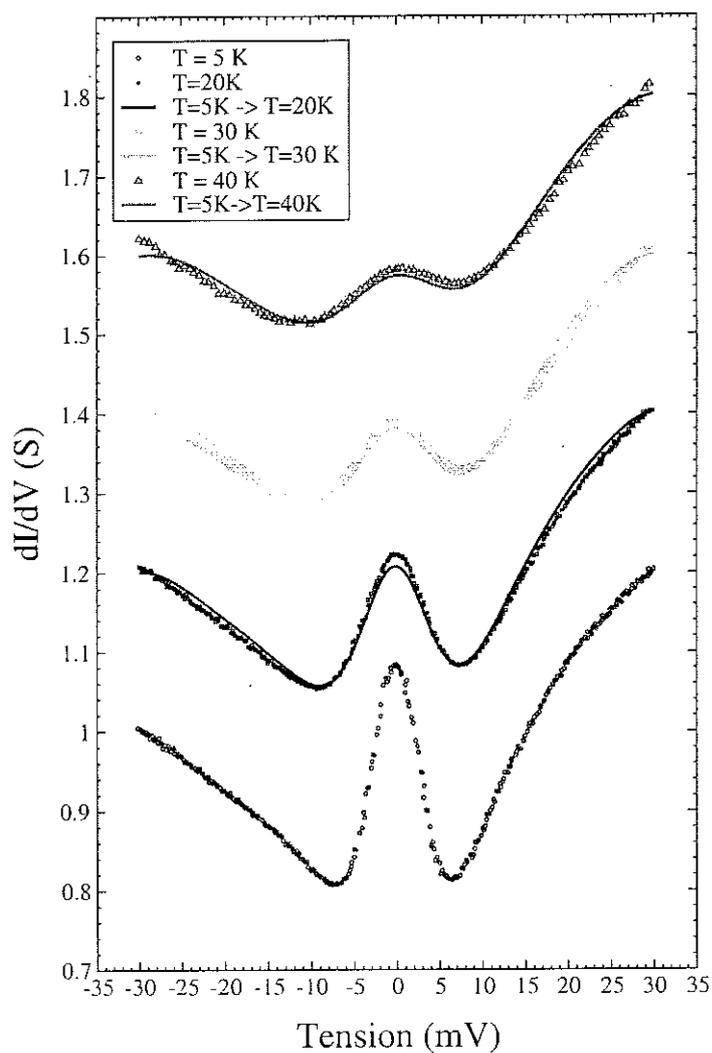


FIG. 5.4 – Convolution de la courbe mesurée à  $T = 5$  K avec la dérivée de la fonction de Fermi à  $T$ .

Pour plus de clarté, les courbes ont été décalées de 0.2 Siemens pour chaque  $T$ . L'origine correspond à  $T = 5$  K.

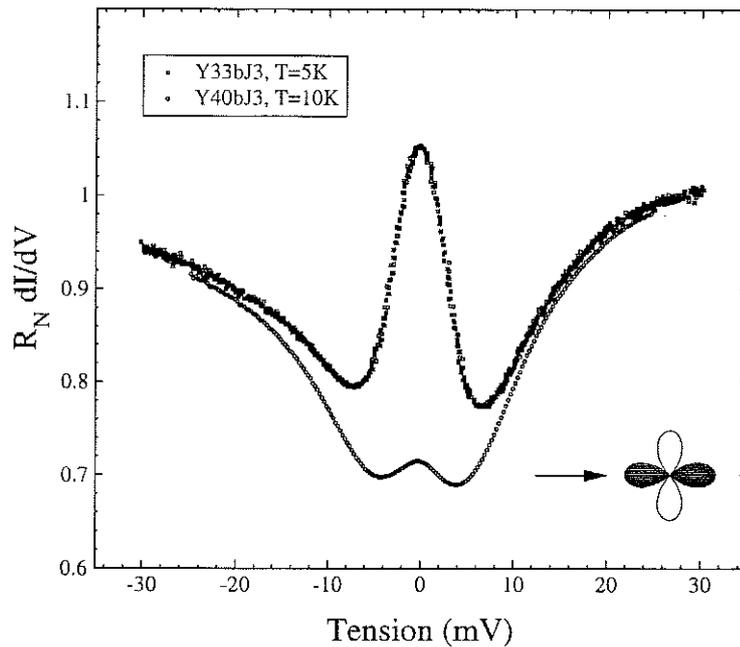


FIG. 5.5 – Courbes de conductance normalisée pour deux jonctions YBCO(100)/Au.

d'ordre et ne devrait pas être présent dans la géométrie des jonctions présentées dans cette partie. Ces résultats sont confortés par ceux obtenus par d'autres groupes (voir le tableau 2.4) qui observent ces phénomènes avec :

- des amplitudes variables pour des largeurs constantes
- des surfaces orientées suivant plusieurs directions.

La différence d'amplitude devrait provenir de la différence de concentration des défauts à proximité de la surface pour les deux échantillons. Dans ce cas la jonction Y40bJ3 serait dans une limite plus « sale » que la jonction Y33bJ3. Je reviendrai sur l'étude du pic dans la partie 5.3 de ce chapitre.

### Normalisation des mesures

Dans les paragraphes précédents j'ai analysé qualitativement les spectres obtenus sur deux jonctions YBCO(100)/Au. Les deux jonctions ont montré des comportements du fond continu différents ce qui rend la comparaison des spectres difficile. Pour pouvoir comparer les spectres entre eux ainsi qu'aux modèles existants, il est nécessaire de les normaliser. Cette étape est critique car si elle n'est pas faite de manière transparente, elle peut mener à de fausses interprétations. C'est pourquoi je la détaille dans ce paragraphe.

Traditionnellement, la procédure de normalisation consiste à diviser la mesure à la température  $T$  dans l'état supraconducteur par la mesure à la même température dans l'état normal. Cela est aisément réalisé dans les supraconducteurs BCS qui deviennent normaux dès qu'un champ raisonnable est appliqué. Dans le cas de l'YBCO le champ critique thermodynamique est tellement élevé à basse température qu'il n'est même pas raisonnable de penser agir selon la tradition. La seule courbe

disponible dans l'état normal est la courbe mesurée à  $T \geq T_c$ . On note que cette courbe est nécessairement plus arrondie que la courbe prise dans l'état normal à  $T$ . Néanmoins c'est la seule méthode permettant de comparer les résultats de manière homogène.

Comme il existe une dépendance de la valeur absolue du fond continu, on s'en affranchit en soustrayant une constante à la courbe dans l'état normal. La constante est déterminée afin de superposer les parties à haute polarisation ( $V > V_{gap}$ ) des spectres. La figure 5.5 montre les spectres normalisés des jonctions Y33bJ3 et Y40bJ3. Les températures sont respectivement  $T = 5$  K et  $T = 10$  K. On note sur cette courbe que seule la morphologie du pic à énergie nulle produit par les états liés d'Andreev différencie les deux jonctions. Les fonds continus, ainsi que les structures de gap, sont identiques. L'absence du pic à énergie nulle pour la jonction Y40bJ3 a été interprétée dans cette partie par un nombre d'impuretés ou de défauts plus important en surface de l'échantillon Y40bJ3. Cette interprétation bien que séduisante est en contradiction avec les expériences faites par Aprili *et al.* [11] dans lesquelles l'amplitude du pic à énergie nulle et les structures de gap disparaissent lorsque le nombre de défauts créés par irradiation augmente. Les défauts rajoutés par irradiation sont normalement créés en surface et dans le volume du cristal ce qui affaiblit la supraconductivité globalement. Il est donc difficile de discerner dans les expériences [11] l'influence des défauts créés dans le volume de celle des défauts créés en surface. Le cristal Y40b possède une densité de macles bien inférieure aux autres cristaux comme le montre la photographie d'un des contacts réalisés sur sa surface (voir la photographie de la figure 4.3). Il est donc possible qu'un petit nombre de macles soient présents sous la jonction. A ma connaissance, l'influence des macles sur l'amplitude de l'anomalie à polarisation nulle n'a pas encore fait l'objet d'études. Le fait que l'amplitude du pic à énergie nulle soit très différente dans ces deux cristaux sans qu'il n'y ait de différence remarquable dans le fond continu et les structures de gap suggère une influence du maillage.

**En conclusion :** dans cette partie j'ai présenté les résultats obtenus sur des jonctions YBCO(100)/Au réalisées sur des surfaces polies mécaniquement.

Dans cette condition de fabrication, le mécanisme de transport dominant à basse température est l'effet tunnel. La barrière tunnel provient d'une couche native isolante à la surface du cristal, qui n'est pas caractérisée.

La densité d'états mesurée pour les deux jonctions est identique à l'exception du pic à énergie nulle. Comme dans les expériences décrites dans [11], une diminution du pic due aux impuretés devrait être accompagnée par la disparition des structures de gap. Ce que j'ai observé le contredit, à moins de considérer l'influence du maillage, qui représente la seule différence macroscopique entre les deux échantillons.

L'asymétrie observée dans la densité d'états ne s'explique pas par l'asymétrie de la barrière de potentiel ou par un coefficient de transmission dépendant de la tension de polarisation. Elle est donc probablement due au matériau.

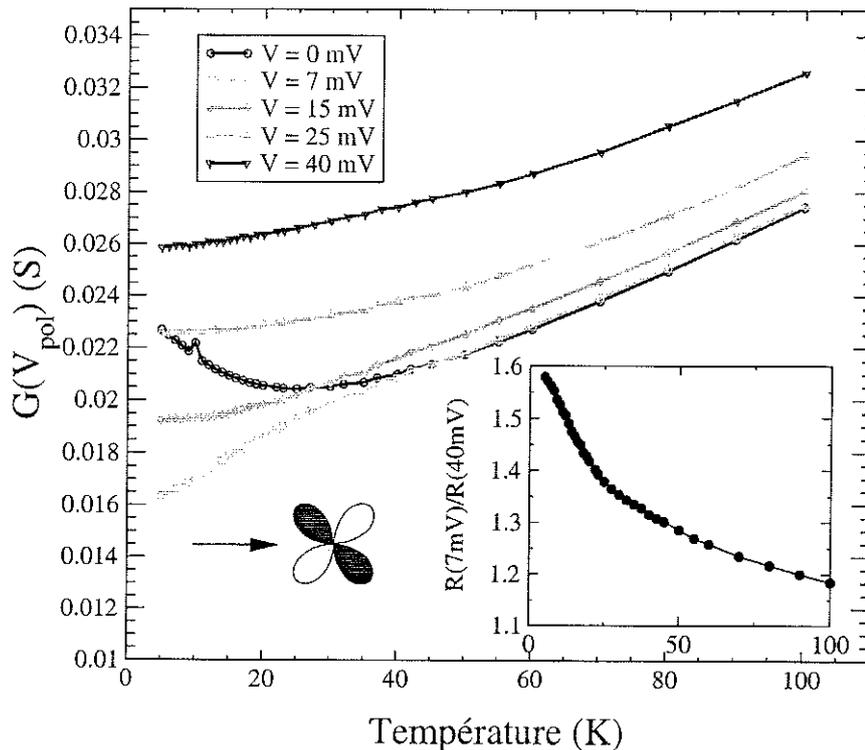


FIG. 5.6 – Conductance à polarisation fixée d'une jonction YBCO(110)/Au en fonction de la température. Médaille : Dépendance en  $T$  du rapport des résistances au dessous et au dessus du gap.

### 5.1.2 Orientation (110)

Je présente dans ce paragraphe les résultats obtenus sur une jonction YBCO(110)/Au. La surface orientée (110) est uniquement polie mécaniquement. La température critique du cristal mesurée après le polissage est optimale.

Dans la première partie de ce paragraphe, je détermine la nature du transport à travers l'interface. Nous verrons, comme pour les échantillons précédents, qu'une surface polie mécaniquement produit une interface isolante.

Je présente ensuite les mesures de spectres tunnels. Si la symétrie du gap supraconducteur est  $d_{x^2-y^2}$ , on s'attend à mesurer un spectre d'excitation avec des structures de gap moins marquées, comme le montrent les courbes de la figure 2.7. On s'attend aussi à observer un pic à énergie nulle provenant d'un effet d'interférence de quasiparticules (voir la partie 2.3.1).

#### Nature du transport à l'interface :

La figure 5.6 montre la dépendance en température de la conductance de la jonction pour différentes polarisations. Le comportement de la conductance avec la température est isolant. De plus, pour une polarisation de 40 mV, la variation de la conductance entre 100 K et 5 K est de 27% ce qui indique que la majeure partie du transport s'effectue par effet tunnel. La barrière de potentiel est native et n'est pas caractérisée. Le rapport des résistances à 7 mV et à 40 mV a un comportement

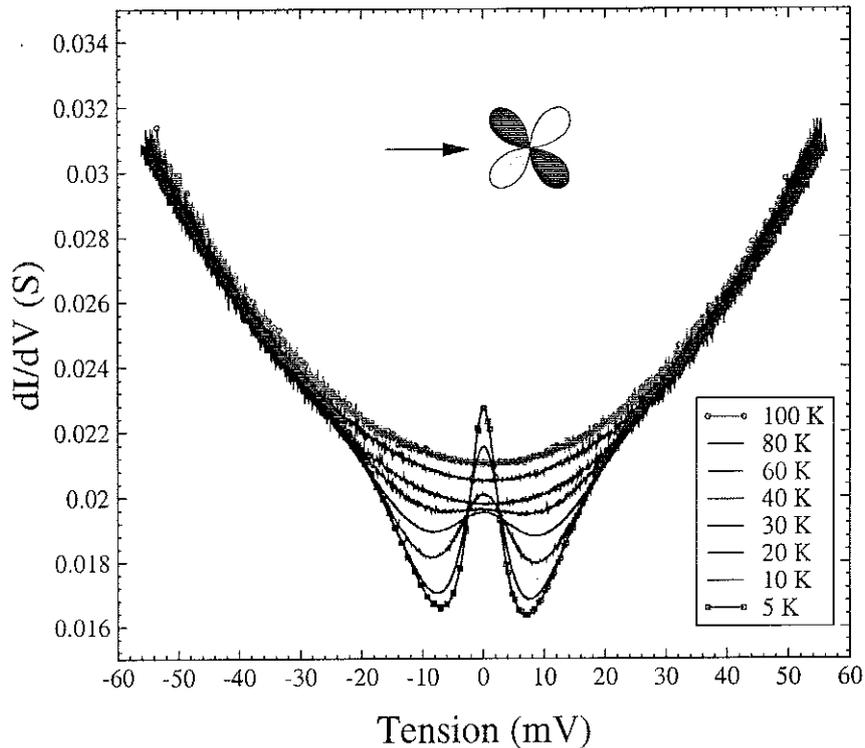


FIG. 5.7 – Spectre de conductance à différentes  $T$  pour une jonction YBCO(110)/Au.

isolant marqué. Cela indique la présence d'un gap intrinsèque au matériau (cf vignette de la fig. 5.6).

En comparant les mesures pour  $V_{pol} = 0$  mV et  $V_{pol} = 7$  mV on s'aperçoit que les courbes diffèrent pour les températures inférieures à 50 K. Cela provient de l'augmentation de la densité d'états au niveau de Fermi, induite par les états liés d'Andreev. L'observation de ce pic est cohérente avec une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du paramètre d'ordre.

On remarque sur la courbe de la vignette de la fig. 5.6, un changement de pente aux alentours de 25 K. Comme il y a une fine couche isolante imparfaite en surface, ce changement de pente peut refléter une évolution de la densité d'états avec la température ou une évolution du couplage entre le condensat supraconducteur et la couche isolante.

En conclusion, l'étude en température de la conductance à polarisation fixée montre que le transport s'effectue principalement par effet tunnel. L'observation de la remontée de la conductance à polarisation nulle indique la présence d'états liés d'Andreev et prouve que je sonde des propriétés intrinsèques au supraconducteur.

### Étude des spectres $dI/dV - V$ :

La figure 5.7 montre les spectres de conductance d'une jonction YBCO(110)/Au mesurés à différentes températures. J'ai mis en évidence la bonne superposition des courbes en soustrayant la dépendance en  $T$  du fond continu. La diminution de la densité d'états à faible énergie est clairement visible ainsi que la naissance de l'anomalie à énergie nulle. Les courbes se superposent pour les

tensions supérieures à 40 mV ce qui indique que la densité d'états dans l'état normal (c'est à dire pour des tensions supérieures à  $V_{gap} \sim 25$  mV) est indépendante de la température.

Contrairement aux mesures effectuées sur les jonctions suivant la direction (110), aucune asymétrie n'est remarquable. Si l'asymétrie observée dans le cas des jonctions YBCO(100)/Au était due à un effet de barrière, alors il n'y aurait aucune raison pour qu'elle ne réapparaisse pas ici, les procédures de fabrication étant identiques. J'en conclus donc que les asymétries observées sont intrinsèques à l'état supraconducteur et qu'elles sont différentes suivant les directions (100) et (110).

La forme du fond continu est très bien ajustée par une parabole comme dans la formulation de BDR [25]; elle provient de la dépendance en énergie du coefficient de transmission. Une barrière d'interface asymétrique impose un fond continu asymétrique ce qui n'est pas le cas ici : le terme linéaire est quasi-absent de l'ajustement. Cette remarque conforte l'hypothèse que les asymétries observées ne sont pas dues à des effets de barrières.

L'étude en température montre clairement l'ouverture d'un gap dans la densité d'états. Les courbes indiquent toujours une forte densité d'états à énergie nulle. L'amplitude du gap est indépendante de la température jusqu'à  $T = 50$  K. Au delà de cette température, aucune signature n'est observée soit à cause des effets d'élargissement thermique, soit parce que le gap a disparu. La température de transition du cristal est de  $T_c \sim 95$  K ce qui, en principe, impose au gap d'exister au moins jusqu'à cette température. Néanmoins, la présence de noeuds dans le gap autorise une densité d'états au niveau de Fermi élevée et dépendante de la température. Le grand nombre d'excitations disponibles provoque un arrondissement important des structures.

La température de 50 K est aussi celle à partir de laquelle un pic à énergie nulle est observé comme le montrent les courbes de  $G(0mV, T)$  et  $G(7mV, T)$  de la figure 5.6. Puisque le pic d'états liés d'Andreev est relié à l'état supraconducteur, l'apparition d'une structure de gap à la même température que les états liés d'Andreev, indique que le gap mesuré est le gap supraconducteur.

### Normalisation des mesures :

Afin de mettre en évidence cette relation on doit observer des pics de cohérence sur les courbes. La différence entre les mesures à 90 K et à 55 K ne semble pas être provoquée par un changement dans la densité d'états, mais plutôt uniquement due à l'arrondissement thermique. On peut donc considérer la mesure à 55 K comme équivalente à la mesure dans l'état normal sans arrondi thermique excessif.

La procédure de normalisation des données expérimentales est la même que celle décrite dans la partie précédente en considérant la densité d'états mesurée à  $T=55$  K comme la densité d'états dans l'état normal. La figure 5.8 montre la conductance dynamique normalisée à  $T = 5$  K. On observe des pics de cohérence faibles et très élargis.

**Conclusion :** des jonctions YBCO(110)/Au ont été réalisées en polissant mécaniquement des cristaux d'YBCO. Aucun signe de dégradation de la température critique n'a été décelé après le polis-

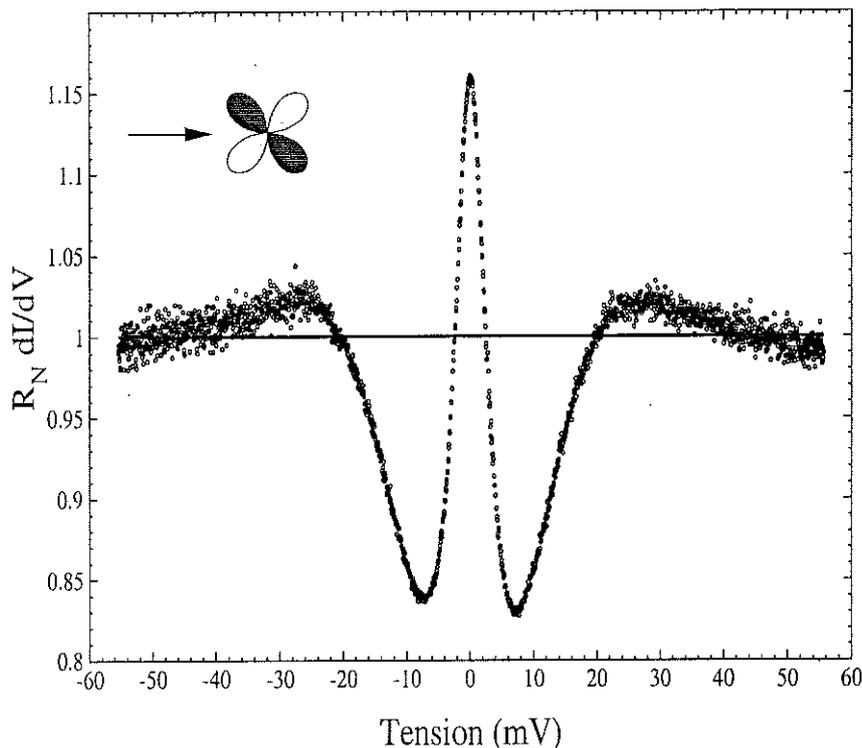


FIG. 5.8 – Spectre de conductance à  $T = 5\text{ K}$ , normalisée par le spectre à  $T = 55\text{ K}$ . On remarque des pics de cohérences faibles et très élargis.

sage. L'étude en température des courbes  $G(V_{\text{pol}}, T)$  indique que le transport à travers l'interface s'effectue principalement par effet tunnel. La barrière isolante n'est pas caractérisée.

L'analyse des spectres  $dI/dV-V$  révèle la présence d'un gap de l'ordre de 25 mV évoluant peu avec la température. La densité d'états au niveau de Fermi est importante même à basse température ce qui peut être interprété comme la présence de quasiparticules. En dessous d'une température de l'ordre de  $T = 55\text{ K}$  un pic à énergie nulle est mesuré dans la conductance. Ce pic est la signature des états liés d'Andreev prédits par Hu [30] pour une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du paramètre d'ordre. L'analyse de l'anisotropie entre les deux jonctions est reportée au paragraphe 5.3

## 5.2 Limite Andreev

Les jonctions YBCO(110)/Au présentées dans cette partie diffèrent de celles présentées jusqu'à maintenant. En effet, la surface du cristal sur laquelle les jonctions ont été réalisées, a subi un décapage ionique immédiatement après le polissage mécanique. Les jonctions sont ensuite élaborées *in-situ* minimisant ainsi les sources de contamination de la surface.

Le décapage ionique est décrit dans le chapitre 3. Pour rappel, cela consiste à bombarder une surface fraîchement polie avec des ions Xe d'énergie 300 eV. Il a été prouvé qu'un tel décapage permet de polir la surface et d'améliorer les propriétés supraconductrices de joints de grains [30, 66]. Une dégradation est observée si l'échantillon n'est pas à la température de l'azote liquide (77 K) et

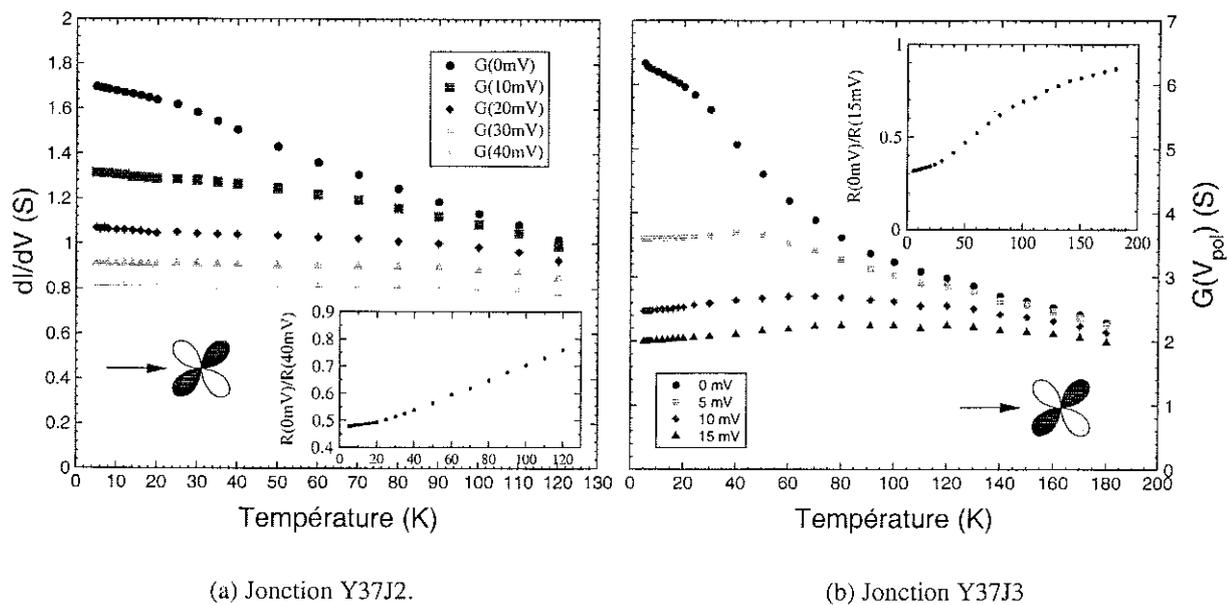


FIG. 5.9 – Courbes de la conductance à polarisation fixée en fonction de la température pour deux jonctions différentes. La conductance augmente lorsque  $T$  diminue ce qui traduit un comportement métallique.

si des ions Ar sont utilisés à la place du Xe [10]. Il est donc très important de réaliser ce décapage ionique à la température la plus basse possible.

Le décapage ionique élimine la couche native d'isolant à la surface du cristal. Il reste ensuite à la surface une couche probablement désordonnée mais néanmoins métallique qui va permettre un couplage Andreev entre l'électrode d'or et le supraconducteur. Une seule orientation a pu être réalisée de cette façon. Cependant dans la limite d'une interface transparente, on s'attend à avoir une faible sélectivité angulaire du transport et donc aucune anisotropie spectaculaire n'est attendue entre les directions (100) et (110).

Sur les trois jonctions lithographiées sur le cristal, deux ont montré un comportement métallique similaire et la troisième n'a pas pu être mesurée. La valeur du produit  $R \times S$  vaut :  $R \times S = 6 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour la jonction la plus métallique (Y37J3) et se situe un ordre de grandeur en dessous des produits  $R \times S$  obtenus pour les jonctions dans la limite tunnel. Trois jonctions de contrôle ont aussi été réalisées sur une surface masquée lors du polissage ionique. Elles ont toutes les trois montré un comportement isolant sans qu'aucune structure ne puisse être rattachée à la supraconductivité dans le matériau.

Je commence par démontrer que le comportement de la jonction est métallique et donc que le mécanisme de transport à basse température sera la réflexion d'Andreev. Les spectres de conductance sont ensuite présentés et commentés.

### Nature du transport à l'interface :

La figure 5.9 traduit la dépendance en température de la conductance à polarisation fixée de deux jonctions YBCO(110)/Au réalisées après un décapage ionique à froid. La conductance des deux jonctions augmente lorsque la température diminue ce qui est la signature d'un comportement métallique. On remarque que la dépendance en  $T$  de la conductance pour les polarisations élevées est beaucoup moins prononcée que dans la limite isolante.

Nous avons vu au paragraphe 5.1 que le comportement isolant des jonctions réalisées sans décapage ionique s'explique par la présence d'une couche dégradée à la surface. La dépendance en température provient principalement de cette couche. Ici, la couche en série avec la jonction est fortement réduite ce qui explique sa petite influence sur la conductance totale.

Comme le couplage entre l'électrode d'or et le supraconducteur se fait par une couche métallique, le mécanisme de transport majoritaire à travers l'interface n'est plus l'effet tunnel mais l'effet Andreev. L'étude théorique des interfaces  $S - N$  a été extensivement réalisée dans les années 60 par de Gennes [44, 45], Saint-James [46] ainsi que Andreev [47]. La partie expérimentale de ces travaux continue d'attirer de nombreux physiciens notamment grâce aux progrès en nanofabrication [48, 49]. En ce qui concerne les supraconducteurs à haute température critique, les traitements théoriques précis arrivent à peine [55, 56], les expériences sont peu nombreuses et consistent principalement en des expériences de contact Sharvin [58, 59]. L'observation d'un couplage Andreev sur des jonctions planaires est décrit dans le prochain paragraphe.

### Études des spectres $dI/dV - V$ :

La figure 5.10 représente les spectres de conductance obtenus à différentes  $T$  sur la jonction Y37J3. On remarque immédiatement que leur allure est fondamentalement différente des spectres obtenus dans le cas d'un comportement isolant de l'interface. En effet, au lieu d'observer une diminution de la conductance en dessous d'une tension caractéristique, on observe plutôt une conductance qui augmente à basse tension.

Les spectres calculés dans le cadre de la théorie BTK adaptée à une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du paramètre d'ordre (chap. 2 par. 2.2.2) ont un comportement qualitatif tout à fait similaire lorsque l'interface devient transparente (limite  $Z < 1$ ) c'est à dire quand la réflexion d'Andreev devient le mécanisme de transport dominant. On remarque l'apparition à basse température d'anomalies autour de  $\epsilon = 12$  meV et  $\epsilon = 1$  meV dans la courbe. Dans le cadre de la théorie de BTK, quelle que soit la combinaison des paramètres d'ordre considérée, une structure aussi marquée n'existe pas.

### Normalisation des spectres :

Comme l'effet Andreev est un phénomène engendré par la cohérence de phase du supraconducteur, la dépendance en température des spectres est plus subtile que celle des spectres tunnels. Néanmoins la méthode de normalisation reste identique à celle utilisée précédemment.

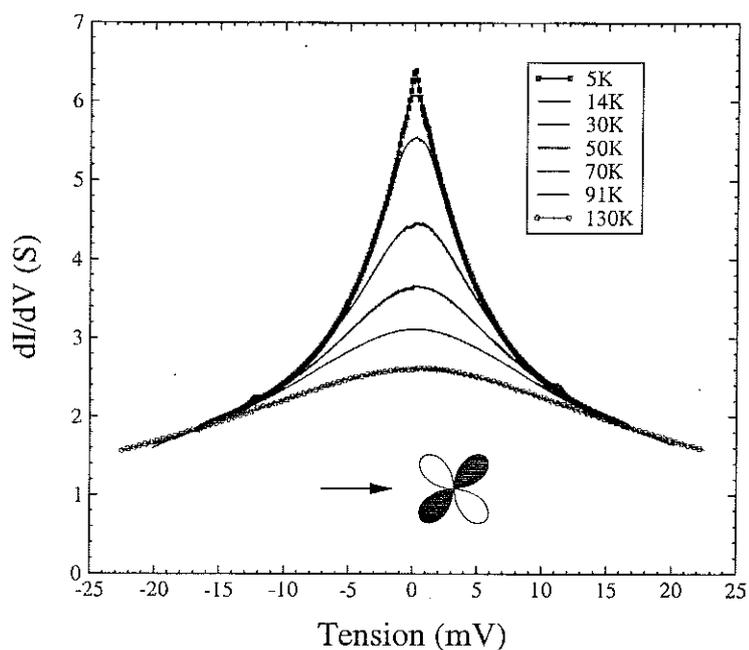


FIG. 5.10 – Spectres de conductance pour une interface YBCO(110)/Au transparente (échantillon Y37J3). L'augmentation de la conductance en dessous d'une tension caractéristique ( $V_g = 12$  meV) est indicative d'un effet Andreev. La dépendance en  $T$  de la conductance au dessus de  $V_g$  a été soustraite.

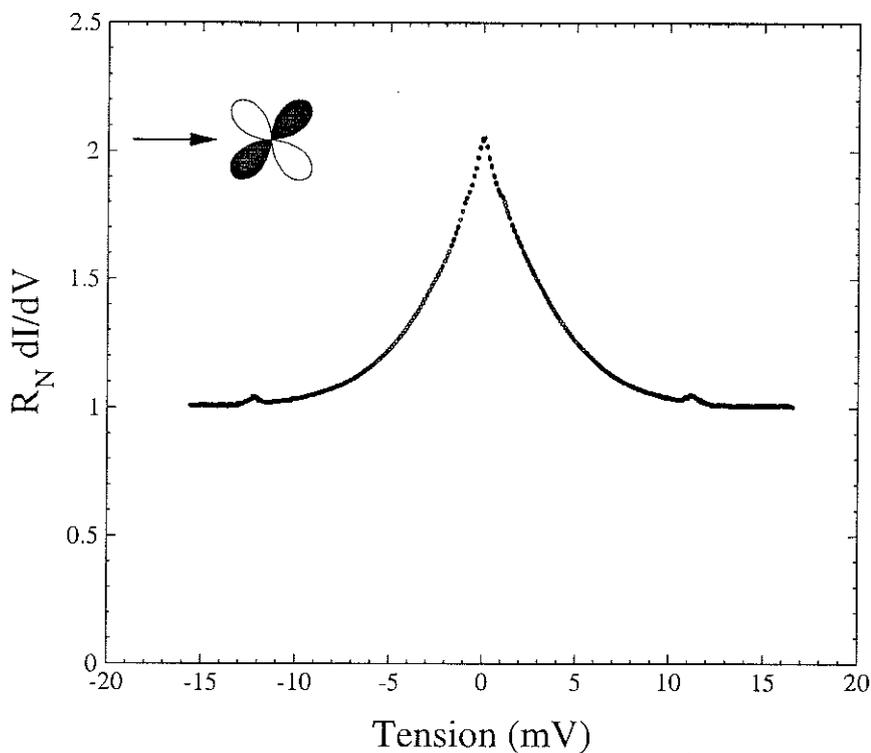


FIG. 5.11 – Conductance à  $T = 5$  K d'une interface YBCO(110)/Au transparente normalisée par la conductance à  $T = 90$  K.

La figure 5.11 représente les mesures normalisées par les courbes dans l'état normal. On remarque que les tensions caractéristiques ainsi que les amplitudes de la remontée de conductance à basse tension ne sont pas identiques pour les deux jonctions. Cela peut être dû à des inhomogénéités au niveau de la surface.

Les ajustements à la théorie BTK permettent une analyse quantitative des courbes de conductance normalisées. Plusieurs configurations sont envisagées :

- Le paramètre d'ordre a une composante du type  $d_{x^2-y^2}$ . Les paramètres de ces ajustements sont : l'amplitude du gap  $\Delta_0$ , un facteur d'élargissement phénoménologique  $\Gamma$  et la transparence de l'interface  $Z$ .
- Le paramètre d'ordre est la superposition de deux composante  $d_{x^2-y^2} + s$ . L'amplitude de la composante  $s$  est un paramètre additionnel.
- Le paramètre d'ordre est de la forme  $d + is$ .

Les résultats des ajustements sont résumés dans le tableau 5.2<sup>3</sup> et la figure 5.12 représente les courbes correspondantes. L'accord des ajustements avec les expériences diffère selon le type de paramètre d'ordre considéré. Un paramètre d'ordre de type  $d_{x^2-y^2} + s$ , reproduit au mieux les courbes expérimentales pour les deux jonctions. De manière assez surprenante, les structures observées dans les courbes de conductance sont plus étroites que les ajustements théoriques. Cela suggère que le modèle utilisé pour décrire le transport à l'interface est incomplet.

Les valeurs des paramètres du tableau 5.2 sont dispersées, ce qui indique la présence d'inhomogénéités dans les jonctions. L'amplitude du gap  $d$  est plus petite que les valeurs mesurées dans la limite tunnel ou que celles trouvées dans la littérature (plutôt de l'ordre de 25 meV). On note aussi dans le cas de la jonction Y37J2 des facteurs d'élargissement importants qui limitent la validité des résultats.

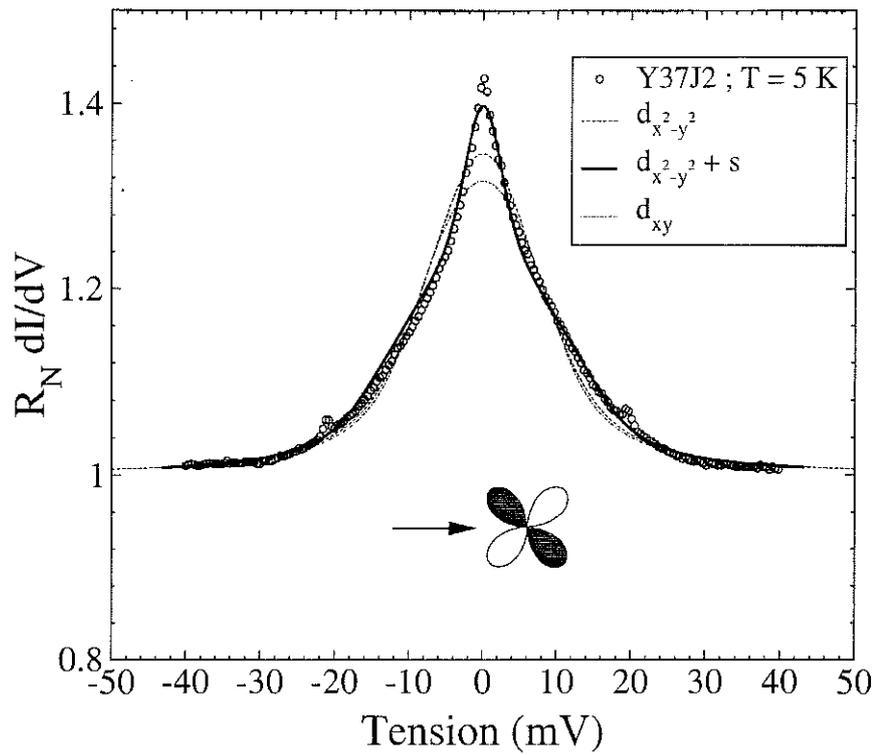
Plusieurs hypothèses sont néanmoins envisageables.

Une symétrie  $d + s$  peut être induite par l'anisotropie des plans  $\text{CuO}_2$  provoquée par les chaînes de l'axe  $\vec{b}$ . L'amplitude du paramètre d'ordre  $s$  additionnel serait comprise entre 26% et 60% de l'amplitude du paramètre d'ordre  $d$ .

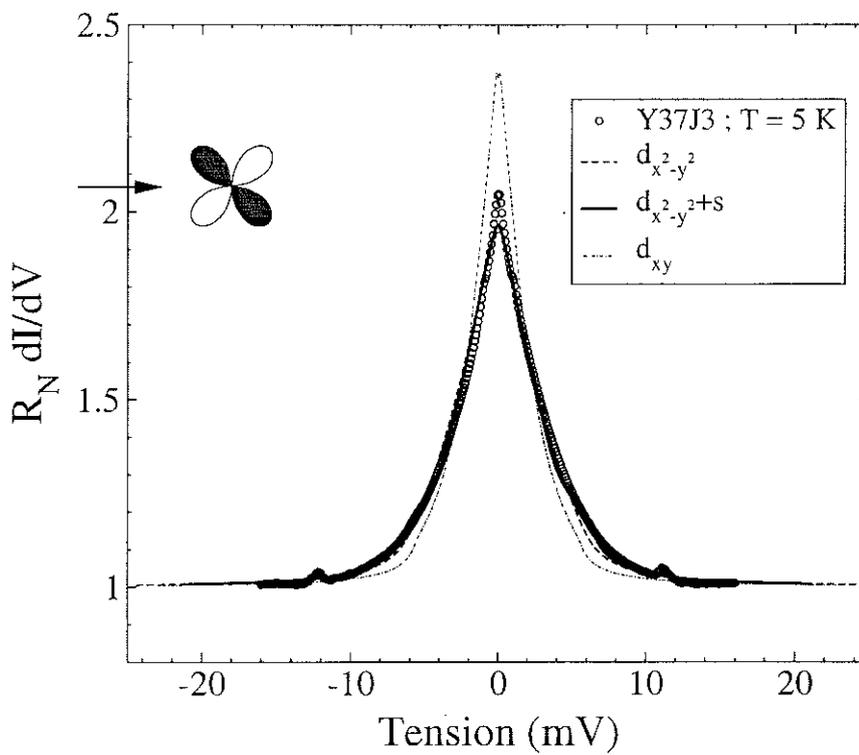
La rugosité de l'interface implique aussi un paramètre d'ordre  $d + s$  en surface. En effet, des calculs récents [56, 57], qui tiennent compte de manière auto-consistante de la rugosité de la surface, prédisent une transformation de la composante  $d_{x^2-y^2}$  du bulk en une composante  $s$  à la surface. Les mesures que j'ai réalisées ne sont pas suffisamment représentatives pour pouvoir conclure sur ce sujet.

La faible amplitude du paramètre d'ordre mesurée peut être intrinsèque à l'interface SHTC–N qui impose des conditions aux limites diminuant l'amplitude du paramètre d'ordre. Une explication de plus en plus envisagée et récemment observée sur des couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [58]

3. Les algorithmes utilisés pour ces calculs proviennent des bibliothèques FORTRAN quadpack et minpack disponibles à l'adresse <http://www.netlib.org>.



(a) Y37J2



(b) Y37J3

FIG. 5.12 – Résultats des ajustements réalisés, à partir du modèle de BTK pour un paramètre d'ordre non conventionnel, sur les données normalisées.

Paramètre des fits	$\Delta_0$		$\Gamma$		s		Z		$\sum(G_{data} - G_{fit})^2$	
	Y37J2	Y37J3	Y37J2	Y37J3	Y37J2	Y37J3	Y37J2	Y37J3	Y37J2	Y37J3
Paramètres d'ordre ↓	13.0	6.1	5.6	0.56	X	X	0.44	0.5	0.10	0.25
$d_{x^2-y^2} = \Delta_0 \cos(2\theta)$	10.8	5.3	3.1	0.3	6.6	1.4	1	0.45	0.02	0.16
$d_{x^2-y^2} + s$	13.0	6.1	5.6	0.56	0.0	0.0	0.44	0.5	0.10	0.25
$d_{xy} = \Delta_0 \sin(2\theta) + i0.1$	11.0	5.7	3.8	0.1	X	X	0.0	0.46	0.17	3.17

TAB. 5.2 – Paramètres des ajustements réalisés à partir du modèle de BTK pour des paramètres d'ordres anisotropes. Pour tous les calculs, l'angle d'orientation de la surface est fixé à  $45^\circ$ . Chaque colonne contient les résultats pour les jonctions Y37J2 et Y37J3.

consiste en l'existence de deux échelles d'énergie distinctes dans les supraconducteurs à haute température critique. L'une est reliée à l'amplitude du paramètre d'ordre, l'autre à la rigidité de sa phase. Ces deux échelles d'énergie peuvent respectivement être étudiées par la spectroscopie tunnel ou la spectroscopie Andreev. Cependant ces deux échelles d'énergie ne sont en principe différentes que dans la région sous dopée du diagramme de phase. Cette hypothèse doit donc être écartée pour les cristaux considérés ici car ils sont dopés optimums. Néanmoins, l'observation d'un effet Andreev est la première étape permettant de tester ces idées.

**Conclusion :** Deux jonctions YBCO(110)/Au ont été réalisées.

L'étude du comportement selon la température de la conductance de l'interface montre un couplage métallique. Ce comportement métallique de la jonction provient de la technique expérimentale de fabrication des jonctions qui inclut un décapage ionique à froid de la surface des cristaux avant de pulvériser les électrodes métalliques.

Les spectres de conductance sont qualitativement reproduits par le modèle de BTK pour un paramètre d'ordre de type  $d_{x^2-y^2} + s$ . L'amplitude de la composante  $s$  est comprise entre 26% et 60% de l'amplitude du paramètre d'ordre  $d$ . Son origine ne peut pas être déduite uniquement de ces mesures mais plusieurs possibilités ont été envisagées.

L'étude en température de l'amplitude de la composante  $s$  reste à faire.

### 5.3 Anisotropie entre les directions (100) et (110)

Dans le chapitre 2 nous avons vu que l'effet tunnel avec des jonctions planaires permet de résoudre les anisotropies du gap. Je présente maintenant les anisotropies observées entre les spectres mesurés dans la direction (100) et (110). J'étudie aussi l'amplitude relative entre les pics d'états liés à énergie nulle, observés dans les deux directions.

#### Symétries des spectres de conductances

La figure 5.13 superpose les spectres mesurés sur des jonctions d'orientations différentes. Contrairement aux prédictions de la théorie de BTK, aucune anisotropie flagrante n'est observée. Le seul groupe à avoir observé une anisotropie cohérente avec la théorie de BTK pour une symétrie  $d$  du paramètre d'ordre est le groupe de Wei *et al.* [147, 148]. Leurs échantillons sont aussi des monocristaux d'YBCO d'un poli optique et leurs mesures sont faites à l'aide d'un STM à 4.2 K. Il faut néanmoins être capable de polariser les jonctions à plus haute énergie pour obtenir la totalité du spectre, surtout dans la direction (100). Cela passe par la réduction de la taille des contacts ce qui n'a pas pu être réalisé pendant cette thèse.

Il faut noter que dans une limite sale où le libre parcours moyen des quasi-particules est plus petit que la longueur de cohérence des paires de Cooper ( $\xi_0 \sim 15 \text{ \AA}$ ), le paramètre d'ordre est forcément

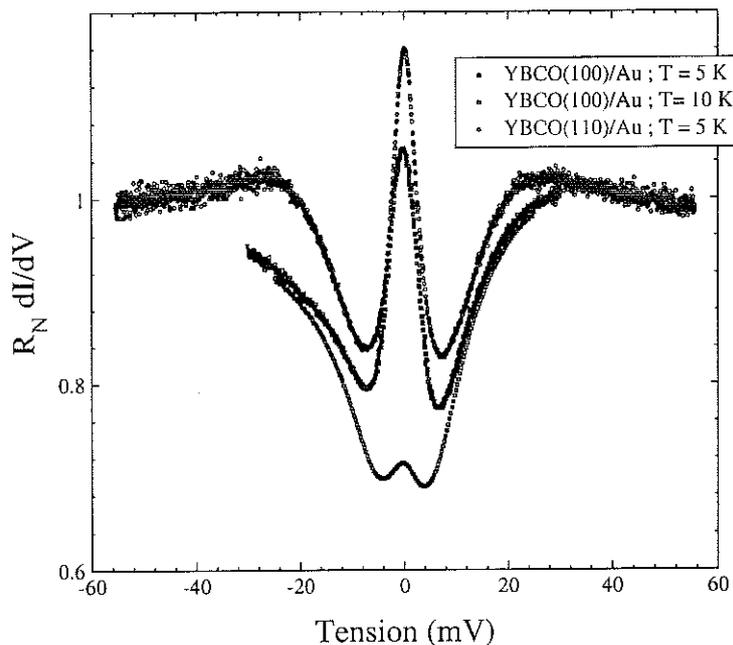


FIG. 5.13 – Spectres obtenus pour deux orientations de jonction : YBCO(100)/Au et YBCO(110)/Au

isotropisé par les interactions de dépairage [143]. Les échantillons réalisés dans cette thèse sont-ils dans cette limite *en surface*? Pour le savoir il faut être capable de mesurer le libre parcours moyen des quasiparticules au niveau de la surface. Aprili et al. [111] ont constaté qu'il existe un lien entre l'amplitude du pic à énergie nulle et le libre parcours des quasi-particules dans le bulk du matériau. Cependant la physique des états liés d'Andreev n'est pas encore assez comprise pour permettre d'associer directement l'amplitude du pic à énergie nulle au libre parcours moyen des quasi-particules. D'ailleurs les amplitudes du pic à énergie nulle que j'observe, sont parmi les plus importantes. Cela suggère une bonne qualité d'interface et donc une anisotropie mesurable.

Le fait de ne pas observer d'anisotropie peut aussi provenir du fait que les particules injectées dans le matériau passent à travers une couche sous dopée. Cette couche sous dopée possède un pseudo-gap dont l'allure mesurée par Renner *et al.* [114] dans les coeurs de Vortex du Bi-2212 ressemble fortement aux spectres mesurés dans cette thèse. D'autres études [119] sur le Bi-2212 ont montré que la moindre impureté en surface du cristal détruit la structure de gap supraconductrice. On passe d'une structure de type supraconducteur à une structure de type pseudogap sur des échelles de longueur de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$ . Il est donc probable que les structures observées dans les spectres mesurés sur les jonctions réalisées pendant cette thèse, soient dues au pseudogap. Ce pseudogap est-il anisotrope et rendu isotrope par les défauts en surface ou est-il isotrope comme le suggèrent mes mesures? L'étude du pseudo gap est cruciale pour construire une théorie globale de la supraconductivité dans ces matériaux. L'observation d'une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  pour le pseudo gap permettrait de préciser le lien entre l'état de pseudogap et la supraconductivité.

En fait, la seule anisotropie entre les directions (100) et (110) consiste en l'observation d'une asymétrie dans la densité d'états. Pour pouvoir la décrire, il est nécessaire de tenir compte de la

structure de bande du matériau. Cette structure n'est pas encore établie mais son influence sera limitée car Harrison [55] a montré que, en 1D, les mesures d'effet tunnel sont insensibles à la structure de bande.

D'autres idées ont été avancées afin de décrire l'asymétrie, elles incluent notamment une dépendance en énergie du gap supraconducteur de la forme [58]:

$$\Delta(\theta, \varepsilon) = (\Delta(\varepsilon_F) + \Delta' \times (\varepsilon - \varepsilon_F)) \times \cos(2\theta)$$

Le fait de ne pas observer d'asymétrie dans la densité d'états mesurée suivant la direction (110) impliquerait que la pente du gap au niveau de Fermi soit nulle ( $\Delta'=0$ ). D'autres mesures doivent naturellement être réalisées afin de valider ces conjectures.

### États liés d'Andreev

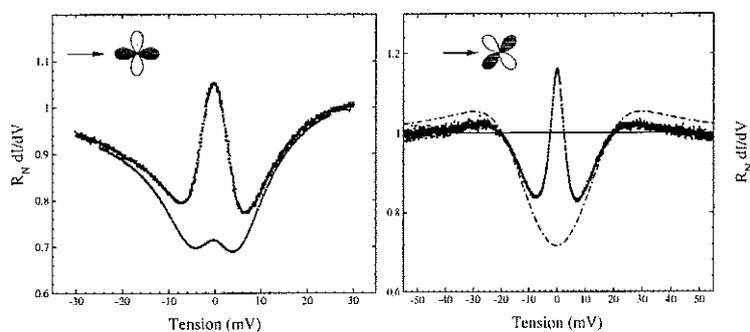
Nous avons vu qu'un paramètre d'ordre de symétrie  $d_{x^2-y^2}$  induit la présence d'états liés d'Andreev pour toutes les interfaces YBCO-N qui ne sont pas exactement orientées suivant la direction (100). Ces états liés apparaissent dans la densité d'états comme un pic au niveau de Fermi, c'est à dire à tension de polarisation nulle. L'amplitude du pic et sa largeur dépendent de la barrière d'interface et de l'orientation de la surface comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Il est difficile de mesurer uniquement la densité d'états associée aux états liés d'Andreev car elle se superpose avec celle du supraconducteur. Pour l'extraire des mesures il faut pouvoir différencier le fond continu de la densité d'états du supraconducteur, du pic à énergie nulle.

Concernant l'orientation (100), la figure 5.14a montre que le fond continu dû à la supraconductivité est identique pour les deux jonctions étudiées. J'obtiens donc la densité spectrale des états liés d'Andreev en soustrayant la courbe mesurée pour la jonction Y40bJ3 de celle mesurée pour la jonction Y33bJ3.

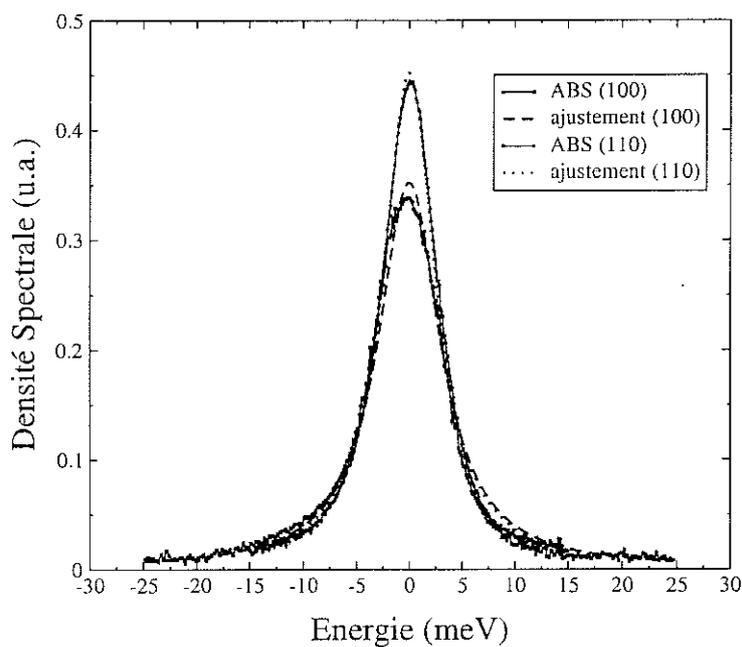
Dans le cas d'une surface orientée (110), je n'ai pas observé de spectre sans anomalie à énergie nulle. Afin d'extraire la structure associée aux états liés d'Andreev, j'ai calculé la densité d'états pour une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  sans tenir compte du signe du paramètre d'ordre. Les paramètres du calculs sont l'amplitude  $\Delta_0$  du gap  $d$  et la valeur du coefficient d'élargissement phénoménologique  $\Gamma$ , la densité d'états est ensuite intégrée sur une ouverture angulaire de  $\pm\pi/6$ . Pour restreindre les paramètres indépendants, j'ai fixé la valeur de  $\Gamma$  à  $\Gamma = \Delta_0/2$ . Cela n'est pas surprenant car dans les supraconducteurs à haute température critique, il est courant d'utiliser un grand facteur d'élargissement lors des ajustements théoriques [38, 104]; cela permet de décrire les pics de cohérences très élargis. La figure 5.14b compare le fond continu mesuré et calculé avec le paramètre  $\Delta_0 = 25$  meV, l'ajustement satisfaisant permet d'extraire la structure du pic à énergie nulle.

La figure 5.14c montre les densités spectrales des états liés d'Andreev obtenues pour les deux orientations étudiées. Les deux courbes sont bien ajustées par une forme Lorentzienne. On remarque que les largeurs sont identiques. Ces observations impliquent l'existence d'un processus de diffusion à la surface, dépendant de l'impulsion, comme supposé par Walker *et al.* [145].



(a) Spectres pour les deux jonction YBCO(100)/Au

(b) Densité d'états mesurée et calculée pour une jonction YBCO(110)/Au



(c) Densités spectrales des états liés d'Andreev déduites des courbes (a) et (b)

FIG. 5.14 – Courbes de la densité spectrale de l'état lié d'Andreev pour deux orientations de jonctions différentes

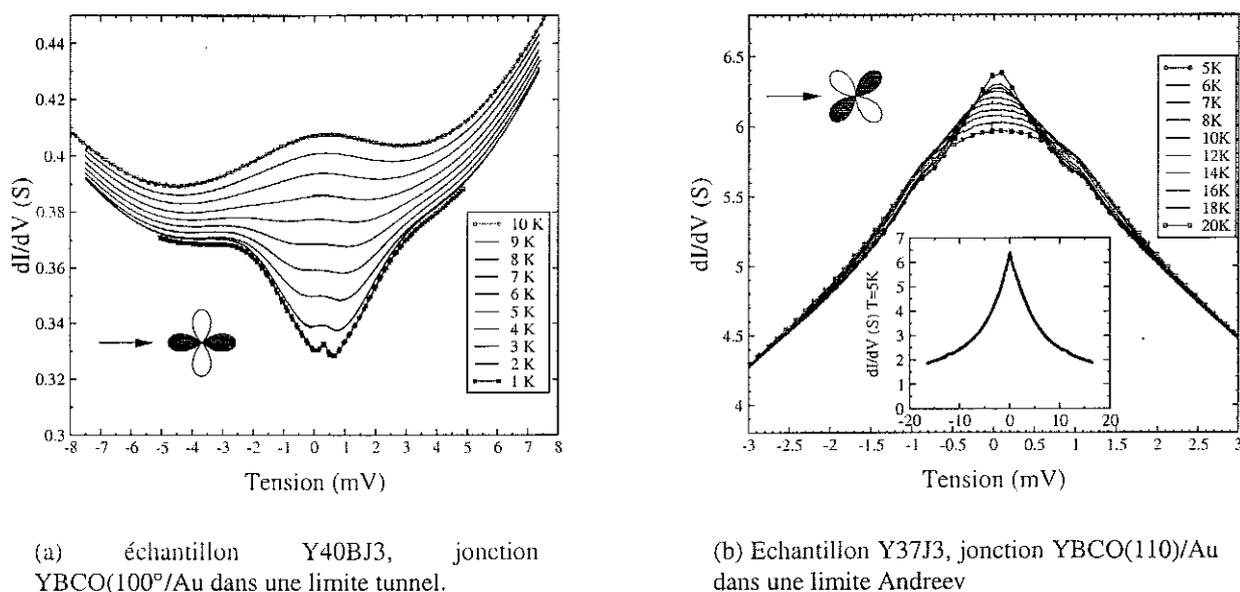


FIG. 5.15 – Anomalies observées à basse température et à basse tension dans les spectres de conductance de jonction YBCO/Au.

La dépendance angulaire de l'amplitude ne peut pas être uniquement étudiée sur deux orientations. Par ailleurs, les résistances de contact n'étant pas exactement identiques, la petite augmentation de l'amplitude du pic n'est pas nécessairement reliée au changement d'orientation. Des expériences réalisées par Iguchi *et al.* [117] ont permis d'étudier la dépendance angulaire de l'amplitude du pic à énergie nulle. Les résultats sont cohérents avec la dépendance attendue dans le cas d'une symétrie  $d_{x^2-y^2}$ , mais leur interprétation doit être pondérée par le fait que la majeure partie du courant de mesure est probablement injecté suivant l'axe  $\vec{c}$ .

## 5.4 Paramètre(s) d'ordre

Récemment [118], le groupe de Greene a observé une séparation du pic dans la densité d'états de l'YBCO lorsque la jonction est refroidie à 1.5 K. La séparation du pic à énergie nulle en deux pics à énergie finie, est interprétée comme une brisure de la symétrie par renversement du temps. Cette brisure de symétrie peut être induite par l'apparition *en surface* d'un paramètre d'ordre à deux composantes déphasées de  $\pi/2$ . J'ai pu observer sur deux jonctions dans des régimes de transport différents des anomalies à basses températures. Le nombre de mesures effectuées et d'échantillons étudiés ne suffisent pas pour tirer des conclusions. Les mesures présentées dans cette partie, sont donc des résultats préliminaires.

En descendant la température grâce à un réfrigérateur à  $\text{He}^3$ , j'ai observé sur les jonctions du cristal Y40B l'ouverture d'un second gap pour des températures inférieures à 10 K. Ce fait est particulièrement intéressant puisqu'il indiquerait la présence d'une deuxième composante au paramètre d'ordre même dans la direction (100). Cela doit être pris avec beaucoup de prudence et de nouvelles

mesures seraient nécessaires. La figure 5.15a montre l'évolution de la conductance entre 10 et 1 K. L'observation de ce changement dans la conductance indique un changement dans la densité d'états qui pourrait être dû à l'apparition d'un nouvel ordre supraconducteur. Des calculs théoriques, dont j'ai parlés au chap 2, envisagent cette possibilité. On remarque un décalage de l'ordre de 0.3 mV des spectres par rapport à l'origine de l'énergie dû à un décalage du voltmètre.

Les structures aux basses  $T$  observées sur ces spectres sont nettement plus marquées que celles observées à hautes températures et possèdent une asymétrie opposée à celle des courbes pour l'état normal (voir fig. 5.5 et fig. 5.3) comme le groupe de Lesueur l'on déjà observée [62]. Cette observation prouve encore une fois, que les asymétries observées sont intrinsèques au matériau et non pas la conséquence d'asymétries dans les barrières d'interfaces. En revanche, contrairement aux résultats du groupe de Greene, je n'observe pas de dépendance en champ magnétique des spectres de conductance. De plus, la jonction étant orientée suivant la direction (100), aucune brisure de symétrie par renversement du temps n'est attendue. L'interprétation de ces courbes nécessite donc des études supplémentaires.

La figure 5.15b représente les spectres obtenus sur la jonction Y37J3 à basse tension. On observe une structure additionnelle pour une tension de 1 mV qui disparaît vers 20 K en même temps que la structure observée à 12 mV. Sur cette jonction, aucune mesure n'a pu être réalisée sous champ magnétique. Je rappelle que dans la limite d'une interface transparente, les spectres sont plus sensibles aux propriétés intrinsèques de la supraconductivité. La présence d'une composante additionnelle au paramètre d'ordre devrait donc être visible sur les courbes. Or les anomalies observées sur la fig.5.15b ne sont pas reproduites par les courbes calculées à partir du modèle BTK. Il est donc probable que les anomalies ne soient pas directement reliées à la supraconductivité dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Toutefois il est impératif de développer des expériences et des modèles permettant de décrire correctement l'interface SHTC-N.

## Conclusion

J'ai décrit les résultats obtenus sur des jonctions YBCO/Au réalisées pour différentes orientations de la surface du supraconducteur. La méthode de fabrication des jonctions conditionne la nature du transport à l'interface :

- Un polissage mécanique de la surface du cristal supraconducteur permet d'obtenir un couplage tunnel à travers une barrière native à l'interface. On accède ainsi à la densité d'états du supraconducteur.
- Un polissage mécanique suivi d'un polissage ionique à froid permettent d'obtenir un couplage Andreev à travers l'interface. On accède ainsi à la cohérence de phase du supraconducteur.

L'analyse des spectres dans la limite tunnel révèle les caractéristiques essentielles observées par la plupart des groupes travaillant sur les mêmes systèmes :

- Des faibles structures de gap, probablement dues à un temps de vie court des quasi particules.

- Une anomalie à énergie nulle synonyme d'un état supraconducteur possédant un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$ .
- Une faible anisotropie des spectres entre les directions (100) et (110).

L'observation de spectres dans la limite Andreev est un résultat nouveau. Les spectres indiquent la présence d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2+y^2} + s$  en surface. L'amplitude du gap  $d$  est réduite par rapport aux mesures réalisées dans la limite tunnel. La présence d'une composante  $s$  peut être induite par :

- L'anisotropie des plans  $\text{CuO}_2$  qui passent d'une maille carrée à une maille rectangulaire en raison de la présence de chaînes  $\text{CuO}$  suivant l'axe  $\vec{b}$ .
- La rugosité de la surface qui rend le transport à travers l'interface diffusif.

Il est nécessaire d'entreprendre d'autres études pour déterminer avec certitude si l'observation d'une composante  $s$  est propre au composé étudié :  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ou si une composante  $s$  est propre aux cuprates en général. Dans ce cas, les modèles physiques candidats à l'explication du phénomène de la supraconductivité à haute température critique devront proposer une explication naturelle à la présence de cette composante.

## Conclusion

J'ai, pendant cette thèse, réalisé des jonctions entre un supraconducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , et un métal normal Au.

Les jonctions sont réalisées sur la tranche de monocristaux YBCO et le courant est injecté directement dans les plans  $\text{CuO}_2$  suivant une direction choisie lors du polissage mécanique de la surface. Durant la thèse j'ai étudié les orientations (100) et (110).

Les analyses topographiques de la surface par AFM indiquent une rugosité RMS de  $10 \text{ \AA}$  après le polissage mécanique. L'observation des macles au microscope électronique à balayage s'explique naturellement par la présence en surface d'un ordre cristallin et d'un dopage en oxygène identiques à ceux du matériau massif. La qualité des surfaces obtenues après polissage mécanique est donc excellente.

Des mesures de diffraction d'électrons lents permettraient de confirmer ces résultats.

J'ai développé une procédure qui permet de réaliser par lithographie des jonctions de taille microscopique sur la tranche des cristaux. Le mécanisme de transport à travers l'interface est contrôlé en utilisant une méthode originale de décapage ionique de la surface à froid.

Ainsi, j'ai pu observer deux types de comportement :

- Sans décapage ionique, le transport s'effectue à travers une barrière isolante native à la surface du supraconducteur. Il se situe dans une limite tunnel et permet d'accéder à la densité d'états du supraconducteur.
- Avec un décapage ionique à froid, le transport s'effectue à travers une barrière métallique. Il se situe dans un régime Andreev et accède à la rigidité de la phase du paramètre d'ordre du supraconducteur. C'est la première réalisation expérimentale d'un transport par effet Andreev avec une jonction planaire sur un supraconducteur à haute température critique.

Les observations réalisées dans la limite tunnel sont compatibles avec une symétrie  $d_{x^2-y^2}$  du paramètre d'ordre car elles indiquent la présence d'états liés d'Andreev à énergie nulle. La densité spectrale des états liés d'Andreev a pu pour la première fois être séparée de la densité d'états du supraconducteur.

Les anisotropies du gap entre les axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  n'ont pas été observées car cela nécessite l'utilisation de monocristaux démaclés. La technique de préparation des jonctions étant compatible avec

l'utilisation de tels échantillons, ces études doivent être entreprises pour confirmer les récents résultats de photoémission [96].

Les observations réalisées dans la limite Andreev sont compatibles avec la présence d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2-y^2}$  dans le bulk. J'observe en surface la présence d'une composante  $s$  supplémentaire dont l'origine n'est pas déterminée. Elle peut être due à l'orthorhombicité du cristal ou intrinsèque à la surface.

La réalisation de jonctions planaires dans une limite de grande transparence d'interface rend envisageable :

1. La croissance de couches d'isolant artificielles permettant d'étudier les propriétés intrinsèque du supraconducteur sans s'appuyer sur l'existence d'une couche d'isolant native mal caractérisée.
2. L'étude avec la température du couplage Andreev pour tester les idées de Deutscher [47] sur l'existence de deux échelles d'énergie distinctes dans les supraconducteurs à haute température critique.

Afin de comprendre les propriétés des supraconducteurs à haute température critique dans leur intégralité, la technique de préparation des jonctions doit naturellement être étendue à d'autres cuprates.

## Bibliographie

- [1] Achsaf N., Deutscher G., Revcolevschi A., and Okuya M. *Coherence in high temperature superconductor*, page 428. World Scientific, 1996.
- [2] Alff L., Kleefisch S., and Schoop U. Andreev bound state in high temperature superconductors. *Eur. Phys. J. B*, 5:423–438, 1998.
- [3] Alff L., Meyer S., Kleefish S., Schoop U., Marx A., Sato H., Naito M., and Gross R. *Phys. Rev. Lett.*, 83:2644, 1999.
- [4] Alff L., Takashima H., and Kashiwaya S. Spatially continuous zero-bias conductance peak on (110) YBCO surfaces. *Phys. Rev. B*, 55(22):R14757–R14760, 1 June 1997.
- [5] Alff L., Takashima H., Kashiwaya S., Terada N., Ito T., Oka K., Tanaka Y., and Koyanagi M. Orientation Dependence of Tunneling Spectra in YBCO and NCCO. *Physica C*, 282–287:1485–1486, 1997.
- [6] Anderson P.W. *Phys. Rev. Lett.*, 17:95, 1966.
- [7] Andreev A. F. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *Soviet Physics JETP*, 19(5):1228, November 1964. traduit de J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R) 46, 1823-1828 (May,1964).
- [8] Annett J., Goldenfeld N., and Leggett A. J. Experimentals Constraints on the Pairing State of the Cuprates Superconducteur : an Emerging Consensus. In D.M. Ginsberg, editor, *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, volume 5. World Scientific, Singapore, 1996.
- [9] Applebaum J.A. *Phys. Rev. Lett.*, 17:91, 1966.
- [10] Aprili M., Badica E., and Greene L. H. Doppler Shift of the Andreev Bound States at the YBCO Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 83(22):4630–4633, 29 November 1999.
- [11] Aprili M., Covington M., and Paraoanu E. Tunneling spectroscopy of the quasiparticle Andreev bound state in ion-irradiated YBCO/Pb junctions. *Phys. Rev. B*, 57(14):R8139–R8142, 1 January 1998.
- [12] Ashroft N. W. and Mermin N. D. *Solid State Physics*. Harcourt Brace College Publisher, 1976.
- [13] Aswal D.K., Hayakawa Y., and Gupta S.K. Crystal growth of high-temperature oxyde superconductor YBCO. In G.G. Pandalai, editor, *Recent Research Developments in Crystal Growth Research*, volume 1, pages 409–429. Transworld Research Network, 2000.

- [14] Bardeen J. *Physical Review Letters*, 6(2):57, 15 January 1961.
- [15] Bardeen J., Cooper L. N., and Schrieffer J. R. Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.*, 108(5):1175–1204, 1 December 1957.
- [16] Bednorz J.G. and Müller K.A. *Z. Phys. B*, 64:189, 1986.
- [17] Blackford B.L. *J. Low Temp. Phys.*, 23:43, 1976.
- [18] Blackford B.L. and Hill K. *J. Low Temp. Phys.*, 43:25, 1981.
- [19] Blackford B.L. and March R.H. *Phys. Rev.*, 186:367, 1969.
- [20] Blackstead H. A. and Dow J. D. Dependence of high-temperature superconductivity on rare-earth ions. *J. Appl. Phys.*, 83(3):1536–1539, 1 February 1998.
- [21] Blonder G. E., Tinkham M., and Klapwijk T. M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions ... *Phys. Rev. B*, 25(7):4515, 1 April 1982.
- [22] Blonder G.E. and Tinkham M. Metallic to tunneling transition in Cu-Nb points contacts. *Phys. Rev. B*, 27(1):112, 1 January 1983.
- [23] Bok J., Deutscher G., Pavuna D., and Wolf S. A., editors. *The Gap Symmetry and Fluctuations in HTc Superconductors*, volume Volume 371 of *NATO ASI Series*. Plenum Press, 1998.
- [24] Bourgeois Olivier. *Mesures de transport sur des jonctions supraconducteur/composé magnétique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (Grenoble, France), 4 October 1999.
- [25] Brinkman W. F., Dynes R. C., and Rowell J. M. Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers. *J. Appl. Phys.*, 41(5):1915, April 1970.
- [26] Carbotte J.P. *Anisotropy Effects in Superconductors*. Plenum, New York, 1977. p. 183.
- [27] Cava R. J. Oxide Superconductors. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(1):5–28, 2000. disponible gratuitement [http://199.240.70.101/utilities/bob\\_cava.zip](http://199.240.70.101/utilities/bob_cava.zip).
- [28] Cava R.J., Batlogg B., and vanDover R.B. *Phys. Rev. Lett.*, 58(16):1676, 20 April 1987.
- [29] Charalambous M. *Etude de l'anisotropie des propriétés de transport des monocristaux YBCO*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 3 July 1992.
- [30] Chen L., Yang T., Nie J.C., Wu P.J, Huang M.Q., Liu G.R., and Zhao Z.X. Enhancement of superconductivity by low energy Ar ion milling in epitaxial YBCO thin films. *Physica C*, 282–287:657–658, 1997.
- [31] Chiao M., Hill R.W., Lupien C., Popic B., Gagnon R., and Taillefer L. Quasiparticles Transport in the Vortex State of YBCO. *Phys. Rev. Lett.*, 82(14):2943–2946, 5 April 1999.
- [32] Chiao May. *Zero energy quaisparticle conduction in unconventional superconductors*. PhD thesis, Department of Physics, MacGill University (Montréal, Canada), March 1999.
- [33] Cohen M.H., Falicov L.M., and Phillips J.C. Superconductive Tunneling. *Physical Review Letters*, 8(8):316, 15 April 1962.
- [34] Cooper L. N. *Phys. Rev.*, 104:1189, 1956.
- [35] Courtois H. *Supraconductivité de proximité dans les nanostructure métalliques artificielles*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (Grenoble, France), 2 December 1994.

- [36] Covington M., Aprili M., Paraoanu A., and Greene L. H. Observation of Surface-Induced Broken Time-Reversal Symmetry in YBCO Tunnel Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 79(2):277–280, 14 July 1997.
- [37] Covington M., Scheuerer R., Bloom K.I., and Greene L. H. Tunneling and anisotropic charge transport properties of superconducting (110)-oriented YBCO thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 68(12):1717–1719, 18 March 1996.
- [38] Cren T., Roditchev D., Sacks W., and Klein J. Constraints on the quasiparticle density of states in high-T<sub>c</sub> superconductors. *Europhys. Lett.*, 52(2):203–209, 15 October 2000.
- [39] Cren T., Roditchev D., Sacks W., Klein J., Moussy J.-B., Deville-Cavellin C., and Laguès M. Influence of Disorder on the Local Density of States in High-T<sub>c</sub> Superconducting Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 84(1):147–150, 3 January 2000.
- [40] Cyrot M. Ginzburg-Landau theory for superconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 36:103–158, 1973.
- [41] Cyrot M. and Pavuna D. *Introduction to superconductivity and HTc Materials*. World Scientific, 1992.
- [42] de Gennes P.G. Boundary Effects in Superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 36:225–237, January 1964.
- [43] de Gennes P.G. *Superconductivity of metals and alloy*. W.A. Benjamin, 31 January 1966.
- [44] de Gennes P.G. and Saint-James D. Elementary excitations in the vicinity of a normal metal-superconducting metal contact. *Phys. Lett.*, 4(2):151–152, 15 March 1963.
- [45] Delorme Fabian. communication personnelle. 2001. fabian.delorme@ismra.fr.
- [46] Deutscher G. Proximity effects with the cuprates. *Physica C*, 185–189:216–220, 1991.
- [47] Deutscher G. Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors. *Nature*, 397:410–412, 4 February 1999.
- [48] Dynes R. C., Garno J. P., Hertel G. B., and Orlando T.P. *Phys. Rev. Lett.*, 53:2437, 1984.
- [49] Flatté M.E. and Byers J. Impurity Effects on Quasiparticle c-Axis Planar Tunneling and STM Spectra in High-T<sub>c</sub> Cuprates. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4546–4549, 18 May 1998.
- [50] Folgelström M., Rainer D., and Sauls J. A. Tunneling into Current-Carrying Surface States of High-T<sub>c</sub> Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 79(2):281–284, 14 July 1997.
- [51] Fröhlich H. *Proc. Roy. Soc. (London)*, A215:291, 1952.
- [52] Gagnon R., Lupien C., and Taillefer L. T<sub>2</sub> dependence of the resistivity in the Cu-O chains of YBCO. *Phys. Rev. B*, 50(5):3458–3461, 1 August 1994.
- [53] Giaver I. *Science*, 183:1253, 1974.
- [54] Ginzburg V. L. and Landau L. D. *ZH. Eksp. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [55] Goldschmidt D., Direktovitch Y., Knizhnik A., and Eckstein Y. Similar depression of T<sub>c</sub> by Zn and Ni impurities in 1:2:3 (CaLa)(BaLa)(CuM)O. *Phys. Rev. B*, 54(18):13348–13351, 1 November 1996.

- [56] Golubov A. A and Kupriyanov M. Yu. Anomalous proximity effect in d-wave superconductors. *JETP Letters*, 67(7):501–507, 10 April 1998.
- [57] Golubov A. A. and Kupriyanov M. Yu. Rough walls in d-wave superconductors. *Superlattices and Microstructures*, 25(5/6):949–959, 1999.
- [58] Gonnelli R. S., Calzolari A., Daghero D., Natale L., Ummarino G. A., Stepanov V.A., and Ferretti M. Evidence for pseudogap and phase-coherence gap separation by Andreev reflection experiments in Au/LSCO point-contact junctions. *prépublication* <http://xxx.lpthe.jussieu.fr/archive/cond-mat>, January 2001.
- [59] Gor'kov L. P. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 36:1918, 1959.
- [60] Gor'kov L. P. Microscopic Derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. *Sov. Phys. JETP*, 36(9):1364–1367, December 1959.
- [61] Greene L.H., Covington M., Aprili M., and Paraoanu E. Tunneling into high temperature superconductors : andreev bound states and broken time-reversal symmetry. *Solid State Com.*, 107(11):649–656, 1998.
- [62] Grison X. *Etude d'un supraconducteur à haute température critique par effet Josephson et spectroscopie tunnel*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 30 November 2000.
- [63] Guillou H. Préparation de jonctions Métal-Supra selon différents angles cristallographique. Master's thesis, Université Joseph Fourier, June 96.
- [64] Gundlach K. H. Theory of metal-insulator-metal tunneling for a simple two-band model. *J. Appl. Phys.*, 44(11):5005–5010, November 1973.
- [65] Harrison W.A. Tunneling from an Independent-Particle Point of View. *Physical Review*, 123(1):85, 1 July 1961.
- [66] Hebard A.F., Fleming R.M., Short K.T., White A.E., Rice C.E., Levi A.F.J., and Eick R.H. Ion beam thinning and polishing of YBCO films. *App. Phys. Lett.*, 55(18):1915–1917, 30 October 1989.
- [67] Hekking F.W. and Nazarov Yu. V. interferences of two electrons entering a superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 71(10):1625–1628, 6 September 1993.
- [68] Hirsch J. E. Slope of the superconducting gap function in BSCCO measured by vacuum tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 59(18):11962–11973, 1 June 1999.
- [69] Honerkamp C., Wakabayashi K., and Sigrist M. Instabilities at (110) surfaces of d superconductors. *Europhys. Lett.*, 50(3):368–374, 1 June 2000.
- [70] Hu Chia-Ren. *Phys. Rev. Lett.*, 72(10):1526–1529, 7 March 1994.
- [71] Iguchi I., Wang W., Yamazaki M., Tanaka Y., and Kashiwaya S. Angle-resolved Andreev bound states in anisotropic d-wave high-Tc YBCO superconductors. *Phys. Rev. B.*, 62(10):R6131–R6134, 1 September 2000.
- [72] Jing T.W., Wang Z.Z., and Ong N.P. Gold contacts on superconducting crystals of YBCO with very low contact resistivity. *App. Phys. Lett.*, 55(18):1912–1914, 30 October 1989.

- [73] H.R. Kaufman J.J. Cuomo, S.M. Rossnagel, editor. *Handbook of ion beam processing technology*. Noyes Publications, 1989.
- [74] Kashiwaya S., Tanaka Y., and Koyanagi M. *Advances in Superconductivity VII*. Springer-Verlag, Tokyo, 1995.
- [75] Kashiwaya S., Tanaka Y., and Koyanagi M. Bound States in Superconductors. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34(8B):4555–4558, August 1995.
- [76] Kastalsky A., Kleinsasser A.W., Greene L.H., Bhat R., Milliken F.P., and Harbisson J. P. Observation of Pair Current in Superconductor-Semiconductor Contacts. *Phys. Rev. Lett.*, 67(21):3026–3029, 18 November 1991.
- [77] Kirtley J. R., Tsuei C.C., Raffy H., Li Z.Z., Gupta A., Sun J.Z., and Megert S. Half-integer flux quantum effect in tricrystal B-2212. *Europhys. Lett.*, 36(9):707–711, 20 December 1996.
- [78] Kirtley J.R., Tsuei C.C., and Moler K.A. Temperature Dependence of the Half-integer Magnetic Flux Quantum. *Science*, 285:1373–1375, 27 August 1999.
- [79] Kos S. Physical mechanism of the surface  $d \rightarrow d+is$  transition. *Europhys Lett.*, 53(2):246–250, 15 January 2001.
- [80] Kouznetsov K.A., Sun A.G., Chen B., Katz A.S., Bahcall S.R., Clarke J., Dynes R.C., Gajewski D.A., Han S.H., Maple M.B., Giapintzakis J., Kim J.-T., and Ginsberg D.M.  $c$ -axis Josephson Tunneling between YBCO and Pb: Direct Evidence for Mixed Order Parameter Symmetry in a High-Tc Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 79(16):3050–3053, 20 October 1997.
- [81] Koyanagi M., Kashiwaya S., Akoh H., Kohjiro S., Matsuda M., Hirayama F., and Kajimura K. Study of YBCO/Au surface using LTSTM/STS. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(11):3525–3528, November 1992.
- [82] Krasnov V.M., Yurgens A., Winkler D., Delsing P., and Claeson T. Evidence for Coexistence of the Superconducting Gap and the Pseudogap in Bi-2212 from Intrinsic Tunneling Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 84(25):5860–5863, 19 June 2000.
- [83] Kupriyanov M.Yu. and Likharev K.K. Towards the quantitative theory of the High-Tc Josephson junctions. *IEEE trans. Magnetics*, 27(2):2460–2463, March 91.
- [84] Landau L. *Collected papers of L.D. Landau*. Pergamon Press, 1965. p 546.
- [85] Landau L. and Lifchitz E. L. *Physique statistique*. 1967.
- [86] Laughlin R. B. *Phys. Rev. Lett.*, 50:1395, 1998.
- [87] Leavens C.R. and Carbotte J.P. *Ann. Phys.*, 70:338, 1972.
- [88] Lee P.A. Localized States in a  $d$ -Wave Superconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 71(12):1887–1890, 20 September 1993.
- [89] Lesueur J., Aprili M., Goulon A., Horton T. J., and Dumoulin L. Evidence for a Josephson tunnel current in all in-situ  $c$ -YBCO/Pb junctions. *Phys. Rev. B*, 55(6):R3398–3401, 1 February 1997.

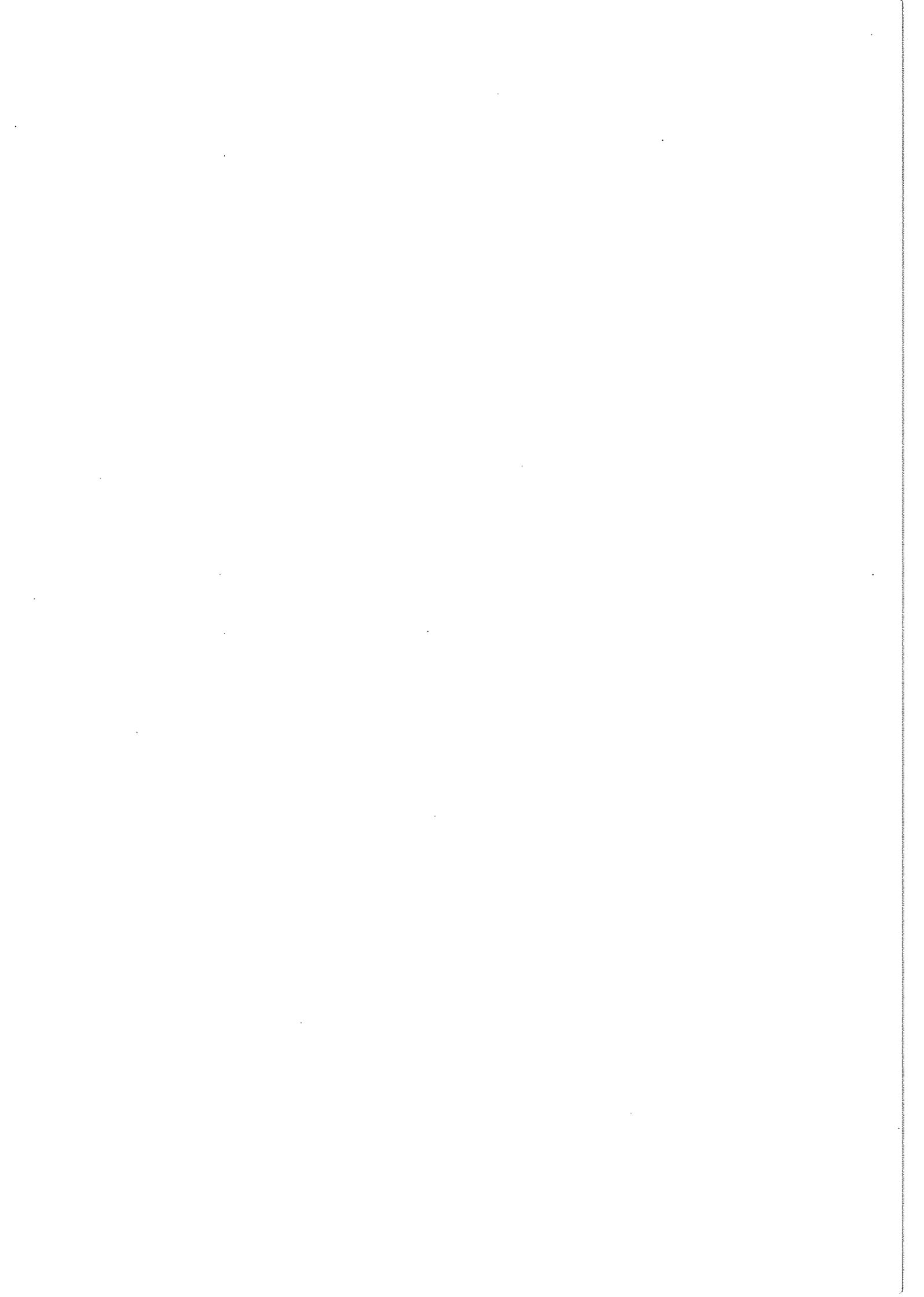
- [90] Lesueur J., Dumoulin L., Quillet S., and Radcliffe J. Ion-Beam Induced Metal Insulator Transition in YBCO Films. *J. All. Comp.*, 195:527–530, 1993.
- [91] Lesueur J., Greene L.H., Feldmann W.L., and Inam A. Zero bias anomalies in YBCO tunnel junctions. *Physica C*, 191:325–332, 1992.
- [92] Lévy L. P. *Magnétisme et Supraconductivité*. InterEditions et CNRS Editions, 1997.
- [93] Liu R., Veal B.W., Paulikas A.P., Downey J.W., Kostic P.J., Fleshler S., Welp U., Olson C.G., Wu X., Arko A.J., and Joyce J.J. Fermi-surface topology of YBCO with varied oxygen stoichiometry : A photoemission study. *Phys. Rev. B*, 46(17):11056–11068, 1 November 1992.
- [94] Liu S.H. and Klemm R.A. Surface State Effects in High-Tc Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 73(7):1019–1022, 15 August 1994.
- [95] London F. and London H. *Proc. R. Soc. A*, 149:71, 1935.
- [96] Lu D.H., Feng D.L., Armitage N.P., Shen K.M., Damascelli A., Kim C., Ronning F., Shen Z.-X., Bonn D.A., Liang R., Hardy W.N., Rykov A.I., and Tajima S. Superconducting Gap and Strong In-Plane Anisotropy in Untwinned YBCO. *Phys. Rev. Lett.*, 86(19):4370–4373, 7 May 2001.
- [97] Lykken G.I., Geiger A.L., and Dy K.S. *Phys. Rev. B*, 4:1523, 1970.
- [98] Mannhart J. and Hilgenkamp H. interfaces involving complex superconductors. *Physica C*, 317–318:383–391, 1999.
- [99] Matsumoto M. and Shiba H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(9):3384–3396, September 1995.
- [100] Matsumoto M. and Shiba H. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64(12):4867–4881, December 1995.
- [101] Matsumoto M. and Shiba H. *J. Phys. Soc. Jap.*, 65(7):2194–2203, July 1996.
- [102] Maxwell E. *Phys. Rev.*, 78:477, 1950.
- [103] Meissner W. and Ochsenfeld R. *Naturwissenschaften*, 21:787, 1933.
- [104] Miyakawa N., Guptsarma P., Zasadzinski J.F., Hinks D.G., and Gray K. E. Strong Dependence of the Superconducting Gap on Oxygen Doping from Tunneling Measurements Bi2212. *Phys. Rev. Lett.*, 80(1):157–160, 5 January 1998.
- [105] Moler K.A., Baar D.J., Urbach J.S., Liang R., Hardy W.N., and Kapitulnik A. Magnetic Field Dependence of the Density of States of YBCO as Determined from the Specific Heat. *Phys. Rev. Lett.*, 73(20):2744–2747, 14 November 1994.
- [106] Moler K.A., Sisson D.L., Urbach J. S., Beasley M. R., Kapitulnik A., Baar D. J., Liang R., and Hardy W. N. Specific heat of YBCO. *Phys. Rev. B*, 55(6):3954–3965, 1 February 1997.
- [107] Moussy N. *Supraconducteurs mésoscopiques étudiés par microscopie tunnel à très basse température*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 23 October 2000.
- [108] Onnes H. K. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, (124c), 1911.
- [109] Pan S.H., Hudson E.W., Lang K.M., Eisaki H., Uchida S., and Davis J.C. Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in Bi2Sr2CaCu2O8. *Nature*, 403:746, 17 February 2000.

- [110] Pedersen R.J. and Vernon Jr. F.L. Effect of film resistance on low-impedance tunneling measurements. *Appl. Phys. Lett.*, 10(1):29–31, 1 January 1967.
- [111] Pines D. *Physica C*, 282–287:273, 1997.
- [112] Plecenik A., Grajcar M., Benacka S., Seidel P., and Pfuch A. Finite-quasiparticle-lifetime effects in the differential conductance of SSCCO/Au Junctions. *Phys. Rev. B*, 49(14):10016–10019, 1 April 1994.
- [113] Raynes A.S., Freiman S.W, and Gayle F.W. Fracture toughness of YBCO single crystals: Anisotropy and twinning effects. *J. Appl. Phys*, 70(10):5254–5257, 15 November 1991.
- [114] Renner Ch., Revaz B., Kadowaki K., Maggio-Aprile I., and Fischer O. Observation of the Low Temperature Pseudogap in the Vortex Core of Bi2212. *Phys. Rev. Lett.*, 80(16):3606–3609, 20 April 1998.
- [115] Reuss Thomas. *Nouvel étalonnage cryogénique en réflectométrie (0.2 a 18 GHz) et application à l'étude de la dynamique des vortex de supraconducteurs HTc proche de Tc*. PhD thesis, Université Joseph Fourier (Grenoble, France), 23 May 2000.
- [116] Revaz B., Genoud J.-Y., Junod A., Neumaier K., Erb A., and Walker E. d-Wave Scaling Relations in the Mixed-State Specific Heat of YBCO. *Phys. Rev. Lett.*, 80(15):3364–3367, 13 April 1998.
- [117] Reynolds C. A., Serin B., Wright W. H., and Nesbitt L. B. *Phys. Rev.*, 78:487, 1950.
- [118] Richardt A. and Durand A.-M. *Le Vide, Les couches minces, Les couches dures*. In Fine (Paris), 1994.
- [119] Richardt A. and Durand A.-M. *La pratique du vide et des dépôts de couches minces*. In Fine (Paris), 1995.
- [120] Russek S.E., Sanders S.C., and Roshko A. Surface degradation of superconducting YBCO thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 64(26):3649–3651, 27 June 1994.
- [121] Rzechowski M.S. and Wu X.W. Bias dependence of magnetic tunnel junctions. *Phys. Rev. B*, 61(9):5884–5887, 1 March 2000.
- [122] Saint-James D. Excitations élémentaires au voisinage de la surface de séparation d'un métal normal et d'un métal supraconducteur. *J. de Phys. (Paris)*, 25:899–905, October 1994.
- [123] Samokhin K.V. and Walker M.B. Localized surface states in HTSC : alternative mechanism of zero-bias conductance peaks. *preprint*, 2001.
- [124] Sanders S. C., Russek S. E., Clickner C. C., and Ekin J. W. Insulating boundary layer and magnetic scattering in YBCO/Ag interfaces over a contact resistivity range 10<sup>-8</sup>–10<sup>-3</sup> Ohm.cm<sup>2</sup>. *Appl. Phys. Lett.*, 65(17):2232–2234, 24 October 1994.
- [125] Schabel M.C., Park C.-H, Matsuura A., Shen Z.X., Bonn D.A., Liang R., and Hardy W.N. Superconducting-gap anisotropy in YBCO: Photoemission results on untwinned crystals. *Phys. Rev. B*, 55(5):2796–2799, 1 February 1997.

- [126] Sharoni A., Koren G., and Millo O. Correlation of tunneling spectra with surface nanomorphology and doping in thin YBCO films. *prépublication Europhysics Lett.*, cond-mat/0103581, March 1.
- [127] Srikanth H. and Raychaudhuri A.K. Transition from metallic to tunneling-type conductance in metal-metal and normal-metal–superconductor point contacts. *Phys. Rev. B*, 46(22):14713, 1 December 1992.
- [128] Sun A.G., Gajewski D.A., Maple M.B., and Dynes R.C. Observation of Josephson Pair Tunneling between a High-Tc Cuprate (YBCO) and a Conventional Superconductor (Pb). *Phys. Rev. Lett.*, 72(14):2267–2270, 4 April 1994.
- [129] Sun G. *Tunneling Studies of the High Temperature Superconductor YBCO*. PhD thesis, Physics Department, University of California, San Diego, 1996.
- [130] Taillefer L., Lussier B., Gagnon R., Behnia K., and Aubin H. Universal Heat Conduction in YBCO. *Phys. Rev. Lett.*, 79(3):483–486, 21 July 1997.
- [131] Tanaka Y. and Kashiwaya S. Theory of tunneling spectroscopy of d-wave superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 74(17):3451, 24 April 1995.
- [132] Tinkham M. *Introduction to Superconductivity*. 2nd ed. McGraw-Hill, New York, 1996.
- [133] Tsai J.S., Takeuchi I., and Tsuge H. anomalous interface resistance between oxide superconductors and noble metals. *Physica B*, 165-166:1627–1628, 1990.
- [134] Tsuei C. C. and Kirtley J. R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 72(4):969–1016, October 2000.
- [135] Tsuei C.C., Kirtley J. R., Chi C.C., Yu-Jahnes L. S., Gupta A., Shaw T., Sun J.Z., and Ketchen M.B. Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of YBCO. *Phys. Rev. Lett.*, 73(4):593–596, 25 July 1994.
- [136] Tsuei C.C. and Kirtley J.R. *J. Alloys Compd.*, 250:615, 1997.
- [137] Tsuei C.C., Kirtley J.R., Rupp M., Sun J. Z., Gupta A., and Ketchen M.B. Pairing Symmetry in Single-Layer Tetragonal Tl-2201. *Science*, 271:329–332, 19 January 1996.
- [138] van de Veerndonk R.J.M. Nowak J., and Meservey R. Current distribution effects in magnetoresistive tunnel junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 71(10):2839–2841, 10 November 1997.
- [139] Van Harlingen D.J. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors—Evidence for dx<sub>2</sub>-y<sub>2</sub> symmetry. *Rev. Mod. Phys.*, 67(2):515–535, April 1995.
- [140] Volovik G.E. *JETP Lett.*, 58:469, 1993.
- [141] von W. Meissner K. Supraleitfähigkeit. *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, XI:219–263.
- [142] V.R. Kalvey and W.D. Gregory. *Phys. Lett.*, 74A:256, 1970.
- [143] Waldram J. R. *Superconductivity of Metals and Cuprates*. Institute of Physics Publishing (Bristol et Philadelphie), 1996.

- [144] Walker M. B. and Luettmmer-Strathmann J. Josephson tunneling in high-Tc superconductors. *Phys. Rev. B*, 54(1):588–601, 1 July 1996.
- [145] Walker M.B. and Pairor P. Universal Width for the ZBA. *Phys. Rev. B*, 60(14):10395–10399, 1 October 1999.
- [146] Wei J.Y.T., Tsuei C.C., and van Bentum P.J.M. Quasiparticle tunneling spectra of the High-Tc mercury cuprates: Implications of the d-wave 2D van Hove scenario. *Phys. Rev. B*, 57(6):3650–3662, 1 February 1998.
- [147] Wilson M.N. *Superconducting Magnets*. Monographs on Cryogenics. Oxford University Press (Angleterre), 1987.
- [148] Wolf E.L. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy*. Oxford University Press, 1985.
- [149] Wollman D.A., van Harlingen D. J., Giapintzakis J., and Ginsberg D. M. Evidence for d-wave Pairing from the Magnetic Field Modulation of YBCO/Pb Josephson Junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 74(5):797–800, 30 January 1995.
- [150] Wu M.K., Ashburn J.R., and Torng V. *Phys. Rev. Lett*, 58:908, 1987.
- [151] Xavier P., Fournier T., Chaussy J., Richard J., and Charalambous M. Nonperturbative ion etching of YBCO thin films. *J. Appl. Phys.*, 75(2):1219–1221, 15 January 1994.
- [152] Yeh N.-C., Wei J. Y. T., Chen C.-T., Si W. D., and Xi X. X. Directional Tunneling Spectroscopy Studies of the Doping-Level and Temperature Dependence of the Pairing Symmetry in Superconducting Cuprates. *Physica C*, 341–348:1639–1642, 2000.
- [153] Zavaritskii N.V. *JETP*, 18:1260, 1964.
- [154] Zavaritskii N.V. *JETP*, 21:557, 1965.
- [155] Zhu J.-X., Ting C.S., and Hu C.-R. Roles played by unitary impurities in non-STM-types of tunneling in high-Tc superconductors. *cond-mat/0001038*, 2000.







## Résumé

Dans ce travail expérimental, nous présentons une nouvelle méthode d'élaboration de contacts planaires sur la tranche de monocristaux du supraconducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . L'objectif est de réaliser des contacts métalliques permettant de sonder par effet Andreev la cohérence de phase du supraconducteur. Pour cela, nous avons développé une méthode originale de polissage ionique à froid ( $T = 80$  K) qui permet d'obtenir des surfaces très peu rugueuse, (rugosité  $< 10$  Å), planes, possédant un ordre cristallin et une stoechiométrie en oxygène proche de celle du bulk. Les contacts sur les surfaces polies sont entièrement réalisés par lithographie. L'orientation cristallographique ainsi que la nature du transport à travers l'interface sont contrôlés ce qui permet d'étudier de manière globale les excitations à une particules dans les cuprates supraconducteurs à haute température critique. Dans les mesures de transport par effet tunnel, la présence d'un état lié à énergie nulle indique un paramètre d'ordre de symétrie  $d_{x^2-y^2}$ . La densité spectrale de cet état lié est pour la première fois dissociée du fond continu supraconducteur. Dans la limite de transport opposée, les mesures de conductance dynamique indiquent la présence d'un effet Andreev, observé pour la première fois avec des jonctions planaires sur les supraconducteurs à haute température critique. Les spectres mesurés montrent la présence d'un paramètre d'ordre  $d_{x^2+y^2} + s$  en surface. Les amplitudes relatives des différentes composantes sont extraites des courbes expérimentales.

---

**Title :** Realization of cristallographically oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$  junctions : applications to the order parameter's investigation in the cuprates

## Abstract

Presented here, is an experimental work consisting in the development of a new technique to realize planar junctions on the side of single crystals of the high temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . The goal is to make metallic contacts allowing to probe the superconductor's phase coherence trough the Andreev effect. To achieve this goal a new process involving ion polishing at low temperature ( $T = 80$  K) has been developed. This technique leads to flat, smooth (roughness  $< 10$  Å) surfaces. We also show that near the interface there is a cristallographic order as well as an oxygen stoechiometry close to those of the bulk. The contacts that define the junction's geometry on the side of the crystals, are entirely done by lithography. The process allows to control the cristallographic orientation and the nature of transport through the interface. In the tunneling limit, the observation of an Andreev bound state (ABS) imply a  $d_{x^2-y^2}$  symmetry of the order parameter (O. P.). For the first time, the ABS spectral density was independently determined. In the opposit limit, dynamic conductance measurements showed the Andreev effect with planar junctions on high temperature superconductors. The measured spectra imply a  $d_{x^2+y^2} + s$  surface O.P. The relative amplitudes of the two components was determined.

