

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR – ANNABA- UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA –



جامعة باجي مختار - عنابة-

Faculté des sciences de l'ingénieur  
Département d'Electrotechnique

THESE

Présenté en vue d'obtention du diplôme de DOCTORAT D'ETAT

***Réalisation et caractérisation de jonction Josephson  
YBaCuO/PrBaCuO. Applications à la commande électrique***

Option :

Commande des Machines Electriques

Par :

OUARI AHMED

Directeur de thèse : GUERIOUNE Mohamed Prof Université Annaba

DEVANT LE JURY

Président	: LABAR H.	M.C.	Université Annaba
Examineurs :	TOUMI S.	Prof.	Université Annaba
	LEMZADMI H.	M.C.	Université Guelma
	DRICI A.	M.C.	Université Annaba

Année 2007

## ملخص

إن اكتشاف المواد فائقة النقاية ذات درجة حرارة مرتفعة المكونة أساسا من SHTCS جلب اهتمام العلميين و الصناعيين .

إن انتشار استخدام هذه المواد شجع مخابر البحث للإلكترونيك إلي الاستثمار في هذه البرامج طامحين في تصنيع مركبات جديدة ذات التكنولوجيا العالية , المواد فائقة النقاية ذات درجة حرارة مرتفعة مرتفعة أصبحت من الأساسيات في مجال الإلكترونيك و الألكترونيك .

من الناحية النظرية فإن النظرية المهجرية المسماة نظرية BCS التي إلي حدي الآن تشرح ظهور النقاية الفائقة للمواد أصبحت غير صالحة بالنسبة للمواد الفائقة النقاية ذات درجة حرارة مرتفعة , هذا ما أدي بالباحثين إلي تقديم نظريات أخرى غير نهائية التي هي قابلة للتطوير .  
إن استعمالات النقاية الفائقة المخصصة إلي حد الآن لمجالات البحث في التكنولوجيا العالية , أصبحت أكثر مرد وديق اقتصاديا .

أذن المواد الفائقة النقاية لها القدرة أو الخصوصية لنقل التيار المتناوب بأقل ضياع من المواد العادية وكذلك عند درجة حرارة الهليوم السائل هذه المواد تتحمل كثافة كهربائية معتبرة .  
إن استعمال المواد فائقة النقاية أصبح فريدة خاصة في الآلات عالية التقنية { منشط الجزيئات , المجال المكثف و الأشعة الطبية } .

من جهة أخرى التطور المبهر والسريع في السنين المعودة الأخيرة لناقلية الفائقة وكذلك التطور الباهر في مجال الانتقال الحراري بالنواقل الفائقة النقاية ذات درجة حرارة مرتفعة أعطى اطمئنان لاستعمال مستقبلي كبير لتكنولوجي النقاية الفائقة ذات درجة حرارة مرتفعة في مجال الإلكترونيك أولا { الاتصالات عالية الدبدبات ,الهاتف النقال } و أيضا , وفي المدى البعيد في مجال الطاقة المنقولة .  
في ما يخص الوصلات المحضرة من المركبات YBO, PBCO فهو العازل الأكثر استعمال بسبب عدد توافق المعطيات البلورية , يمكن القول بان تزاوج YBCO, PBCO له تطور مستقبلي استعماله في توصيلة جوز فسون يمكن الحصول علي ترانزستورات فائقة النقاية ذات درجة حرارة مرتفعة موثوق بها وذات تجاوب فائق السرعة والتي ساهمت وتساهم في صقل نماذج التحكم للآلات الكهربائية عوضا عن المركبات النصف الناقلية .

الهدف من هذا العمل يرتكز أساسا علي إنشاء وصلة جوز فسون بمركبات PBCO/YBCO .  
الهدف الأول هو التحصيل علي سيرميك PBCO و YBCO صافي خالص ثم وضعه علي السب سستو SrTiO3 . من ثمانية أخرى نبحث عن الشروط المثالية لحوصلة تراكم الوصلة ثلاثية الطبقات YBCO/PBCO/YBCO حوصلة مركبات السيراميك YBCO و PBCO التي أنجزت بطريقة توافقية للتفاعل في حالة الصلابة .

العينات المحصلة حددت خصائصها بتقنيات مختلفة . الخصائص الهيكلية قد أنجزت بتسليط أشعة X و MEB . الخاصيات الكهربائية و المغنطيسية كذلك قد بينت .  
تقنيات الاستئصال بالليزر و CVD (التبخر الكيميائي التراكمي ) قد استعملت لانجاز وصلات YBCO/PBCO/YBCO . مماثلة هذه الوصلة بالإشارات ما فوق السمعية V(z) قد أنجزت .  
استنتاج الوحدات المطاطية المكافئة  $E, V_R$  و G قد استنتجت .

### الكلمات الأساسية

المواد الفائقة النقاية , YBCO , PBCO , SrTiO3 , وصلة جوز فسون , ترانزستور , إشارات ما فوق السمعية , استئصال بالليزر , CVD .

## ABSTRACT

The discovery of the superconductive materials with high critical temperatures with copper (SHTCs) aroused a deep interest in the scientific and industrial community. The proliferation of the applications of these materials motivated the laboratories of electronic search to be invested in programs aiming to make new constituents. With the succession of high technologies, superconductors to high critical temperature became impossible to circumvent in the sectors of the electronics and the electrotechnics.

From theoretical point of view, tiny theory said theory BCS which explained until then the appearance of the superconductivity in materials became less valid in the case of superconductors with high critical temperature, which has obliged the researchers to propose new theories which are not always definitive and which always remain to develop.

The applications of the superconductivity, reserved up to here for domains of search for high technology, become more and more profitable on the economic plan. Indeed, the superconductive materials have the property to transport some alternating current with very low losses than the classic drivers. Furthermore, in the temperature of the liquid helium, they can support important densities of current. The use of superconductors was necessary, mainly for machines of high professional skill (accelerators of particles, intense fields and medical prints). Furthermore, spectacular progress in some years of the temperature of transition superconductor gives confidence in a future very wide use of technologies superconductors, in electronics at first (communication hyper frequencies, mobile telephony) but also, in longer term, in power flow.

As regards junction elaborated from the compound YBCO, the PBCO is the insulation the most usually used because of the weak discord of crystalline parameter. It can be so envisaged that the couple YBCO / PBCO has the long future of development and their use in Josephson junction allows to obtain very reliable superconductive transistors and with speeds of answer extreme reactionary expresses, which will serve in the preparation of the systems of command of the electric machines. So, with the development of new technologies of elaboration of Josephson junction, different applications of these thin films will be born, especially in base of transistors and circuits of logical functions, and will be able to be used in the circuits of command of the electric machines as a replacement of semiconductors.

The purpose of our work consists mainly in elaborating Josephson junction with base of the compound YBCO and PBCO. The objective is to synthesis first of all pure ceramic YBCO and PBCO then to put them down on the substratum SrTiO<sub>3</sub>. Secondly, we will look for the optimal conditions of synthesis and deposition of the trilayers junction YBCO / PBCO / YBCO. The synthesis of compound ceramic YBCO AND PBCO was made by the conventional method of the reaction to the solid state. The obtained samples were characterised with different techniques. Structural characteristics were made by diffraction Rayons-X and MEB. Electric and magnetic characteristics are also presented. The techniques of ablation laser and CVD (Chemical Vapor Deposition) were used for the realisation of connections YBCO / PBCO / YBCO. The simulation of this junction by the acoustic signatures  $V(z)$  was made. The determinations of equivalent elasticated parameters  $V_R$ ,  $E$ , and  $G$  were deducted.

**Keywords:** Superconductors, YBCO, PBCO, SRTIO<sub>3</sub>, Josephson junction, transistor, acoustic signature, ablation Laser, CVD.

## RESUME

La découverte des matériaux supraconducteurs à hautes températures critiques à base de cuivre (SHTCs) a suscité un vif intérêt dans la communauté scientifique et industrielle. La prolifération des applications de ces matériaux a motivé les laboratoires de recherche électronique à investir dans des programmes visant à fabriquer de nouveaux composants. Avec l'avènement des hautes technologies, les supraconducteurs à haute température critique sont devenus incontournables dans les secteurs de l'électronique et de l'électrotechnique.

Du point de vue théorique, la théorie microscopique dite théorie BCS qui expliquait jusqu'à alors l'apparition de la supraconductivité dans les matériaux devenait moins valide dans le cas des supraconducteurs à haute température critique, ce qui obligea les chercheurs à proposer de nouvelles théories qui ne sont toujours pas définitives et qui restent toujours à développer.

Les applications de la supraconductivité, réservées jusqu'ici à des domaines de recherche de haute technologie, deviennent de plus en plus rentables sur le plan économique. En effet, les matériaux supraconducteurs ont la propriété de transporter du courant alternatif avec des pertes nettement plus faibles que les conducteurs classiques. De plus, à la température de l'hélium liquide, ils peuvent supporter des densités de courant importantes. L'utilisation des supraconducteurs s'est imposée, principalement pour des machines de haute technicité (accélérateurs de particules, champs intenses et imagerie médicale). De plus, le spectaculaire progrès en quelques années de la température de transition supraconductrice donne confiance en une utilisation future très large de technologies supraconductrices, en électronique d'abord (communication hyperfréquences, téléphonie mobile) mais aussi, à plus long terme, en puissance transmise.

En ce qui concerne les jonctions élaborées à partir des composés YBCO, le PBCO est l'isolant le plus couramment utilisé en raison du faible désaccord de paramètre cristallin. Il peut donc être envisagé que le couple YBCO/PBCO a un long avenir de développement et leur utilisation dans les jonctions Josephson permet d'obtenir des transistors supraconducteurs très fiables et avec des vitesses de réponse ultra rapides, qui serviront dans la confection des systèmes de commande des machines électriques. Ainsi, avec l'essor de nouvelles technologies d'élaboration des jonctions Josephson, diverses applications de ces films minces verront le jour, surtout à base de transistors et de circuits de fonctions logiques, et pourront être utilisés dans les circuits de commande des machines électriques en remplacement des composant semiconducteurs.

Le but de notre travail consiste principalement à élaborer des jonctions Josephson à base des composés YBCO et PBCO. L'objectif est de synthétiser en premier lieu des céramiques YBCO et PBCO pures puis les déposer sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$ . En second lieu, nous chercherons les conditions optimales de synthèse et de dépôt de la jonction tricouche YBCO/PBCO/ YBCO. La synthèse des composés céramiques YBCO et PBCO a été faite par la méthode conventionnelle de la réaction à l'état solide. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par diverses techniques. Les caractéristiques structurales ont été effectuées par diffraction Rayons-X et MEB. Les caractéristiques électriques et magnétiques sont également présentées. Les techniques d'ablation laser et CVD (Chemical Vapor Deposition) ont été utilisées pour la réalisation des jonctions YBCO/PBCO/YBCO. La simulation de cette jonction par les signatures acoustiques  $V(z)$  a été effectuée. Les déterminations des paramètres élastiques équivalents  $V_R$ ,  $E$ , et  $G$  ont été déduites.

**Mots clés :** Supraconducteurs, YBCO, PBCO,  $\text{SrTiO}_3$ , jonction Josephson, transistor, signature acoustique, ablation Laser, CVD.

# DEDICACE

A mes Parents

A ma Famille

A ma Femme

A mes Fils : Moatez Billah, Moundher et Mohamed Nadir

Toute ma reconnaissance

Toute ma gratitude

Mes sincères remerciements

# REMERCIEMENTS

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à Monsieur GUERIOUNE Mohamed, Professeur au département de physique de l'université de Annaba et Directeur du Laboratoire de recherche LEREC pour son encadrement efficace, ses conseils, ses orientations clairvoyantes et son suivi rigoureux et consciencieux de tout le travail. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude.

Je remercie respectueusement Monsieur LABAR Hocine, Maître de Conférences au département d'Electrotechnique de l'université de Annaba qui me fait l'honneur d'accepter la présidence de mon jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur TOUMI Salah, Professeur au département d'Electronique de l'université de Annaba pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de faire partie du jury.

Je suis très honoré de la présence au sein de ce jury de Monsieur DRICI Abdelaziz, Maître de Conférence au département de physique de l'université de Annaba. Mes remerciements.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur LEMZADMI Hacene, Maître de Conférence Chef de département d'Electrotechnique de l'université de Guelma d'avoir accepté d'être membre de ce jury. J'en suis très honoré.

Mes remerciements et ma gratitude à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail, en l'occurrence les collègues du laboratoire LEREC.

Mes remerciements et ma gratitude à mes collègues Messieurs BOUCHIKHA Hocine et OMEIRI Amar du département d'Electrotechnique et Monsieur BOUMAIZA Youcef, Maître de Conférence au département de physique de l'Université D'Annaba pour leur encouragements et leur soutien.

A Tous j'en suis éternellement reconnaissant.

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

Tableau I.1	: Valeurs de champs critiques déterminées sur un monocristal de Y-123	21
-------------	---	----

## CHAPITRE IV

Tableau IV.1a	: Caractéristiques cristallographiques des précurseurs	83
Tableau IV.1b	: Paramètres de maille des précurseurs	83
Tableau IV.2	: Proportion des phases secondaires dans les échantillons PrN et PrC	90
Tableau IV.3	: Concentration des phases secondaires dans les échantillons	93
Tableau IV.4	: Concentration des phases secondaires dans les échantillons YN et YC.	94
Tableau IV.5	: Paramètres caractéristiques des composés	97
Tableau IV.6	: Paramètres de dépôt et caractéristiques des films	98
Tableau IV.7	: Paramètres élastiques des composés	102

## ANNEXE

Tableau A.1	: Variation de densité en fonction de la température d'agglomération	117
Tableau A.2	: Valeurs du paramètre élastique $V_R$ correspondant à différents liquides d'accouplement.	119

# Liste des Figures

## CHAPITRE I

Figure I.1:	Evolution de la résistance électrique d'un échantillon de mercure	5
Figure I.2 :	Evolution des températures critiques des supraconducteurs au cours du 20 <sup>e</sup> siècle	6
Figure I.3 :	a) Diamagnétisme parfait des supraconducteurs b) Effet Meissner	7
Figure I.4 :	Evolution du champ généré par le supraconducteur de type I	9
Figure I.5 :	Evolution du champ généré par le supraconducteur de type II	9
Figure I.6 :	Structure d'un vortex	10
Figure I.7 :	Caractéristique champ électrique densité de courant à T= 0K.	11
Figure I.8 :	Surface critique	11
Figure I.9 :	Etat supraconducteur d'un matériau	12
Figure I.10 :	Structure pérovskite	13
Figure I.11 :	Structure cristallographique du composé YBCO	14
Figure I.12 :	Diagramme de phase générique des cuprates dopés en trous.	15
Figure I.13 :	T <sub>c</sub> /T <sub>cmax</sub> pour différents dopages du composé Y <sub>1-x</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .	16
Figure I.14 :	Non stœchiométrie anionique de la structure pérovskite	17
Figure I.15 :	Structure orthorhombique et tétragonale YBCO	18
Figure I.16 :	Variation de la température critique T <sub>c</sub> du composé YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> en fonction de l'écart à la stœchiométrie δ	19
Figure I.17 :	Représentation de la maille du supraconducteur YBCO	20
Figure I.18 :	Variations des champ critiques H <sub>c1</sub> et H <sub>c2</sub> suivant les deux directions (a, b) et c de la maille YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	21
Figure I.19 :	Relation entre J <sub>c</sub> et H <sub>c</sub>	21
Figure I.20 :	Schéma équivalent de la diode Josephson	23
Figure I.21 :	Schéma équivalent du SQUID	24
Figure I.22 :	Schéma de principe d'un SMES alimentant une charge spécifique	25
Figure I.23 :	Schémas de principe d'un limiteur de courant	26
Figure I.24 :	Schémas de principe d'un disjoncteur supraconducteur	27

## CHAPITRE II

Figure II.1 :	Jonction Josephson	29
Figure II.2 :	La jonction Josephson	27
Figure II.3 :	Caractéristique courant-tension d'une jonction, a) sans radiation, b) avec irradiation "escaliers de Shapiro"	30
Figure II.4a :	Effet Josephson : Jonction tunnel Courant Josephson (à tension nulle) et courant tunnel (à tension finie)	31
Figure II.4b :	Effet Josephson : Variation du courant critique I <sub>c</sub> de Josephson en fonction du champ magnétique dans la barrière	32
Figure II.5 :	Représentation schématique d'une jonction SIS	32
Figure II.6 :	Caractéristique courant-tension d'une jonction SIS	33
Figure II.7 :	Mécanisme de la réflexion d'Andreev	34
Figure II.8 :	Déphasage entre trou et électron	34
Figure II.9 :	Représentation schématique d'une jonction NIN	34
Figure II.10:	Représentation schématique d'une jonction PN	35
Figure II.11:	Représentation schématique du transistor NPN	36



Figure II.12 : Représentation schématique du transistor PNP	36
Figure II.13 : MOS à canal P (PMOS)	37
Figure II.14 : MOS à canal N (NMOS)	37
Figure II.15 : Représentation schématique d'une jonction NIS	37
Figure II.16 : Caractéristique courant-tension d'une jonction NIS	38
Figure II.17 : Différents types de jonctions Josephson YBCO	39
Figure II.18 : Schéma du Quiteron	41
Figure II.19 : Transistor à tube de flux	41
Figure II.20 : Schéma de principe du bolomètre et de son équivalent électrique	44
Figure II.21 : Portes logiques commandées par le courant	45
Figure II.22 : Porte logique commandée par le champ magnétique	46
Figure II.23 : Schéma de principe d'un circuit SFQ	47
Figure II.24 : Comparaison, en terme de fréquence de fonctionnement de système complexe (processeur), entre la filière semiconductrice et la filière supraconductrice	47
Figure II.25 : Principe de fonctionnement de la logique à maintien	48
Figure II.26 : Principe de fonctionnement de la logique RFSQ	48
Figure II.27 : Structure de base d'une porte RFSQ constituée de 3 cellules	49

### CHAPITRE III

Figure III.1 : Organigramme détaillé de la fabrication d'une céramique	53
Figure III.2 : Dispositif expérimental de dépôt par CVD	55
Figure III.3 : Dispositif expérimental d'ablation laser	56
Figure III.4 : Schéma de la technique par ablation laser	57
Figure III.5 : a) Dispositif expérimental de dépôt par évaporation thermique b) Creuset d'évaporation thermique	58
Figure III.6 : Principe du canon à électrons	59
Figure III.7 : Principe de la pulvérisation	60
Figure III.8 : Coévaporation asservie	61
Figure III.9 : Molecular Beam Epitaxy (MBE)	62
Figure III.10 : Différents montages de Bragg - Brentano	64
Figure III.11 : Ecart sur la position du pic	64
Figure III.12 : Surface nette (intensité intégrale) d'un pic	65
Figure III.13 : Largeur à mi-hauteur	65
Figure III.14 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage	67
Figure III.15 : Principe de mesure de ATG et de ATD	68
Figure III.16 : 4 contacts à l'indium assistés par ultrason	69
Figure III.17 : Schéma d'un capteur acoustique focalisé.	71
Figure III.18 : Schéma bloc du microscope acoustique	73
Figure III.19 : Modèles des raies	75
Figure III.20 : Exemple de signature acoustique $V(z)$	76
Figure III.21 : Exemple de spectre de FFT obtenu à partir de la courbe $V(z)$	77
Figure III.22 : Organigramme de traitement des données signature acoustique $V(z)$ .	78

### CHAPITRE IV

Figure IV.1 : Analyse par diffraction de rayons X de BaCO <sub>3</sub>	81
Figure IV.2 : Analyse par diffraction de rayons X de Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	81
Figure IV.3 : Analyse par diffraction de rayons X de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82

Figure IV.4 : Analyse par diffraction de rayons X de Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	82
Figure IV.5 : Analyse par diffraction de rayons X de CuO	83
Figure IV.6 : Premier cycle thermique du composé Pr-123	84
Figure IV.7 : Deuxième cycle thermique du composé Pr-123	84
Figure IV.8 : Troisième cycle thermique du composé Pr-123	85
Figure IV.9 : Premier cycle thermique du composé Y-123	85
Figure IV.10 : Deuxième cycle thermique du composé Y-123	85
Figure IV.11 : Cycle thermique d'oxygénation	86
Figure IV.12 : Premier cycle thermique de refroidissement	87
Figure IV.13 : Deuxième cycle thermique de refroidissement	87
Figure IV.14 : Analyse thermogravimétrique du mélange des précurseurs Pr-123	87
Figure IV.15 : Analyse thermogravimétrique de l'échantillon synthétisé Pr-123	88
Figure IV.16 : Analyse par diffraction de rayons X des échantillons sous forme de poudre	89
Figure IV.17 : Variations des paramètres de maille en fonction du taux d'oxygène[185]	90
Figure IV.18 : Evolution des diffractogrammes des échantillons (voie carbonate) pour différentes températures de recuit.	91
Figure IV.19 : Evolution des diffractogrammes des échantillons (voie nitrate) pour différentes températures de recuit.	92
Figure IV.20 : Spectres de l'échantillon PrC3 avant et après l'oxygénation	93
Figure IV.21 : Spectre de l'échantillon PrN2 avant et après l'oxygénation	94
Figure IV.22 : Spectres de diffraction des rayons X des échantillons YN et YC	95
Figure IV.23 : Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons YN et YC	96
Figure IV.24 : Résistance en fonction de la température de l'échantillon YC	96
Figure IV.25 : Structure d'une tricouche YBCO/PBCO/YBCO	97
Figure IV.26 : Représentation des relations épitaxiales entre SrTiO <sub>3</sub> (110) et YBCO	100
Figure IV. 27 : Observation par microscopie en transmission de la section des films: présence préférentielle d'un domaine sur le film déposé.	100
Figure IV.28 : Courbes de résistivité en fonction de la température des tricouches YBCO/PBCO/PBCO élaborées par ablation laser	101
Figure IV.29 : Signature acoustique V(Z) du composé YBCO massif	103
Figure IV.30 : Signature acoustique V(Z) du composé PBCO massif	103
Figure IV.31 : Signature acoustique V(Z) du composé YBCO et PBCO massif	104
Figure IV.32 : Variation de la phase du composé YBCO et PBCO massif	104
Figure IV.33 : Variation de l'amplitude du composé YBCO et PBCO massif	105
Figure IV.34 : Signature acoustique V(Z) du composé film YBCO/ PBCO	105
Figure IV.35 : Signature acoustique V(Z) du composé massif YBCO/ PBCO/YBCO	106

## ANNEXE

Figure A.1 : Principe de mesure du granulomètre	115
Figure A.2 : Dilatométrie de Y123 (1h, 2t <sup>2</sup> de centimètre)	117
Figure A.3a : Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore ( 750 à °C - 800°C).	118
Figure A.3b : Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore ( à 800°C - 850°C).	118
Figure A.3c : Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore ( à 950°C)	119
Figure A.4a : V (z) signature acoustique du système l'eau/Y123 à 30 MHz	120
Figure A.4b : V (z) signature acoustique du méthanol de système/Y123 à 30 MHz	121
Figure A.4c : V (z) signature acoustique du système mercure/Y123 à 30 MHz	121

## Listes des symboles

Symboles	Désignations
$T_C$	Température critique
$\lambda_L$	Longueur de pénétration de London
$\xi(T)$	Longueur de cohérence
$\kappa$	Paramètre de Ginzburg-Landau
$H_c$	Champ critique
$J_C$	Densité de courant critique
$\theta$	Angle de déviation du faisceau
$D$	Taille moyenne des cristallites
$\lambda$	Longueur d'onde des rayons X
$\beta$	Elargissement réel de la raie de diffraction
$\Theta$	Angle de diffraction
$K$	Constante
$\Lambda$	Longueur d'onde acoustique:
$k_0$	Nombre d'onde dans le liquide de couplage
$z$	Défocalisation du capteur par rapport à la focale
$R(\theta)$	Le pouvoir réflecteur du matériau
$P(\theta)$	La fonction pupille de la lentille.
$V(Z)$	Signature acoustique
$\lambda_0$	Longueur d'onde de travail
$\theta_R$	Angle critique de propagation de l'onde de surface (Rayleigh)
$V_{liq.}$	Vitesse du liquide de couplage
$E$	Module d'Young
$G$	Module de cisaillement
$\nu$	Coefficient de Poisson
$V_L$	Vitesse longitudinale
$V_T$	Vitesse transverse
$V_R$	Vitesse de Rayleigh
$\rho$	Densité

# Table des matières

<b>Introduction</b>	1
<b>Chapitre I : Supraconducteurs à haute température critique</b>	
Introduction	4
I.1. Histoire de la supraconductivité	4
I.2. Supraconductivité	6
I.2.1 Température critique	6
I.2.2 Comportement diamagnétique, Effet Meissner	7
I.2.3 La théorie des frères London	7
I.2.4 Champ magnétique critique. Supraconducteurs de type I et II	8
I.2.4.1 Champ magnétique critique	8
I.2.4.2 Les supraconducteurs de type I	8
I.2.4.3 Supraconducteurs de type II	9
I.2.5 Densité de courant critique	10
I.2.6 Surface critique	11
I.2.7 Théorie microscopique “ BCS ” de la supraconductivité	11
I.3. Supraconducteur à haute température critique de type	13
I.3.1 Le composé YBCO (ou Y-123)	13
I.3.1.1 Structure cristallographique	13
I.3.1.2 Les différentes phases	14
I.3.1.2.1 La phase antiferromagnétique	15
I.3.1.2.2 La phase supraconductrice	15
I.3.1.2.3 Les phases « normales »	16
I.3.1.3 Evolution de la structure avec le taux d’oxygène	17
I.3.1.4 Coordinence et degré d’oxydation	19
I.3.1.5 Evolution de la température critique avec le taux d’O <sub>2</sub>	19
I.3.1.6 Mécanisme de la supraconductivité	19
I.3.1.7 Anisotropie des propriétés physiques	20
I.3.1.8 Facteurs limitant le courant critique	22
I.3.1.8.1 Facteurs intrinsèques	22
I.3.1.8.2 Facteurs dus au mode d’élaboration	22
I.3.1.8.3 Les joints de grains	22
I.3.2 Le composé PBCO (ou Pr-123)	22
I.3.2.1 Absence de la supraconductivité	22
I.3.2.2 Indication d’une supraconductivité non-homogène	23
I.4 Applications des supraconducteurs	23
I.4.1 Applications de base	23
I.4.2 Applications à grande échelle	24
I.4.3 Applications en électrotechnique	25
I.4.3.1 Machines électriques	25
I.4.3.2 Transformateurs	26
I.4.3.3 Câbles électriques supraconducteurs	26
I.4.3.4 Limiteurs de courant	26
I.4.3.5 Disjoncteur	26
Conclusion	27

## **Chapitre II : Jonctions**

Introduction	28
II.1 Effet tunnel	28
II.2 Effet Josephson	28
II.3 Types d'effet Josephson	29
II.3.1 Effet Josephson continu	29
II.3.2 Effet Josephson alternatif	29
II.3.2 Effet Josephson radiofréquence	30
II.4 Jonctions	30
II.4.1 Jonction de Josephson	30
II.4.2 Jonction supraconducteur-isolant-supraconducteur	32
II.4.3 Jonction supraconducteur-métal normal-supraconducteur	33
II.4.4 Jonction métal normal – isolant – métal normal	34
II.4.5 Jonction PN et NP	35
II.4.6 Jonction de semiconducteurs : Transistor	35
II.4.7 Jonction métal normal – oxyde – semiconducteur	36
II.4.8 Jonction métal normal-isolant-supraconducteur	37
II.5 Enjeux et perspectives des jonctions Josephson à base de supraconducteurs à haute température critique	38
II.6 Applications	40
II.6.1 Transistors supraconducteurs	40
II.6.1.1 Transistor a base supraconductrice	40
II.6.1.2 Quiteron	40
II.6.1.3 Transistor a tube de flux	41
II.6.1.4 Les transistors à effet de champ	41
II.6.1.5 Les transistors à flux de Vortex Abrikosov	43
II.6.1.6 Les transistors à flux de vortex Josephson	43
II.6.1.7 Les transistors à injection de porteurs de charges à spin polarisé	44
II.6.2 Portes logiques à jonctions Josephson	45
II.6.2.1 Commandées par le courant	45
II.6.2.2 Commandées par le champ magnétique	46
II.6.2.3 A commande hybride	46
II.6.3 Circuits SFQ	46
II.6.4 Circuits RSFQ (Rapid Single-Flux-Quantum)	47
Conclusion	50

## **Chapitre III : Techniques d'élaboration et de caractérisation**

Introduction	51
III.1 Techniques d'Elaboration	51
III.1.1 Processus d'élaboration des céramiques	51
III.1.2 Techniques de dépôts	54
III.1.2.1 Dépôts par CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)	54
III.1.2.2 Dépôts par ablation Laser (Pulsed Laser Deposition)	56
III.1.2.3 Dépôts par évaporation	57
III.1.2.4 Dépôts par pulvérisation cathodique	59
III.1.2.5 Dépôts par épitaxie par jets moléculaires	61
III.1.3 Substrats	63
III.2 Techniques de caractérisation	63

III.2.1. Analyse structurale	63
III.2.1.1 Diffraction des Rayons-X (DRX)	63
III.2.1.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)	66
III.2.2 Analyses thermiques	68
III.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	68
III.2.2.2 Analyse thermodifférentielle. (ATD)	68
III.2.3 Analyses qualitatives ou EDS	69
III.2.4 Propriétés physiques	69
III.2.4.1 Propriétés électriques	69
III.2.4.2 Propriétés magnétiques	70
III.2.4.3 Propriétés acoustiques	70
III.2.4.3.1 Constitution du microscope acoustique	70
III.2.4.3.2 La Microscopie acoustique (imagerie et signal)	73
III.2.4.3.3 Imagerie de volume	73
III.2.4.3.4 Imagerie de surface	74
III.2.4.3.5 Signature acoustique V(Z)	74
III.2.4.3.6 Bases du modèle utilisé	75
III.2.4.3.7 Traitement de la signature acoustique V (Z)	76
Conclusion	79
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
Introduction	80
IV.1 Elaboration de Y-123, Pr-123	80
IV.1.1 Choix des précurseurs	80
IV.1.2 Analyse des précurseurs	81
IV.1.3 Préparation de Pr-123 (ou PBCO)	83
IV.1.4 Préparation de Y-123 (ou YBCO)	85
IV.1.5 Oxygénation des échantillons	86
IV.1.6 Etude des mécanismes de refroidissement	86
IV.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	87
IV.3 Analyse des échantillons Pr-123 synthétisés sous air statique	88
IV.3.1 Influence du précurseur de baryum	89
IV.3.2 Influence de la température	91
IV.3.3 Influence de l'Oxygénation	93
IV.4. Analyse des échantillons Y-123	94
IV.4.1 Propriétés structurales	94
IV.4.2 Propriétés magnétiques et électriques	95
IV.5 Elaboration des jonctions YBCO/ PBCO/YBCO	96
Introduction	
IV.5.1 Dépôt de YBCO/ PBCO/YBCO	97
IV.5.1.1 Dépôt par ablation laser	97
IV.5.1.2 Dépôt par CVD (Chemical vapor deposition)	101
IV.6 Traitement V(Z)	102
Conclusion	108
<b>Conclusion et Perspectives</b>	109
<b>Annexes</b>	111
<b>Références</b>	122



L'électronique connaît un essor important dans de nombreux domaines, tels que l'informatique et l'automatisation des systèmes électroénergétiques. Face à une demande très forte, il y a eu pour conséquence une adaptation perpétuelle des systèmes électroniques à une intégration très forte des composants supraconducteurs. La réalisation de structures d'amplification, de commande et d'asservissement est de première nécessité si l'on veut développer une électronique supraconductrice complète et utilisable dans les circuits de commande des machines électriques. Ces évolutions devant intervenir à moindre coût et des critères de plus en plus sévères sont imposés à toutes les fonctions classiques de l'électronique. A la base de toutes les fonctions électroniques, les matériaux supraconducteurs offrent un large domaine d'investigation et font naître de nouvelles technologies. Ils permettent de nombreuses applications grâce à leurs propriétés intrinsèques mécaniques, diélectriques ou encore magnétiques.

Après la découverte des matériaux supraconducteurs à haute température critique à base de cuivre en 1986 (Bernoz et Müller), les recherches ont connu un développement considérable nourri par des perspectives d'applications multiples (stockage de l'énergie, champ magnétique intense, électronique ultra rapide...). Le développement de ces matériaux supraconducteurs sous forme de films a contribué à une explosion des performances de l'électronique. La première raison, est la tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques qui a conduit au développement de circuits basés sur des films représentant seulement une fraction de volume de ceux comportant des céramiques massives ou des matériaux monocristallins. Ensuite, les films sont beaucoup moins onéreux que les monocristaux et de plus, ils peuvent représenter des motifs différents et être déposés sur des substrats de géométries diverses. Les supraconducteurs à haute température critique sont des matériaux très sollicités pour des applications en électronique et présentent un intérêt particulier grâce à leurs propriétés différentes (en raison de leur capacité à transporter des courants intenses ( $10^5 \text{A/cm}^2$  à 77K) sans pertes par dissipation thermique) des autres matériaux semi-conducteurs, métaux, .... Le champ d'application de ces matériaux très vaste justifie les efforts énormes déployés tant par les chercheurs que les industriels. Seuls ces supraconducteurs peuvent être utilisés dans certains domaines : détecteurs micro-onde, détecteurs de champ magnétique, composants hyperfréquences, capteurs IRM, amplificateurs, transistors supraconducteurs, filtres, bobines conductrices... Par ailleurs, plusieurs techniques de mise en œuvre visant à la réalisation de fils, de couches minces et de cristaux se sont développées. La réalisation et la caractérisation de jonctions Josephson à base du composé YBCO suscitent l'espoir de développer une technologie des composants supraconducteurs (transistor, capteurs,...). Ainsi, Chercheurs et Industriels se sont orientés vers la fabrication et la mise en forme des supraconducteurs à haute température critique, surtout avec les deux composés de la familles de cuprates très stables et à haute Température critique (YBCO et BSCCO) pour remplacer les anciens supraconducteurs à basse température critique à l'exemple du Niobium

La compréhension des mécanismes à l'origine du phénomène de la supraconductivité représente sans doute l'un des plus grands défis de la physique de la matière condensée. Cependant, en dépit de certains succès, concernant notamment la symétrie du paramètre d'ordre, la physique de ces composés demeure encore largement incomprise. Le diagramme de phase des supraconducteurs à haute température critique révèle une grande richesse de comportements en fonction de la température et du niveau de dopage. En particulier, les propriétés de l'état normal sont encore plus surprenantes que celles de l'état supraconducteur et ne correspondent pas à la description standard du liquide de Fermi, pierre angulaire de la théorie BCS des supraconducteurs conventionnels. Du point de vue fondamental et théorique,



le phénomène de la supraconductivité reste encore inexpliqué. Pour l'instant aucune théorie n'arrive à expliquer clairement ce phénomène.

Notre travail de recherche oblige à concentrer beaucoup d'efforts sur l'élaboration, la caractérisation et l'étude physico-chimique de la synthèse des poudres YBCO et PBCO. Et d'autre part, sur la réalisation reproductible des multicouches orientées YBCO et PBCO pour la fabrication de jonctions. De telles jonctions à base de multicouches sont importantes pour la réalisation et le développement de transistors supraconducteurs sachant qu'actuellement les transistors à effet de champ sont préparés avec un canal formé de multicouches YBCO et PBCO. Pour la fabrication des oxydes supraconducteurs, l'élaboration de multicouches présente un grand intérêt sur le plan fondamental. L'empilement de couches d'épaisseur variable permet, en modifiant le couplage entre les couches supraconductrices, d'obtenir des informations sur les mécanismes de la supraconductivité. Cependant il est nécessaire de conserver une croissance épitaxiale à travers toute la multicouche, la phase isolante doit pouvoir s'épitaxier sur le supraconducteur. A ce titre, PBCO (qui est une des phases non supraconductrices des systèmes RBCO) apparaît comme le matériau idéal puisqu'il a une structure cristalline très proche (écart de paramètres de maille 1%) et des conditions optimales de dépôt voisines de celles des films d' YBCO. De plus, il présente l'avantage de passer d'un supraconducteur à un isolant en ne modifiant qu'un seul élément tout en conservant la même structure cristalline. Plusieurs équipes ont déjà réalisé avec succès des empilements du type YBCO/PBCO par des techniques physiques de dépôt (ablation laser, épitaxie par jet moléculaire, pulvérisation cathodique DC et l'épitaxie par jet organométallique pulsé). De nombreuses contraintes technologiques sont associées à la réalisation de multicouches : les interfaces ne doivent pas présenter de défauts, ce qui implique que chacune des couches soit exempte de précipités. Et, l'épaisseur de chaque couche doit être parfaitement maîtrisée, ce qui nécessite une diffusion très limitée aux interfaces. C'est le point le plus délicat à satisfaire pour les supraconducteurs à haute température critique.

Cette thèse s'inscrit parfaitement dans le cadre de la haute technologie sur la maîtrise de mise en œuvre des nouveaux composants supraconducteurs appartenant à une nouvelle branche de l'électronique.

Dans le premier chapitre sont abordées les généralités et théories indispensables à la compréhension du phénomène de la supraconductivité, notamment les principales propriétés physiques et cristallographiques des matériaux supraconducteurs à haute température critique. Les céramiques YBCO et PBCO seront également décrites. Applications.

Dans le deuxième chapitre, l'effet Josephson et les différents types de jonction sont décrits. Les jonctions Josephson à base de supraconducteurs à haute température critique sont détaillées. Ces dernières, du point de vue applications, offrent une nouvelle technologie efficace pour les dispositifs pouvant fonctionner à la température de l'azote liquide.

Le troisième chapitre est consacré à la partie expérimentale, à savoir, les diverses techniques de dépôts de couches minces (Chemical Vapor Deposition ou CVD, évaporation par ablation laser, évaporation réactive, pulvérisation ionique et cathodique, épitaxie par jets moléculaires et épitaxie en phase vapeur par pyrolyse d'organométalliques,..), et, les moyens de caractérisation pour déterminer les propriétés des couches (DRX, MEB, ATG, Acoustique, Susceptibilité, Résistivité,...). Seules les techniques CVD et ablation laser ont été utilisées dans notre travail. La diffraction des Rayons-X reste une technique de choix, elle permet une analyse fine et rigoureuse de l'état mécanique du film sur son substrat. Les signatures acoustiques sont reliées à la structure des matériaux analysés, à leurs propriétés élastiques et à

leurs morphologies et servent à déterminer les vitesses de propagation des ondes longitudinale et transversale et les propriétés mécaniques.

Le dernier chapitre est dédié aux résultats et discussions. L'effet des paramètres expérimentaux sur les interfaces et l'état des surfaces des couches a été rigoureusement étudié.

Le travail est étoffé par une conclusion générale.

En annexe, une étude complémentaire sur le frittage de la céramique YBCO utilisée comme cible lors des dépôts est présentée.

## Introduction

Les matériaux supraconducteurs ont des propriétés électriques et magnétiques assez remarquables. La propriété la plus connue, qui a donné le nom au phénomène, est l'absence totale de toute résistivité en dessous d'une certaine température appelée température critique  $T_C$ . Une autre propriété importante du phénomène est le diamagnétisme parfait existant dans ces matériaux.

La théorie du phénomène de supraconductivité est très vaste. Il est impossible d'être exhaustif dans le cadre de ce travail. Cependant, dans ce chapitre, après un bref historique, est abordé le phénomène de la supraconductivité, ses principales caractéristiques, les termes fondamentaux et les phénomènes dont la compréhension est nécessaire. Les particularités des supraconducteurs à haute température critique YBCO, PBCO seront ensuite étudiées. Vu l'impact grandissant de ces supraconducteurs dans bon nombre de domaines, certaines applications seront présentées.

### I.1. Histoire de la supraconductivité

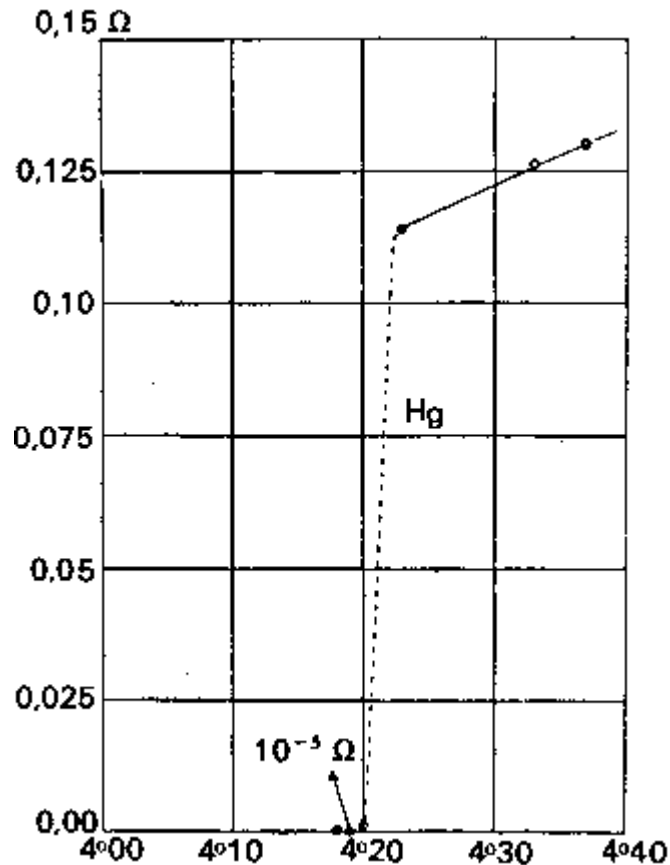
La supraconductivité, qui se définit comme la propriété qu'ont certains métaux, alliages et composés chimiques, de perdre toute résistance électrique à des températures voisines du zéro absolu, a une longue histoire, relativement méconnue.

L'étude des supraconducteurs a connu une succession de périodes plus ou moins florissantes dont on peut dégager une année charnière : 1986.

En effet, depuis la découverte en 1911 du phénomène de la supraconductivité par G. Holst, de l'équipe du physicien H.K. Onnes et jusqu'en 1935, ce phénomène était resté considéré comme une simple curiosité scientifique de laboratoire. Durant cette période, il a été constaté que le mercure refroidi à l'aide d'hélium liquide à moins de 4,2 K ne présentait plus la moindre résistance électrique (figure I.1) [1] et qu'à partir d'une certaine valeur critique du champ, il y a restauration de la résistivité dans le matériau supraconducteur. Les recherches dans ce domaine s'intensifient et conduisent au développement des supraconducteurs métalliques à basse température critique tels que Sn, In, Pb...[2]. 38 sur les 101 de la classification périodique sont supraconducteurs, certains le sont sous forme amorphe, d'autres le deviennent sous pression ou sous forme de films. En revanche, les meilleurs métaux (cuivre, or, argent) ne possèdent pas cette propriété. Ce phénomène sort de sa léthargie par la découverte, par W. Meissner et R. Ochsenfeld, du diamagnétisme parfait et l'établissement des équations de London qui impliquaient l'existence d'un état quantique macroscopique.

Dans les années 1950, il a été constaté que la température critique dépend de la masse isotopique, et fut élaborée une théorie phénoménologique, dite de Ginzburg-Landau, qui tenta d'expliquer les propriétés macroscopiques des supraconducteurs en utilisant l'équation de Schrödinger. Puis A.A. Abrikosov montra qu'avec cette théorie on peut prévoir qu'il existe deux catégories de supraconducteurs (type I ou type II). C'est à partir des années 60 que l'utilisation des supraconducteurs s'est imposée, principalement pour des machines de haute technicité (accélérateurs de particules, champs intenses et imagerie médicale) où l'utilisation de l'hélium liquide n'étant plus un obstacle économique.

En 1962, B. D. Josephson prévoit théoriquement qu'un courant peut circuler à travers un non supraconducteur ou un isolant mince séparant deux supraconducteurs. On connaît aujourd'hui ce phénomène de tunnelage comme celui de "l'effet Josephson".



**Figure I.1-** Evolution de la résistance électrique du mercure en fonction de la température

En 1986, un tournant a été amorcé dans le domaine de la supraconductivité, G. Bednorz et K.A. Muller découvrirent une céramique à la structure complexe : un oxyde de baryum, lanthane et cuivre ( $\text{BaLaCuO}$ ) qui devenait supraconducteur en dessous de 35 K [3].

Cette année-là, C. W. Chu et ses collègues de l'Université de Houston remportèrent également un grand succès avec un oxyde d'yttrium, baryum et cuivre (YBCO) ayant une  $T_c$  de 93 K [4]. En 1988, Z. Z. Sheng et A. M. Hermann de l'Université de l'Arkansas annoncèrent une température de transition de 120 K pour un composé à base de thallium ( $\text{TlCaBaCuO}$ ) [5]. La température de transition de ces composés, au lieu de plafonner légèrement au-dessus de 20 K pour les alliages métalliques, permet maintenant de dépasser 100 K, donc de s'affranchir des servitudes liées à l'hélium liquide, avantageusement remplacé par l'azote liquide (77 K) qui est un liquide de refroidissement facilement disponible.

Peu de temps après l'apparition de l'YBCO, les ingénieurs ont été séduits par les perspectives d'employer la technologie à haute température critique dans la conception de composants électroniques. En 1994, le groupe de Chu, au Texas Center for Superconductivity, trouva un composé au mercure ( $\text{HgBaCaCuO}$ ) qui devenait supraconducteur à 164 K sous hautes pressions statiques [6]. A ce niveau, on pourrait se servir d'un liquide réfrigérant de ménage, le fréon.

La découverte des supraconducteurs à haute Température critique a fait naître une vague de recherche frénétique au sein de la communauté scientifique et si, aujourd'hui, la course aux  $T_c$  tend à s'essouffler, on ne désespère pas d'observer le phénomène à la température ambiante.

La figure I-2 récapitule l'évolution de la température critique des matériaux supraconducteurs.

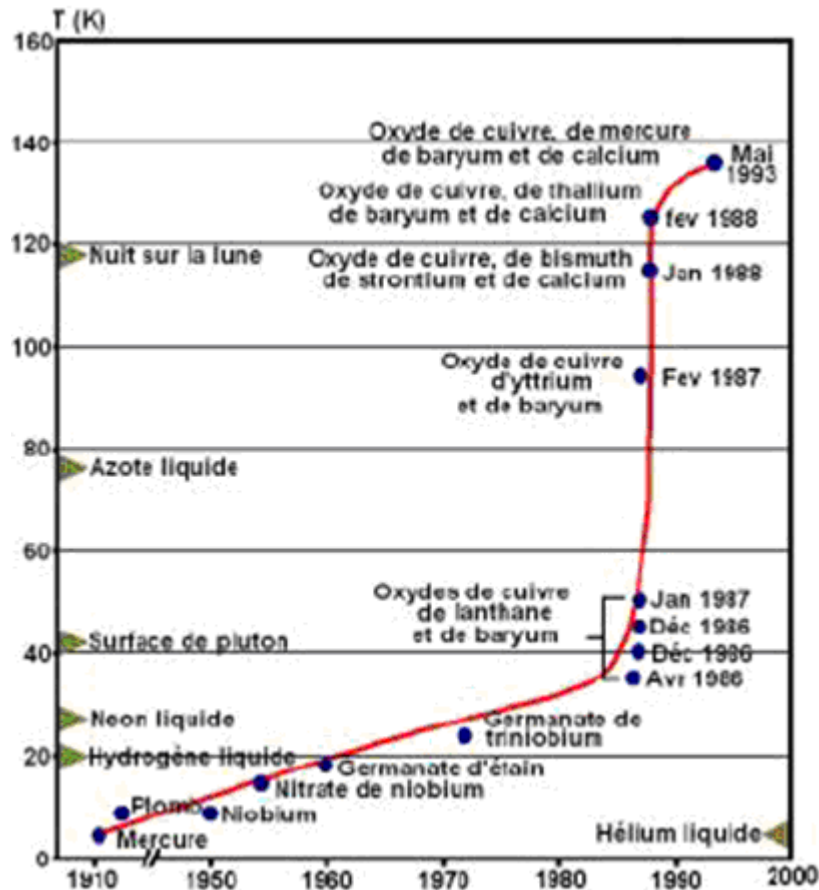


Figure I.2 - Evolution des températures critiques des supraconducteurs au cours du 20<sup>e</sup> siècle

## I.2. Supraconductivité

La supraconductivité n'apparaît qu'en dessous d'une certaine température critique et d'un certain champ magnétique appliqué [4, 5, 7, 8]. Elle est caractérisée par l'absence de résistance électrique et l'annulation du champ magnétique à l'intérieur du matériau (diamagnétisme parfait). Les courants électriques peuvent donc circuler à travers ces matériaux sans aucune dissipation d'énergie [9].

Un matériau n'est supraconducteur que dans certaines conditions :

- la température doit être inférieure à la température critique  $T_c$
- le champ magnétique appliqué doit être inférieur à une certaine valeur  $H_c$
- la densité de courant appliqué doit être inférieure à la densité de courant critique  $J_c$

### I.2.1 Température critique

La caractéristique la plus attractive des supraconducteurs est que leur résistivité électrique en continu chute brutalement jusqu'à une valeur non détectable par les appareils de mesure.

Les supraconducteurs ont la propriété de véhiculer du courant électrique sans perte d'énergie. A l'inverse des conducteurs traditionnels dans lesquels le courant est transporté par des électrons individuels, dans les supraconducteurs, le courant est transporté par des paires d'électron appelées Paires de Cooper. Lorsque les électrons se déplacent à travers le solide en paires de Cooper, ils sont insensibles aux pertes d'énergie par interaction (ce sont précisément ces interactions qui sont à l'origine de l'absorption d'énergie dont souffre la conduction

électrique au sein des matériaux conventionnels). A ce moment, il n'y a plus de résistance au flux du courant électrique. Pour former des paires de Cooper, un supraconducteur doit être utilisé en dessous d'une certaine température appelée Température critique.

La température critique est la température en dessous de laquelle apparaît la supraconductivité. Elle est inférieure à 30 K pour les matériaux à basse température critique et de l'ordre de 100 K pour les supraconducteurs à haute température critique [10].

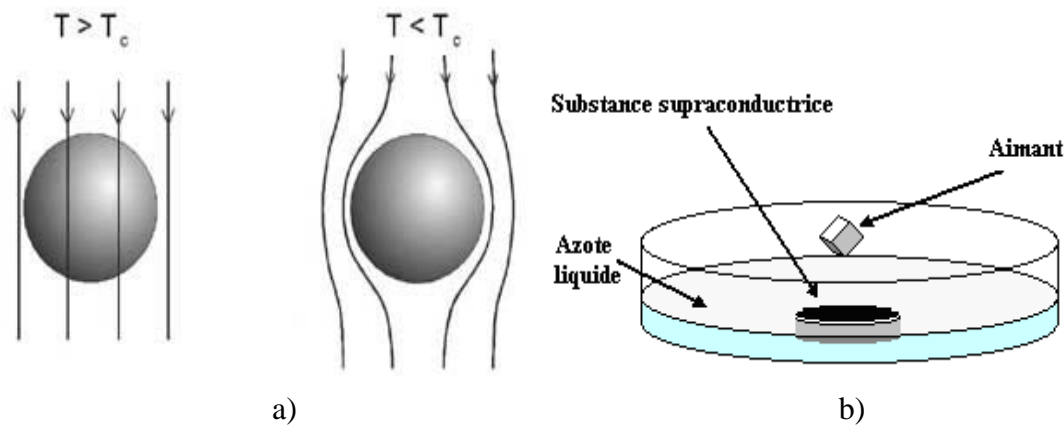
Pour les supraconducteurs  $HT_C$ , le saut de la résistivité lors du changement d'état est moins franc que pour les supraconducteurs  $BT_C$  [10]. Il est donc difficile de définir la température critique. Le critère de la résistivité inférieure à  $10^{-14}\Omega m$  est souvent utilisé. Les températures critiques des matériaux les plus utilisés sont 92K pour les composés Y-123 (YBCO) et Bi-2212 (BSCCO) et de 110K pour le Bi-2223.

La température critique peut être sensible aux contraintes mécaniques car certains matériaux ne deviennent supraconducteurs que sous pression [11]. D'un autre côté les impuretés, en particulier magnétiques, peuvent réduire et même détruire la supraconductivité [12].

### I.2.2 Comportement diamagnétique, Effet Meissner

Quand un échantillon supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique puis placé dans un champ magnétique, celui-ci est éjecté de l'échantillon : le champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon est nul (figure I.3a). C'est l'apparition de courants supraconducteurs de surface qui empêche le champ magnétique de pénétrer à l'intérieur du matériau. Les boucles d'électrons qui tournent à la surface du supraconducteur peuvent être assimilés à de petits circuits filiformes, qui créent à leur tour un champ magnétique d'induction qui s'oppose au champ inducteur extérieur. La susceptibilité  $\chi$  dans l'échantillon est égale à  $-1$ . C'est l'effet Meissner ou diamagnétisme parfait.

L'aimant supraconducteur ainsi crée peut subir une force de répulsion avec un autre aimant. De cette interaction est créée une force électromagnétique assez importante, suffisante pour neutraliser l'action de l'apesanteur (figure I.3b). C'est l'origine des expériences de lévitation.



**Figure I.3** – a) Diamagnétisme parfait des supraconducteurs  
b) Effet Meissner

### I.2.3 La théorie des frères London

Parallèlement à l'impressionnante course aux hautes températures critiques, plusieurs théories ont été développées par les physiciens pour tenter d'expliquer le comportement des supraconducteurs.

En 1934, les frères London, présentèrent une autre explication de l'effet Meissner : le champ magnétique décroît à l'intérieur du supraconducteur de façon exponentielle avec la profondeur  $\lambda_L$ , dite longueur de pénétration de London. Comme le nombre d'électrons supraconducteurs tend vers zéro lorsque  $T$  tend vers  $T_c$ ,  $\lambda_L$  augmente : le champ magnétique pénètre de plus en plus le matériau. La longueur  $\lambda_L$  est une caractéristique propre à chaque matériau, elle évolue avec la température et sa valeur tend vers l'infini lorsque  $T$  est proche de  $T_c$ . [13 -15].

Ginzburg et Landau introduisirent la notion de paramètre d'ordre supraconducteur qui est fonction d'onde complexe dont l'amplitude donne la probabilité de présence des électrons supraconducteurs, et dont la phase conditionne la circulation du courant. Dans le cas de la supraconductivité, ce paramètre est nul dans la phase normale et non nul dans la phase supraconductrice. Les variations du paramètre d'ordre se font sur une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence  $\xi(T)$ , distance minimale sur laquelle l'ordre supraconducteur peut être installé ou détruit. Leur théorie définit également un paramètre  $\kappa = \lambda(T) / \xi(T)$  sensiblement indépendant de la température. Abrikosov, s'inspirant du modèle Ginzburg-Landau, a montré que, selon la valeur du paramètre de Ginzburg-Landau  $\kappa$  les supraconducteurs ont des comportements magnétiques différents. Si  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  alors le supraconducteur est dit de type I. Si  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  son comportement magnétique est caractéristique d'un supraconducteur de type II.

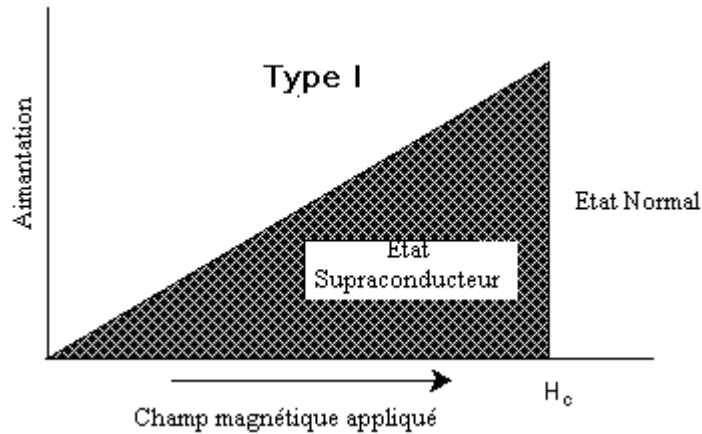
## **I.2.4 Champ magnétique critique, Supraconducteurs de type I et II**

### **I.2.4.1 Champ magnétique critique**

Il est connu qu'un courant électrique circulant dans un fil conducteur génère un champ magnétique autour de ce fil. L'intensité de ce champ magnétique est proportionnelle au courant traversant le fil. En raison de leur aptitude à transporter de forts courants sans perte d'énergie, les supraconducteurs sont bien adaptés pour la confection d'aimants puissants. De plus, si un courant électrique circule en boucle, uniquement dans un supraconducteur, il continuera à circuler sans faiblir et constituera un aimant permanent. Ces courants permanents circulants dans un supraconducteur sont appelés courants persistants. Le champ magnétique généré par le supraconducteur influence à son tour l'aptitude qu'a le supraconducteur à transporter le courant. En fait, lorsque le champ magnétique augmente, les valeurs de  $T_c$  et de  $J_c$  diminuent. C'est ainsi que lorsque le champ magnétique dépasse une certaine valeur, l'aimant "Quenche" et n'est plus supraconducteur. Ce champ magnétique est appelé Champ Critique.

### **I.2.4.2 Les supraconducteurs de type I**

Les matériaux de type I deviennent intégralement supraconducteurs à la température critique. Ils sont caractérisés par un seul champ magnétique critique  $H_c$  et leur diamagnétisme est parfait. Leur supraconductivité disparaît si elle est soumise à un champ magnétique plus intense que le champ magnétique critique. La valeur de ce champ magnétique critique dépend de la température. Au-delà de la valeur critique  $H_c$ , le matériau ne développe plus de supercourants pour s'opposer à la pénétration du flux, il retourne brusquement l'état normal. La figure I.4 montre que ces deux champs évoluent de manière proportionnelle. La catégorie des supraconducteurs de type I est principalement constituée de métaux et de métalloïdes qui présentent une certaine conductivité à température ambiante.



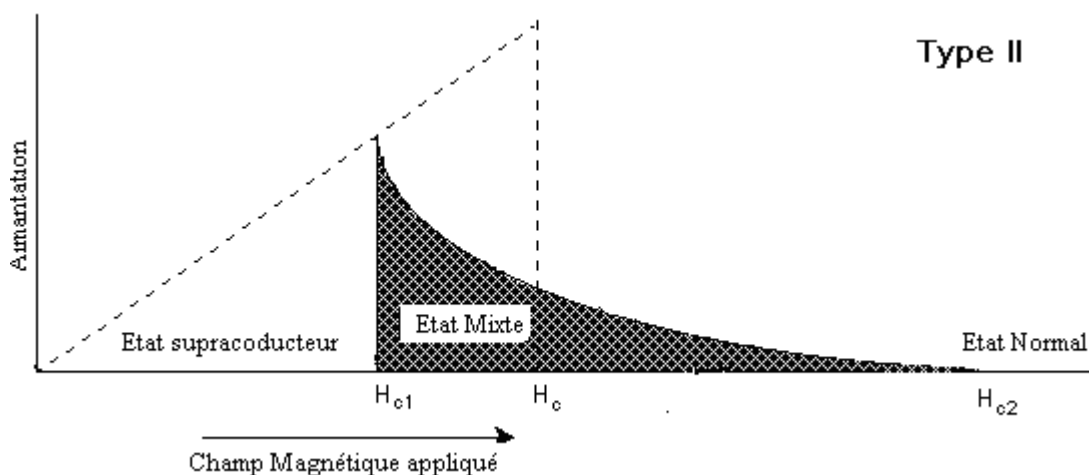
**Figure I.4** - Evolution du champ généré par le supraconducteur de type I en fonction du champ extérieur appliqué.

### I.2.4.3 Supraconducteurs de type II

Les supraconducteurs de Type II diffèrent du Type I du fait que leur transition d'un état normal à un état supraconducteur est graduelle dans des régions d'état mixte. En effet, ces supraconducteurs possèdent deux valeurs de champ magnétique critique  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ , le second étant nettement plus élevé que le premier (jusqu'à plusieurs centaines de teslas dans les oxydes). Ceux-ci présentent en outre des valeurs plus élevées de température, de champ et courant critiques. Les valeurs des champs critiques évoluent avec la température. Dans ce cas trois zones sont à considérer (figure I.5) :

- $H < H_{c1}$  : le comportement est analogue à celui des supraconducteurs de type I.
- $H_{c1} < H < H_{c2}$  : la densité du flux est différente de zéro et le diamagnétisme est partiel. Le supraconducteur se trouve dans l'état mixte [10, 12, 14]. Bien que supraconducteur, le matériau est pénétré par le champ magnétique extérieur.
- $H > H_{c2}$  le matériau redevient normal.

Dans l'état mixte, où le supraconducteur se subdivise en régions alternativement normales et supraconductrices, au niveau microscopique, il y a pénétration ponctuelle de l'induction magnétique dans le matériau sous forme de tubes ou vortex.



**Figure I.5** - Evolution du champ magnétique généré par le supraconducteur de type II.



La structure d'un vortex isolé, constitué d'un cœur normal de rayon égal à la longueur de cohérence  $\xi$  et de courant circulant s'étendant sur une distance  $\lambda_L$  (figure I.6). Deux vortex parallèles dont la distance est inférieure à  $\lambda_L$  se repoussent. Cette interaction est à l'origine de la constitution d'un réseau de vortex dans l'état mixte. Abrikosov [15] a montré théoriquement que la pénétration du flux dans un supraconducteur de type II se produit se forme d'un réseau périodique de tube de flux, chaque tube transportant un même quantum de flux magnétique  $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15}$  Wb. Ces supraconducteurs sont les plus appropriés à une utilisation pratique.

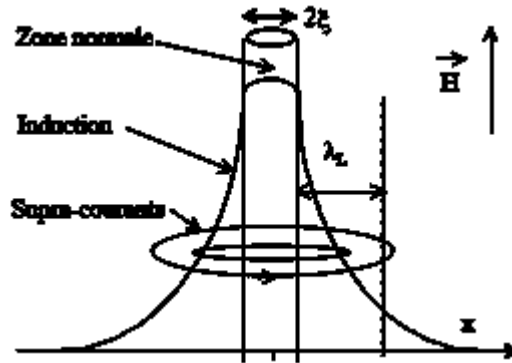


Figure I.6 - Structure d'un vortex

### I.2.5 Densité de courant critique

En présence d'un courant de circulation les vortex sont soumis à la force de Lorentz. Si la force de Lorentz ramenée à l'unité de longueur de vortex l'emporte sur la force d'ancrage par unité de longueur de vortex, le réseau d'Abrikosov se met en mouvement et l'échantillon entre dans le domaine du "flux flow". La tension aux bornes de l'échantillon cesse d'être nulle et la valeur de la densité de courant à partir de laquelle les vortex se mettent en mouvement est la densité de courant critique  $J_c$ . La densité de courant critique des matériaux supraconducteurs dépend de leur structure interne et varie avec le champ magnétique. Plusieurs auteurs ont proposé des relations de  $J_c(H)$  [13, 16, 17]. Pour rester supraconducteur, la densité de courant de transport doit rester inférieure à une valeur critique  $J_c$ . Celle-ci dépend de l'induction magnétique car la seule présence d'un courant de transport, crée un champ magnétique  $H$ , et donc la première limite de  $J$  correspond à l'apparition du premier vortex à  $H = H_{C1}$ .

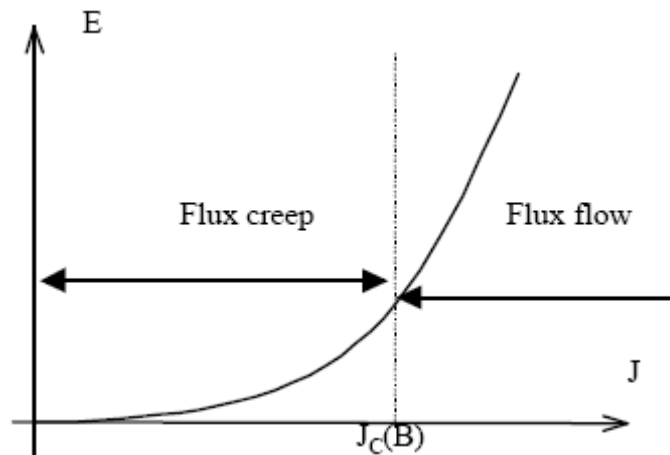
En dessous de  $H_{C1}$ ,  $J$  est tout de même limitée à une valeur critique  $J_c$  dépendant de l'induction magnétique. Au-dessus de  $H_{C1}$  l'interaction du courant et des vortex devrait les faire se déplacer, et provoquer ainsi une dissipation d'énergie et le passage du matériau à l'état normal. La densité de courant critique serait alors nulle. Cependant les défauts du matériau (dislocations, impuretés etc.) vont bloquer les vortex et ainsi empêcher le changement d'état. Cet effet d'ancrage des vortex est appelé «flux pinning».

La caractéristique du champ électrique  $E$  en fonction de la densité de courant  $J$ , est représentée sur la figure I.7 [9, 18]. Pour les faibles valeurs de  $E$  avec  $J$  proche de  $J_c$  la courbe  $E(J)$  est de forme exponentielle, c'est la région de « flux-creep » qui correspond à des déplacements des vortex dus à l'activation thermique. Pour les fortes valeurs de  $E$  avec  $J > J_c$ , c'est la région de « flux flow ». Dans cette région les vortex se déplacent ensemble et les pertes sont équivalentes à celles dues à des frottements visqueux.

La densité de courant critique  $J_c$  est un paramètre très important pour les applications en courant fort. Puisqu'il n'y a pas de pertes d'énergie lorsque le supraconducteur conduit du

courant électrique. Des fils supraconducteurs de diamètre relativement fin sont susceptibles de transporter d'énormes courants jusqu'à limite de la densité critique : au-delà de laquelle la supraconductivité disparaît. Il y a eu d'énormes efforts accomplis pour augmenter la valeur de  $J_c$  dans les composants supraconducteurs (couches minces, céramiques, monocristal).

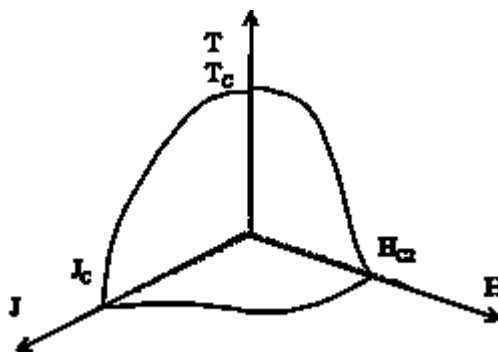
Pour la plupart de ces applications il faut disposer de matériaux dont les densités de courant critique sont de l'ordre de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> en présence de champ magnétique. Dans les céramiques préparées de manière conventionnelle à partir de l'oxyde YBCO, les densités de courant critique en champ nul et à 77K sont seulement de quelques  $10^2$  A/cm<sup>2</sup> donc loin de pouvoir répondre aux caractéristiques requises pour la plupart des applications visées. La densité critique intrinsèque du même oxyde en couches minces déposées sur un substrat SrTiO<sub>3</sub>, pour les mêmes conditions, est de l'ordre de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> [19].



**Figure I.7** - Caractéristique champ électrique - densité de courant à  $T = 0^\circ\text{K}$ .

### 1.2.6 Surface critique

On définit une surface critique en dessous de laquelle le matériau reste supraconducteur, à partir des paramètres  $T_c$ ,  $H_c$  et  $J_c$  (Température, champ magnétique et densité de courant critiques) figure I.8.



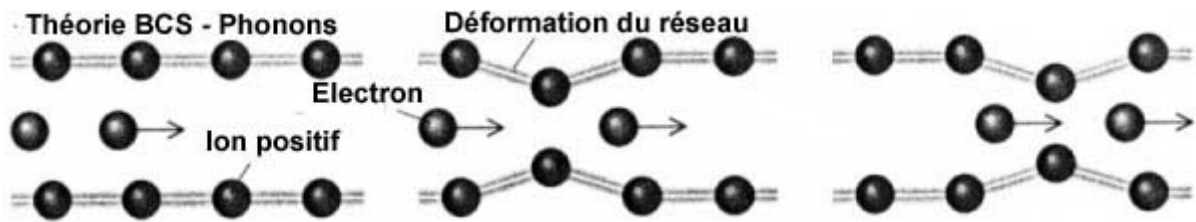
**Figure I.8** - Surface critique

### 1.2.7 Théorie microscopique "BCS" de la supraconductivité

La première compréhension théorique microscopique largement acceptée de la supraconductivité a été avancée par des physiciens américains J. Bardeen, L. Cooper et J.

Schrieffer (BCS) en 1957 [18]. Cette théorie est basée sur le couplage des électrons d'un métal en paire : les paires de Cooper. Elles forment un état unique, cohérent, d'énergie plus basse que celui du métal normal (électrons non appariés).

Dans un métal, les électrons interagissent avec le réseau cristallin formé d'ions positifs. Ceux-ci attirent les électrons et se déplacent légèrement (grande inertie). Les physiciens ont donné le nom de phonons à ces vibrations atomiques naturelles. Cette interaction entre les électrons et les phonons est à l'origine de la résistivité et de la supraconductivité : attirés par le passage très rapide d'un électron ( $10^{+6}$  m/s), les ions se déplacent et créent une zone locale électriquement positive (figure I.9). Compte tenu de l'inertie, cette zone persiste alors que l'électron est passé, et peut attirer un autre électron qui se trouve ainsi, par l'intermédiaire d'un phonon, apparié au précédent, et ce malgré la répulsion coulombienne. L'agitation thermique finit par détruire ce fragile équilibre d'où l'effet néfaste de la température.



**Figure1.9** - Etat supraconducteur d'un matériau

Dans la théorie quantique les électrons dont le spin vaut  $\pm 1/2$ , obéissent au principe d'exclusion de Pauli; ainsi deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même état d'énergie et il s'ensuit qu'il ne peut cohabiter que deux électrons par état d'énergie. Les états de basse énergie vont donc vite se saturer et l'énergie totale du système sera donc plus importante que si tous les électrons étaient dans le même état de plus basse énergie. La paire de Cooper permet un état d'énergie global plus faible donc plus stable. En effet, celle-ci se comporte comme un boson, c'est à dire une particule de spin entier, par opposition aux fermions de spin demi-entier comme les électrons. Cela est important car seules les particules de spin demi-entier sont soumises au principe d'exclusion de Pauli. La paire de Cooper en tant que boson est soumise à la condensation de Bose-Einstein, un état particulier de la matière à basse température caractérisé par la possibilité pour les bosons d'occuper en nombre illimité le même état d'énergie, le plus bas : le Gap est la différence d'énergie entre le matériau supraconducteur contenant des paires de Cooper et le matériau à l'état normal. Comme l'agitation thermique augmente, les paires de Cooper disparaissent et le Gap diminue jusqu'à valoir zéro. On est alors à la température critique et le matériau passe dans son état normal. Cet état particulier a une autre propriété des plus intéressantes : les bosons soumis à cette condensation peuvent traverser un réseau sans rencontrer d'obstacles. Les paires de Cooper peuvent ainsi circuler sans rencontrer la moindre résistance d'où la supraconductivité. La découverte, en 1986 par Bednorz et Muller, des supraconducteurs à haute température critique a remis en cause la théorie BCS qui prédisait une limite de température de l'ordre de 30 K. La théorie expliquant le phénomène de supraconductivité dans les oxydes reste complexe et n'est pas encore totalement comprise. L'hypothèse la plus fréquemment utilisée pour expliquer ce phénomène est la théorie BCS. Il est apparu qu'il n'est pas tout à fait évident que les céramiques supraconductrices conduisent l'électricité au moyen des paires de Cooper comme décrit dans la théorie BCS. En fait, une autre théorie concurrente appelée "Resonant Valence Bond theory" a été annoncée comme étant plus adaptée aux céramiques. Celle-ci permet d'expliquer l'établissement graduel de la supraconductivité à des températures aux abords de la température critique dans les matériaux céramiques.

### I.3 Supraconducteurs à haute température critique

A l'intérieur de la grande famille à haute température critique, quelques 40 structures cristallographiquement différentes ont été identifiées à ce jour. Celles-ci comportent, outre les plans ( $\text{CuO}_2$ ) conducteurs et supraconducteurs, une architecture variable d'ions assurant la cohésion structurale de l'ensemble, basée sur un petit nombre d'oxydes d'éléments tels que les alcalinoterreux (Ca, Sr, Ba), les lanthanides (Y et terres rares) ou les métaux lourds (Hg, Pb, Tl, Bi). Afin d'optimiser les propriétés de ces matériaux, il est absolument nécessaire de mieux comprendre l'influence de la structure et de la liaison chimique sur les propriétés supraconductrices et notamment sur la température critique.

#### I.3.1. Le composé YBCO (ou Y-123)

##### I.3.1.1 Structure cristallographique

Les supraconducteurs à haute température critique ont un caractère bidimensionnel très marqué. Les matériaux supraconducteurs à haute température critique sont des céramiques constituées de plans d'oxyde de cuivre entre lesquels on trouve des atomes d'éléments comme l'yttrium [4]. Ils ont tous en commun une structure cristallographique contenant des plans carrés cuivre oxygène  $\text{CuO}_2$  qui sont à l'origine de la forte anisotropie entre le plan (a, b) et l'axe c, et auxquels ils doivent leur nom de cuprates. Ces plans sont le siège de la supraconductivité et déterminent l'essentiel des propriétés physiques de ces composées. Ils sont séparés par des plans dits "réservoirs" contenant des cations dont la nature varie d'un cuprate à l'autre ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) et qui jouent également un rôle important dans la supraconductivité, en permettant de faire varier le nombre de porteurs de charges dans les plans  $\text{CuO}_2$  par un mécanisme de transfert.

La maille élémentaire des cuprates est constituée d'un empilement de blocs perovskites (Figure I.10) dans lesquels les plans  $\text{CuO}_2$  et les oxygènes apicaux de part et d'autre forment des octaèdres  $\text{CuO}_6$  ou des pyramides  $\text{CuO}_5$ . Les octaèdres forment en général un réseau carré partageant leur sommet qui donne lieu à une symétrie tétragonale bien que certains cuprates possèdent une légère distorsion orthorombique.

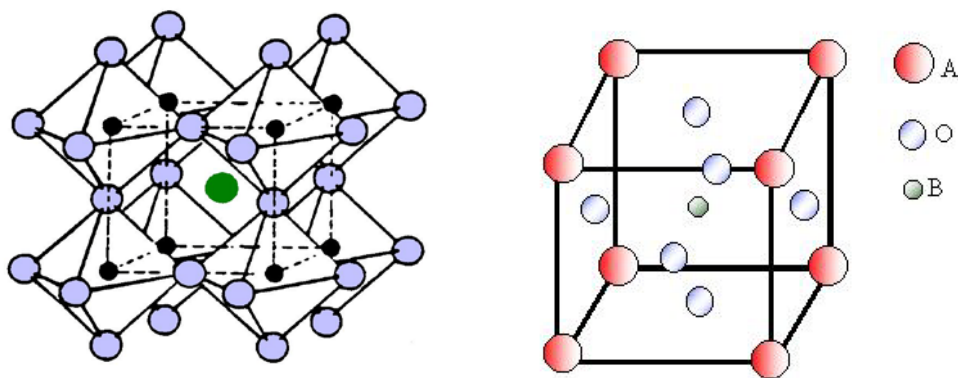


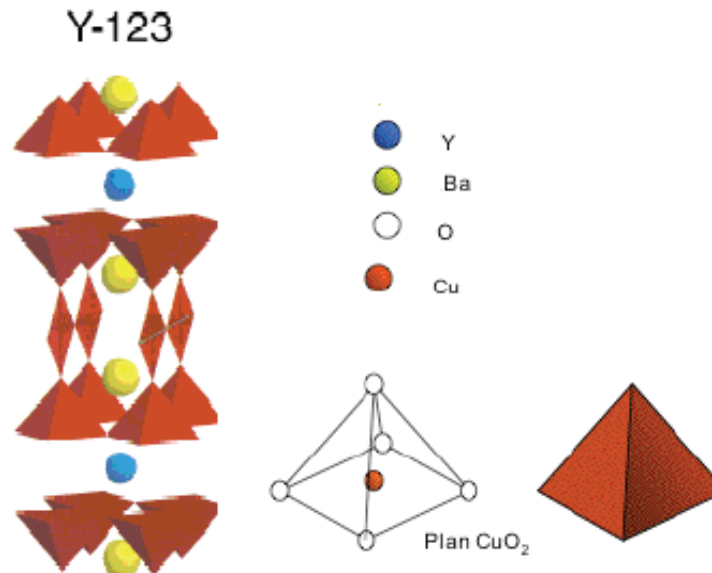
Figure I.10 - Structure pérovskite

Les perovskites sont des oxydes métalliques dont le rapport stoechiométrique est de 3 atomes d'oxygène pour chaque paire d'atomes métalliques. Les perovskites sont typiquement des mélanges de plusieurs métaux. Dans l'YBCO, les métaux utilisés sont l'Yttrium (Y), le Baryum (Ba) et le Cuivre (Cu). Si on utilisait les valences classiques pour ces métaux, on

s'attendrait à ce que sa formule soit  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ . Hors, on a découvert que ce supraconducteur possède deux atomes d'oxygène de moins, sa formule chimique est donc bien  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . On peut constater que les métaux constitutifs des supraconducteurs de type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ont un rapport molaire de 1, 2 et 3 pour l'Yttrium, le Baryum et le Cuivre respectivement. C'est sa structure qui confère toute la particularité de ce composé. L'atome d'Yttrium coincé entre les deux plans  $\text{CuO}_2$  forme la ligne de conduction de la maille. Cette zone est séparée par deux blocs ( $\text{BaO}/\text{CuO}$ ) qui sont des réservoirs de porteurs de charges. Quand  $\delta$  est compris entre 0 et 0.4, l'oxygénation est suffisante pour permettre la supraconductivité dans les couches à des températures inférieures à 92 K.

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  qui présente la particularité d'avoir, en plus des plans  $\text{CuO}_2$ , un plan constitué de chaînes unidimensionnelles  $\text{CuO}$  est formé d'une triple maille perovskite déficitaire en oxygène et peut être synthétisé avec des stoechiométries en oxygène comprises entre 6 et 7. Sa structure (figure I.11) consiste en l'empilement des plans suivants :

- Les plans  $\text{CuO}_2$  dans lesquels s'établit la supraconductivité.
- les plans Yttrium ne contenant pas d'oxygène.
- les chaînes  $\text{CuO}$  dans la direction b, situées entre deux plans  $\text{BaO}$ , qui constituent les réservoirs de charges.



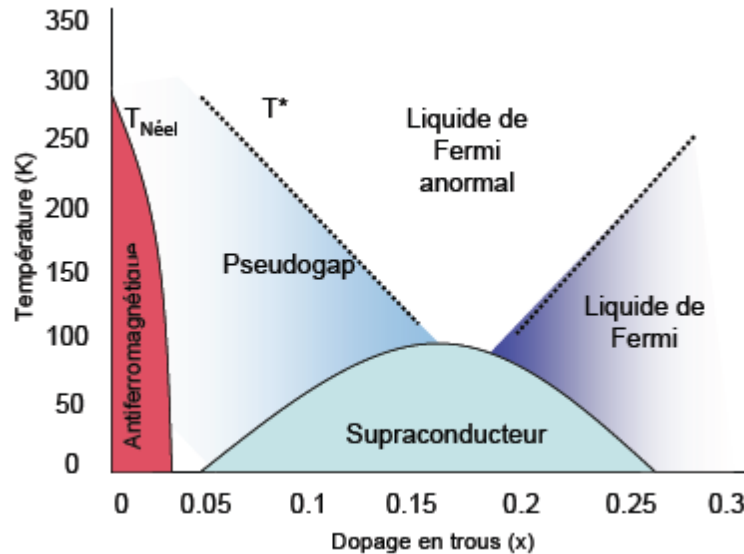
**Figure I.11** – Structure cristallographique du composé YBCO  
A droite, l'atome de cuivre est montré dans son environnement pyramidal.

### I.3.1.2 Les différentes phases

La composition chimique des oxydes supraconducteurs joue un rôle déterminant sur leurs propriétés physiques. Elle peut être modifiée en faisant varier la teneur en oxygène ou en réalisant des substitutions cationiques. Les changements dans les plans réservoirs affectent les plans  $\text{CuO}_2$  par un mécanisme de transfert de charges qui a pour effet de diminuer ou d'augmenter le nombre de porteurs dans ces plans. Tous les cuprates étudiés jusqu'à maintenant montrent des changements caractéristiques de leurs propriétés thermodynamiques et de leurs propriétés de transport, lorsque la température ou le nombre de porteurs de charge dans les plans conducteurs  $\text{CuO}_2$  varie. Cette grande variété de comportements peut être rassemblée dans un diagramme de phase en fonction de la température  $T$  et du nombre  $x$  de porteurs de charge, par maille élémentaire, dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

Il existe quelques oxydes supraconducteurs dopés en électrons mais la plupart sont dopées en trous; c'est notamment le cas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Le dopage se fait en substituant des cations de charge  $2^+$  par des cations de charges  $3^+$  dans les plans réservoirs ou en introduisant des oxygènes supplémentaires dans ces plans. Pour respecter l'électronneutralité, les électrons des plans  $\text{CuO}_2$  se déplacent vers ces charges positives en laissant derrière eux des trous. Dans le cas des composés dopés en électrons, les cations de charge  $3^+$  sont généralement remplacés par des cations de charge  $4^+$ .

La figure I.12 représente le diagramme de phase générique des cuprates dopés en trous. Il existe en fait plusieurs représentations possibles de ce diagramme de phase qui sont motivées par des approches théoriques différentes.



**Figure I.12** – Diagramme de phase générique des cuprates dopés en trous. La quantité  $x$  représente le nombre de porteurs supplémentaires, par maille élémentaire, dans le plan  $\text{CuO}_2$ .

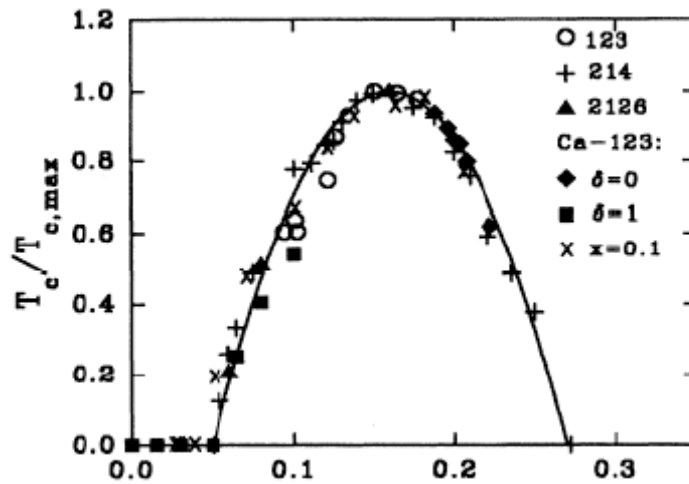
### I.3.1.2.1 La phase antiferromagnétique

En l'absence de dopage, le décompte des valences des différents atomes constituant le composé parent montre que tous les atomes ont leurs couches atomiques remplies à l'exception des ions  $\text{Cu}^{2+}$  qui sont dans la configuration  $3d^9$ . Ainsi, en l'absence de dopage, la structure électronique des plans  $\text{CuO}_2$  est caractérisée par une bande d'énergie unique demi remplie. Les calculs de bandes prévoient donc un comportement de type métallique non magnétique. Cependant, expérimentalement le comportement observé est celui d'un isolant avec un ordre antiferromagnétique sur le réseau des ions cuivre. A dopage nul, les cuprates se comportent donc comme des isolants de Mott antiferromagnétiques en dessous de la température de Néel  $T_N$ . En dopant le composé parent (dopage nul), des trous sont créés dans les plans  $\text{CuO}_2$ , ce qui permet aux électrons de passer d'un atome de cuivre à un autre. Le réseau antiferromagnétique est alors détruit peu à peu et la température de Néel décroît en fonction du dopage jusqu'à s'annuler. Pour des valeurs de  $\delta$  supérieures à 0.35,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est antiferromagnétique et n'est pas supraconductrice.

### I.3.1.2.2 La phase supraconductrice

A partir d'un niveau de dopage ( $x \approx 5\%$ ), les cuprates présentent une phase supraconductrice en dessous d'une température critique de transition  $T_c$ . Lorsque le dopage

en porteurs de charge augmente, la température de transition augmente jusqu'à atteindre un maximum pour un dopage dit optimal ( $x \approx 15\%$ ), puis décroît et s'annule (figure I.13). Le maximum de  $T_c$  permet de définir deux régions : la région sous-dopée correspondant aux dopages inférieurs au dopage optimal, et la région sur-dopée, correspondant aux dopages supérieurs au dopage optimal. Pour des raisons chimiques, la totalité du diagramme de phase n'est pas toujours accessible pour tous les composés. Dans le cas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , la région sur-dopée est très réduite. Aux premiers abords, la phase supraconductrice n'est pas très différente de celle des supraconducteurs conventionnels. Dans cette phase, les cuprates présentent un état résistif nul et un effet Meissner. La fréquence de l'effet Josephson alternatif est donnée par la relation habituelle  $2eV/h$  [20] et la quantification du flux magnétique met en évidence un quantum de flux égal à  $h/2e$  [21-23]. Ces expériences montrent que le courant supraconducteur est transporté par des objets de charges  $2e$  et qu'il y a donc formation de paires d'électrons. En outre, la décroissance du Knight Shift mesurée en RMN [24], montre que la susceptibilité devient nulle lorsque la température tend vers zéro, indiquant un appariement des électrons de type singulet.



**Figure I.13** –  $T_c/T_{c,max}$  pour différents dopages du composé  $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La substitution de l'Y par le Ca permet d'étendre la gamme de dopage accessible.

### I.3.1.2.3 Les phases « normales »

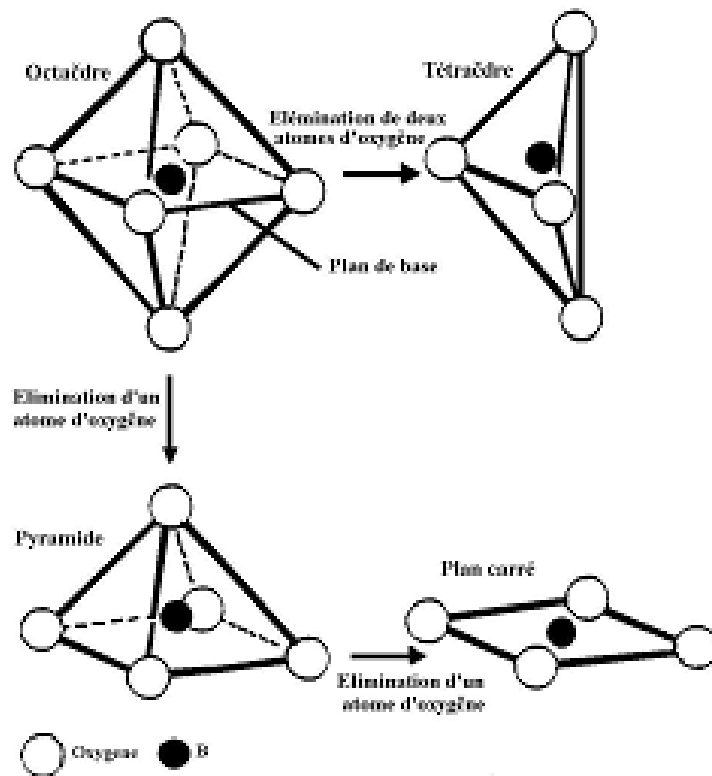
Les propriétés physiques des cuprates changent de façon abrupte à la transition supraconductrice ou à la transition de Néel. En revanche, dans la région normale (au-dessus du dôme supraconducteur), les propriétés évoluent de façon graduelle lorsque le dopage est augmenté, et il n'existe pas réellement de ligne de transition stricte. On peut cependant définir trois régions particulières où le comportement des cuprates présente des caractéristiques différentes :

- La région sur-dopée : de façon générale, la théorie de Landau des liquides de Fermi ne permet pas de décrire les propriétés de l'état normal des cuprates car les corrélations entre électrons y sont trop fortes. Cependant, dans la région sur dopée du diagramme de phase, au fur et à mesure que le dopage augmente, il semble que les propriétés physiques des cuprates se rapprochent de celles d'un liquide de Fermi. Les composés montrent des propriétés « métalliques », leur conductivité dans les plans (a, b).

- La région optimalement dopée : Cette région du diagramme de phase est située au-dessus du sommet du dôme supraconducteur, elle correspond à l'état normal des composés ayant les températures critiques maximales. Leurs propriétés thermodynamiques, telle que la chaleur spécifique, sont en fait assez similaires à celles d'un liquide de Fermi.
- La région sous-dopée : De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour sonder les propriétés thermodynamiques et les propriétés de transport des cuprates sous dopés. Elles révèlent toutes des résultats très différents de ceux observés dans les régions optimalement dopées et sur dopée. La manifestation la plus frappante du comportement non conventionnel des cuprates sous dopés est l'ouverture d'un gap partiel dans le spectre des excitations au-dessus de la température de transition critique et en dessous de la température de pseudogap. Afin de le distinguer du gap supraconducteur qui lui, existe en dessous de la température critique, ce gap partiel a été nommé pseudogap.

### I.3.1.3 Evolution de la structure avec le taux d'oxygène

On connaît une grande variété de structures dérivées découlant de la non stoechiométrie qui peut porter aussi bien sur les anions que sur les cations. On obtient ainsi la formation de pyramides  $MO_5$  par l'élimination d'un atome d'oxygène ou la formation de plans carrés  $MO_4$  par l'élimination de deux atomes d'oxygène (figure I.14).



**Figure I.14** - Non stœchiométrie anionique de la structure pérovskite

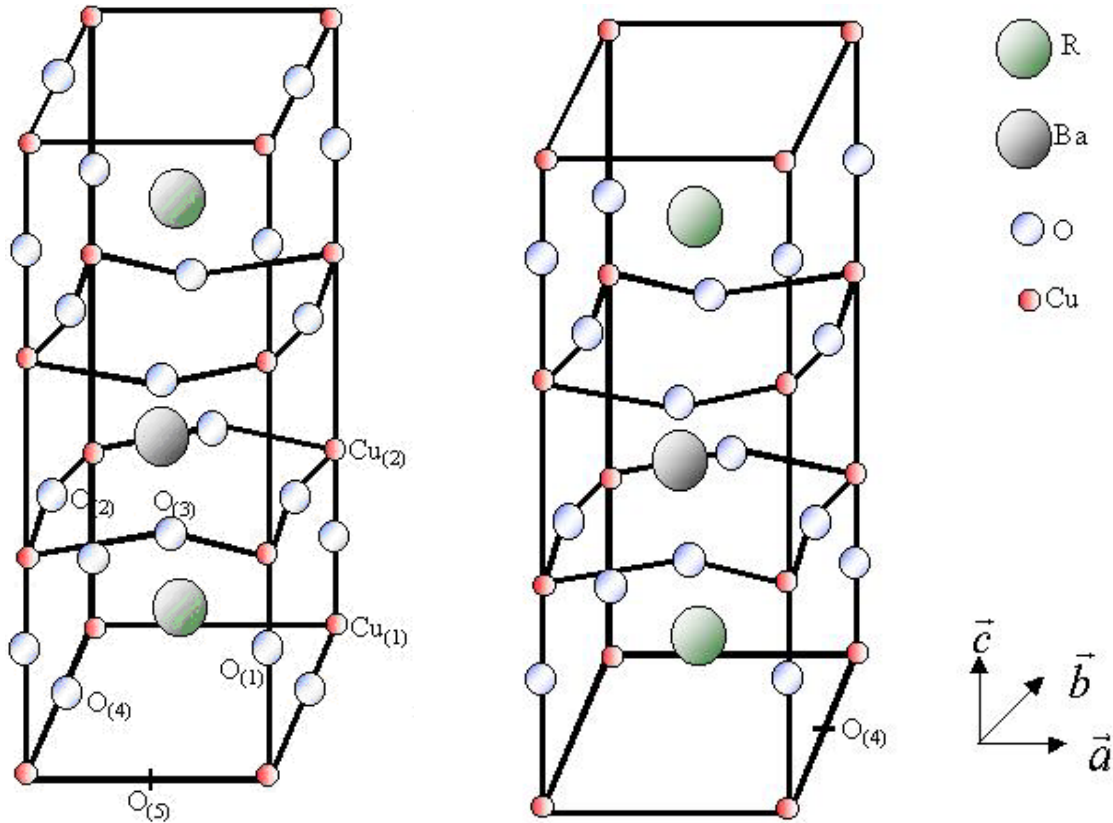
En général, les oxydes présentent un écart à la stœchiométrie : une différence par rapport à la formule idéale. L'oxyde  $YRbA_2Cu_3O_{7-\delta}$  présente une large gamme de non-stœchiométrie en oxygène, qui est un paramètre très important pour les propriétés structurales ainsi que les propriétés supraconductrices. En effet, en fonction de l'écart à la stœchiométrie, qui peut prendre des valeurs entre 0 et 1.



On peut distinguer trois structures, qui se différencient par l'organisation des oxygènes autour du cuivre dans le plan de base (001) [25] :

- La structure orthorhombique : On peut décrire la structure orthorhombique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  comme un plan carré  $\text{CuO}_4$  séparant des pyramides  $\text{CuO}_5$  qui sont reliées entre eux par des plans de Y (figure I.15).

- La structure tétragonale (quadratique) : C'est la structure qui correspond à la composition limite  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ( $\delta = 1$ ), elle se caractérise par la symétrie quadratique de groupe d'espace  $P4/mmm$ . Elle se différencie de celle du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par l'absence des atomes d'oxygène  $\text{O}_{(4)}$ . Les cuivres  $\text{Cu}_{(1)}$  sont en configuration linéaire et ils ont une coordination égale à 2 [26] (figure I.15).



**Figure I.15** - Structure orthorhombique et tétragonale YBCO

- La structure orthorhombique (Ortho II) : C'est une structure intermédiaire mise en évidence par microscopie électronique, pour laquelle la moitié des sites  $\text{O}_{(4)}$  sont occupés de manière ordonnée: une chaîne de plans carrés sur deux est absente selon la direction [100]. Cette structure est obtenue pour une valeur de  $\delta$  variant entre 0,2 et 0,4 [27]. Elle est associée à un dédoublement du paramètre de maille  $a$  [28].

Le groupe d'espace de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  est  $P4/mmm$  avec les paramètres de maille  $a = b = 3,86 \text{ \AA}$  et  $c = 11,82 \text{ \AA}$ . Le dopage en oxygène consiste à introduire des oxygènes supplémentaires pour former des chaînes  $\text{CuO}$  selon l'axe  $b$ , ce qui se traduit par une transition structurale quadratique orthorhombique. Le groupe d'espace de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est  $Pmmm$  avec les paramètres  $a = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,88 \text{ \AA}$   $c = 11,68 \text{ \AA}$  pour  $\delta = 0$ .

Dans l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , l'Yttrium (Y) peut, en règle générale, être remplacé en toutes proportions par des terres rares, exceptés le Cérium (Ce) et le Terbium (Tb). A l'exception du praséodyme (Pr) qui rend le composé isolant, ces substitutions ne modifient que très peu les propriétés supraconductrices.

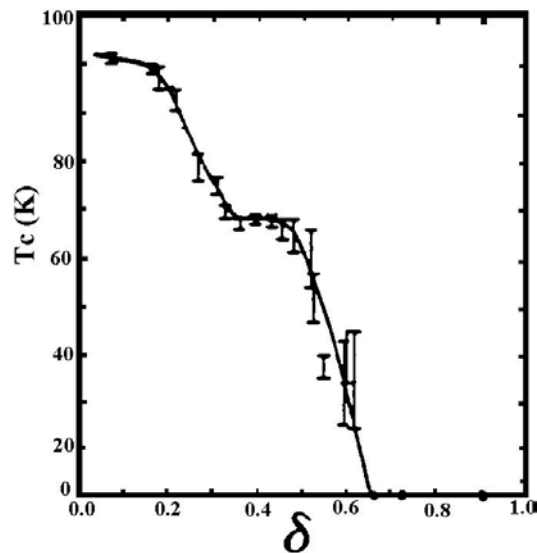
### I.3.1.4 Coordinence et degré d'oxydation

Dans la structure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , les atomes  $\text{Ba}^{+2}$  et  $\text{Y}^{+3}$  possèdent respectivement 10 et 8 plus proches atomes d'oxygène. Le cation cuivre prend une charge effective moyenne de +2,33, bien que, comme le suggère les travaux de Capponi et al [29], les charges sont probablement délocalisées sur l'ensemble des atomes de cuivre. Il semble plus commode de décrire la structure en faisant intervenir les formes ioniques  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+3}$  et  $\text{O}^{-2}$  [30]; les atomes de cuivre du site  $\text{Cu}_{(2)}$  se trouvent au centre du plan de base d'une pyramide constituée par cinq atomes d'oxygène. Les atomes du site  $\text{Cu}_{(1)}$  occupent le centre d'un carré formé par les atomes  $\text{O}_{(1)}$  et  $\text{O}_{(4)}$ .

Dans le cas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , les ions  $\text{Ba}^{+2}$  et  $\text{Y}^{+3}$  adoptent la même coordinence de 8, bien que dans chaque cas, la distribution spatiale des voisins oxygène soit très différente. Pour assurer la neutralité électrique, le site  $\text{Cu}_{(1)}$  est rempli par un cation de cuivre  $\text{Cu}^+$  au centre d'un segment formé par deux atomes  $\text{O}_{(1)}$ , la coordinence des ions de cuivre restant inchangée [31] ; la valence moyenne d'un atome de cuivre ainsi que la suppression des chaînes  $\text{Cu}_{(1)}\text{-O}_{(4)}$  constituent les modifications essentielles accompagnant le passage de la structure supraconductrice  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  à la structure semiconductrice  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

### I. 3.1.5 Evolution de la température critique avec le taux d'oxygène

Les propriétés supraconductrices sont fortement liées au taux d'oxygène. La température critique prend sa valeur maximale pour  $\delta$  proche de zéro et elle décroît très lentement de 92 à 90 K pour les faibles valeurs de  $\delta$  ( $0 < \delta < 0,2$ ), puis beaucoup plus rapidement jusqu'à 60 K. Elle se stabilise à cette valeur pour des valeurs de  $\delta$  :  $0,35 < \delta < 0,5$ . Au-delà de ce plateau, la supraconductivité disparaît avec le passage à la phase tétragonale. Pour des valeurs de  $\delta$  supérieures à 0,6 le comportement observé est celui d'un semiconducteur (figure I.16) [32].



**Figure I.16** - Variation de la température critique  $T_c$  du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en fonction de l'écart à la stœchiométrie  $\delta$

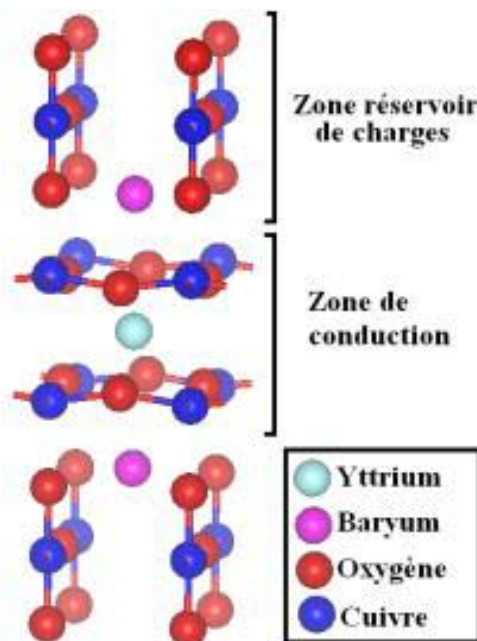
### I.3.1.6 Mécanisme de la supraconductivité

Le phénomène de la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates n'est pas clairement interprété jusqu'à présent, bien que plusieurs hypothèses ont été avancées dont :

- Une première explication repose sur l'idée d'un mécanisme de transfert de charges [33]. Il est généralement admis que la supraconductivité se produit dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Le comportement métallique de ces plans résulte d'un excès de trous venant des chaînes  $\text{CuO}$  qui jouent le rôle d'un réservoir de charges isolantes. Avec l'augmentation de l'écart à la stœchiométrie  $\delta$ , le site  $\text{Cu}_{(1)}$  sera réduit et les trous passeront donc du plan  $\text{CuO}_2$  aux chaînes  $\text{CuO}$  par transfert de charges. Ceci s'accompagnera de changements dans les distances entre les sites  $\text{Cu}_{(1)}$  et  $\text{O}_{(1)}$ . Le site  $\text{O}_{(1)}$  joue le rôle d'un pont entre les plans et les chaînes. Le site Ba joue aussi un rôle très important dans ce mécanisme de transfert : la variation de sa position relative dans la maille représente  $0,3 \text{ \AA}$  au lieu de  $0,06 \text{ \AA}$  pour la distance  $\text{Cu}_{(1)}\text{-O}_{(1)}$ . D'autre part, Rusiecki et al [34] ont montré l'influence de la pression sur l'axe  $c$  sur la température  $T_c$ . La position de l'oxygène  $\text{O}_{(1)}$  expliquerait le lien existant entre  $T_c$  et le paramètre  $c$ . Des mesures de diffraction de neutrons ont permis de confirmer la variation de position du site  $\text{O}_{(1)}$  en fonction de  $\delta$  dans le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- Une deuxième explication, concernant la présence de plateaux est liée au degré d'orthorhombicité du matériau. En effet, les expériences de micro-diffraction électronique ont fait apparaître des taches de sous structures liées à la non stœchiométrie

### I.3.1.7 Anisotropie des propriétés physiques

Les supraconducteurs à haute température critique ont une structure fortement anisotrope : leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Une maille élémentaire comporte  $n$  couches de  $\text{CuO}_2$  séparées par des atomes de calcium (Ca) ou d'yttrium (Y) (Figure I-17). De cet empilement, il se dégage un plan  $ab$  et une direction perpendiculaire à ce plan, nommée axe  $c$ . Les couches de  $\text{CuO}_2$  sont encadrées par deux blocs, contenant des métaux, des terres rares et de l'oxygène, qui jouent le rôle d'isolants canaliseurs de courant. La densité de courant critique est beaucoup plus grande dans le plan  $ab$  que suivant l'axe  $c$ .



**Figure I.17** - Représentation de la maille du supraconducteur YBCO.

C'est sa structure qui confère toute la particularité du composé YBCO. L'atome d'Yttrium coincé entre les deux plans  $\text{CuO}_2$  forme la ligne de conduction de la maille. La maille de l'YBCO peut être représentée par une alternance de plan  $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ .

Cette zone est séparée par deux blocs (BaO/CuO) qui sont des réservoirs de porteurs de charges. Quand  $\delta$  est compris entre 0 et 0.4, alors l'oxygénation est suffisante pour permettre la supraconductivité dans les couches à des températures inférieures à 92 K.

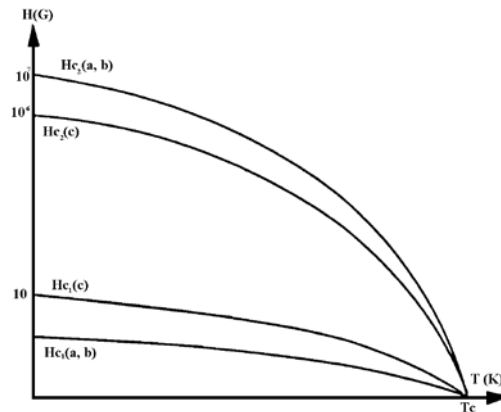
L'anisotropie cristalline de la maille  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  va se répercuter sur toutes les grandeurs caractéristiques du matériau ainsi que sur les propriétés supraconductrices selon que l'on considère les directions parallèles ou perpendiculaires aux plans conducteurs :

- Des mesures de résistivité révèlent que le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présente un comportement métallique suivant le plan (ab) alors que suivant l'axe c, la résistivité est typique de celle d'un semiconducteur. L'anisotropie est fonction de la température.
- Les valeurs  $\lambda_L$  pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  suivant l'axe c et le plan (ab) sont différentes.
- Les valeurs des longueurs de cohérence pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sont très anisotropes :
- Les densités de courant critique ainsi que les champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sont très différents selon les directions cristallines (Tableau I.1) [35].

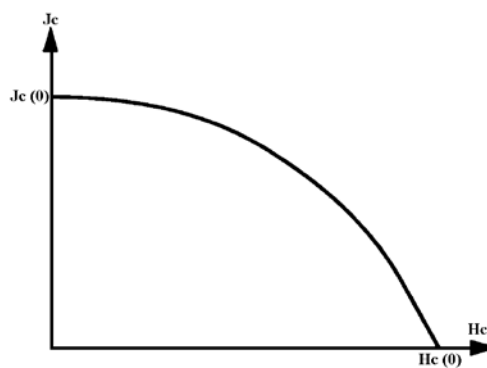
**Tableau I.1:** Valeurs de champs critiques déterminées sur un monocristal de Y-123 [35]

$H_{c1}(\text{ab}) \text{ Oe}$	$H_{c1}(\text{c})$	$H_{c2}(\text{ab})$	$H_{c2}(\text{c})$
120	690	$674 \cdot 10^4$	$122 \cdot 10^4$

La figure I.18 illustre les variations des champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  suivant les deux directions (ab) et c de la maille en fonction de la température. Sachant que les propriétés magnétiques et électriques sont indissociables (figure I.19), on comprend la nécessité d'orienter la croissance des grains de ce type de matériau selon une direction privilégiée favorable au passage du courant pour la recherche d'une densité de courant critique maximale.



**Figure I.18-** Variations des champ critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  suivant les deux directions (a, b) et (c) de la maille YBCO [36]



**Figure I.19 -** Relation entre  $J_c$  et  $H_c$  [36]

### I.3.1.8 Facteurs limitant le courant critique

Les densités de courant critique des céramiques sont limitées par plusieurs facteurs :

#### I.3.1.8.1 Facteurs intrinsèques :

- Anisotropie cristalline : Un monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  montre des densités de courants critiques différentes selon l'orientation du cristal [37]. Ainsi, les valeurs de  $J_c$  mesurées dans les plans  $\text{CuO}_2$  et selon la direction [001] sont différentes, ce qui conduit à fabriquer des échantillons à structure orientée.

- Longueur de cohérence  $\xi$  : Parmi les supraconducteurs de type II, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  présente, en raison de l'anisotropie cristalline des valeurs de longueurs de cohérence  $\xi$  distinctes et faibles. Les joints de grains doivent donc avoir une épaisseur inférieure à ces longueurs pour permettre le passage des supercourants sans destruction des paires de Cooper [38].

#### I.3.1.8.2 Facteurs dus au mode d'élaboration :

La principale méthode d'élaboration des céramiques est le frittage. Ce mode d'élaboration introduit des défauts structuraux dont il est important de connaître leurs origines et leurs incidences pour essayer de les minimiser.

#### I.3.1.8.3 Les joints de grains

Il a été démontré que les joints de grains peuvent être considérés comme des jonctions Josephson, ce qui est équivalent à une seconde phase supraconductrice de type II. Ces joints de grains sont aussi appelés jonctions faibles ou « Weak links » [39].

- La porosité : La porosité, même si elle facilite la réoxygénation du matériau, réduit considérablement la connexion intergranulaire et donc les chemins de percolation nécessaires au passage des supercourants [40].

- Les microfissures : Les microfissures, de tailles plus ou moins importantes, peuvent apparaître au cours du traitement thermique de la céramique. La cohésion des grains et la nature des joints de grains sont importantes quant à la qualité mécanique de la céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et les propriétés supraconductrices qui en découlent [41].

## I.3.2 Le composé PBCO (ou Pr-123)

### I.3.2.1 Absence de la supraconductivité

Le composé PBCO (Pr123) a attiré beaucoup d'attention à cause de ses propriétés physiques différentes des autres composés de famille des terres rares malgré qu'il est isostructural au composé Y123 [39-43]. En plus de la disparition de la supraconductivité et l'apparition d'un comportement semiconducteur, ce composé présente un ordre antiferromagnétique des moments de Pr avec une température de Néel (TN) de l'ordre de 17K [44-47]. La haute température de Néel observée dans Pr123 a été également relevée dans d'autres composés de type  $\text{MA}_2\text{PrCu}_2\text{O}_7$  (M = Hg, Tl, Pb/ Cu, Nb ; A = Sr, Ba ). Dans les cuprates de terres rares, la valeur maximale obtenue pour la température de Néel est égale à 2,2 K pour le composé Gd123 [48].

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'absence de la supraconductivité dans le composé PBCO dont :

- Model du remplissage des trous (Band filling model)

Ce model est basé sur la tendance des ions de Pr à présenter un état de valence stable autre que +3. Le moment magnétique des ions de Pr dans le composé Pr123 est proche de  $3\mu_B$  qui est intermédiaire entre celle de  $\text{Pr}^{+3}$  ( $2,56\mu_B$ ) et  $\text{Pr}^{+4}$  ( $3,56\mu_B$ ). Ce model explique la

disparition de la supraconductivité par : l'électron additionnel à partir de l'ion  $\text{Pr}^{+4}$  neutralise un trou dans les chaînes CuO qui supprime la supraconductivité [49]. Actuellement, ce model n'est plus valide parce qu'il est en désaccord avec les résultats expérimentaux des différentes études spectroscopiques [50-51].

- Model alternatif

L'absence de la supraconductivité d'après ce model est due à la forte hybridation entre les électrons 4f de Pr, 3d de Cu et 2p de O [52]. Cette hybridation peut mener à une forte interaction d'échange entre les spins de Pr et les spins des électrons de conduction et peut être responsable de la haute température d'ordre des moments de Pr. Ce model est en bon accord avec les résultats de la diffraction des neutrons [53] et l'étude par infra-rouge [54].

### I.3.2.2. Indication d'une supraconductivité non-homogène

Récemment, des indications d'une non-homogénéité de la supraconductivité autour de 90 K dans le composé Pr123 a été rapportée par différents groupes : dans des couches minces déposées par laser à basse température [55], dans des poudres préparées sous une basse pression d'oxygène [56], dans des monocristaux oxygénés élaborés par la croissance d'une zone flottante à l'aide du déplacement du dissolvant (Traveling Solvant Floating Zone « TSFZ ») [40].

De plus, d'autres groupes mirent en évidence la supraconductivité dans des échantillons polycristallins synthétisés par la voie sol-gel [57] et dans des monocristaux élaborés par un traitement thermique à haute température [58-59]. Ces systèmes, où apparaît la supraconductivité, sont caractérisés par un paramètre cristallin  $c$  plus grand que celui trouvé dans les systèmes Pr123 non supraconducteurs.

Un des argument possible de l'apparition de la supraconductivité dans des échantillons Pr123 est que la phase supraconductrice est stable uniquement lorsqu'on est proche de la composition stœchiométrique  $\text{Pr} : \text{Ba} = 1 : 2$  sans aucune substitution partielle de Pr dans les sites de Ba qui résulte de l'augmentation du paramètre  $c$ .

## I.4 Applications des supraconducteurs

Aujourd'hui, il existe déjà de nombreuses applications de la supraconductivité. Une des plus spectaculaires est le train à lévitation magnétique. Dans le secteur médical, les supraconducteurs sont nécessaires aux techniques telles que l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). Une série de capteurs, tels que SQUID, bolomètre IR, micro-onde, ... sont actuellement utilisés comme probe, afin de réaliser des examens non invasifs en médecine, en électrotechnique, en technologie militaire, etc.

### I.4.1 Applications de base

- Le cryotron : C'est l'une des premières applications de la supraconductivité. C'est un "interrupteur" supraconducteur dont le basculement est produit par un champ magnétique.

- La jonction Josephson : L'électron traversant la couche isolante par effet tunnel, un courant apparaît alors. En appliquant un courant continu à une jonction Josephson, on obtient un courant alternatif de très grande fréquence : c'est la diode Josephson (figure I.20).

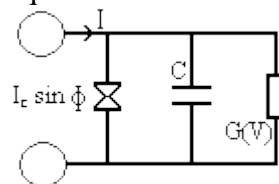
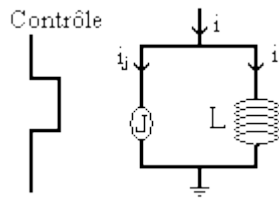


Figure I.20 - Schéma équivalent de la diode Josephson

- Le SQUID (Superconducting Quantum Interferences Device): C'est une jonction Josephson simple couplée en parallèle avec une bobine. Il a été utilisé depuis des années en tant que magnétomètre ultra sensible et sert de référence lors de leur étalonnage magnétomètres. Il permet la détection de quantum de flux magnétiques (figure I.21).



**Figure I.21** - Schéma équivalent du SQUID

### I.4.2 Applications à grande échelle

- Les applications médicales : Un des premiers domaines où furent appliqués les supraconducteurs est la médecine avec l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) [60]. L'IRM repose sur le principe que les atomes d'hydrogène du corps réémettent l'énergie accumulée par l'induction d'un fort champ magnétique à une fréquence vibratoire pouvant être détectée. Grâce au développement de l'informatique et du traitement du signal, les vibrations renvoyées permettent de recréer une image de l'intérieur du corps.

Les supraconducteurs apparaissent dans l'électroaimant qui induit le fort champ magnétique nécessaire à l'accumulation d'énergie par les atomes, et dans le détecteur d'ondes électromagnétiques, qui fournit l'image magnétique de l'intérieur du corps.

- Les aimants pour la recherche : La réalisation d'électro-aimants supraconducteurs constitue certainement l'application la plus courante de la supraconductivité. Les Supraconducteurs servent dans la mise au point des bobines supraconductrices des électroaimants afin d'engendrer des champs magnétiques intenses sans qu'il y ait des pertes d'énergie et pour un encombrement minimum. On les utilise dans les domaines de l'accélération et la détection des particules et le confinement du plasma pour la fusion nucléaire.

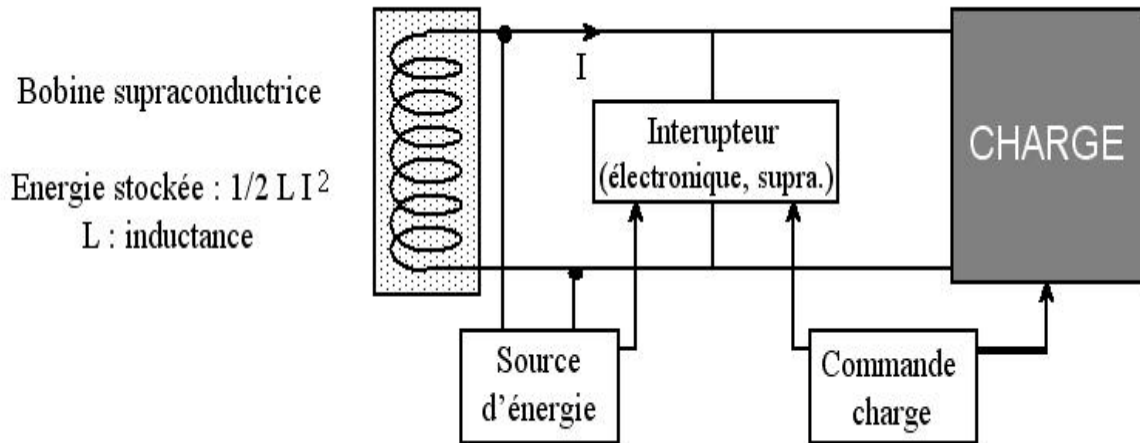
- Lévitiation magnétique :

- Trains à suspension magnétique : Pour propulser le train la lévitation électrodynamique fait appel à la supraconductivité. Elle est basée sur la répulsion entre les éléments embarqués sur le train et des plaques conductrices (ou des bobines court-circuitées) situées sur la voie.

- Propulsion magnétohydrodynamique : Cette nouvelle technologie permettrait de mouvoir les bâtiments maritimes dans le plus grand silence radar. L'eau de mer étant conductrice, en créant dans celle-ci des courants, une poussée est ainsi créée suite à l'interaction de ces derniers avec les champs inducteurs par les bobines supraconductrices embarquées sur le navire. C'est le principe de la M.H.D. A.C. (M.H.D. à induction).

- Paliers magnétiques : Les paliers magnétiques permettent à un rotor de tourner sans frottement ni contact. Leur domaine de prédilection concerne les applications à très haute vitesse de rotation, celles pour lesquelles il faut minimiser les pertes, éviter l'usure, ne pas polluer un environnement sensible par des poussières ou un lubrifiant, supprimer les vibrations, fonctionner à très basse ou très haute température ou limiter la maintenance.

- Le stockage de l'électricité : L'énergie électrique pourrait être conservée indéfiniment dans des circuits supraconducteurs pendant de longues périodes sans perte significative. Le seul moyen serait son stockage sous forme magnétique dans des bobines supraconductrices. Le dispositif SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage) permet à l'énergie électrique d'être stockée sous forme magnétique dans un enroulement supraconducteur court-circuité (Fig. I.22).



**Figure I.22** - Schéma de principe d'un SMES alimentant une charge spécifique.

Une bobine supraconductrice est connectée au réseau par l'intermédiaire d'un convertisseur alternatif-continu réversible. La bobine est alimentée par le redresseur qui permet de stocker de l'énergie sous la forme  $\frac{1}{2} L I^2$ . En cas de besoin (défaut de la ligne) l'énergie stockée dans la bobine supraconductrice est retransférée à l'installation via l'onduleur.

Le domaine du stockage de l'énergie trouverait enfin une solution plus efficace que les batteries existantes, ce qui permet d'envisager des applications dans des domaines aussi variés que les lasers, la propulsion spatiale et le stockage de l'électricité

### I.4.3 Applications en électrotechnique

En Electrotechnique, les conducteurs couramment utilisés remplissent parfaitement leurs fonctions. Mais ils chauffent (pertes par effet Joule), et ce phénomène de pertes est incontournable. Cet échauffement peut même dans certains cas causer la perte pure et simple du conducteur, c'est le "fusible". De plus, l'induction magnétique créée est limitée. Les supraconducteurs permettent des gains en poids et en volume grâce aux très fortes densités de courant admissibles. Le rendement est aussi amélioré d'où une réduction des coûts d'exploitation. D'où l'intérêt sans cesse grandissant pour ces matériaux.

Du point de vue énergétique, le transport de l'énergie pourrait se rendre plus rentable et utile avec l'utilisation de nouveaux câbles de conduction à base des matériaux supraconducteurs (limitant énormément les pertes par effet joule dans la ligne), ainsi que la conception de moteurs et générateurs utilisant les propriétés électromagnétiques des matériaux supraconducteurs (c'est le cas de la fusion nucléaire, qui ne présente pas de déchets radioactifs).

#### I.4.3.1 Machines électriques

Les circuits magnétiques des machines électriques classiques ont deux principales limitations : l'induction magnétique d'environ 2 Tesla, et leurs poids et encombrements sont plutôt contraignants. Une autre grandeur importante se trouve aussi limitée : le couple. Celui-ci est directement lié à la densité linéique de courant. Or cette dernière se trouve fortement limitée par les pertes Joule. D'où l'intérêt des machines supraconductrices et les enjeux qu'elles représentent. De plus, les générateurs électriques à base de matériaux supraconducteurs ont un rendement proche de 99% et leur taille est à peu près réduite de moitié ce qui en fait un produit très lucratif.



### I.4.3.2 Transformateurs

Un transformateur supraconducteur a été conçu et réalisé dans le cadre du projet Européen READY. Compte tenu des difficultés de produire de grandes longueurs de conducteur déposé, seul le secondaire a été bobiné avec deux longueurs de 7 mètres de conducteur déposé YBCO et le primaire utilise les conducteurs de première génération, les rubans PIT Bi-2223. Le circuit magnétique du transformateur et les enroulements sont dans une enceinte remplie d'hélium dont la température est fixée par le cryo-réfrigérateur. Par ailleurs, un transformateur supraconducteur peut faire office de limiteur de courant de défaut.

### I.4.3.3 Câbles électriques supraconducteurs

Les câbles supraconducteurs servent à la production et la transmission de l'énergie électrique sans pertes, ce qui permet donc de ne plus utiliser les lignes à haute tension. Plusieurs dizaines de composés supraconducteurs à haute température critique pour la fabrication des câbles électriques supraconducteurs ont maintenant été identifiés. Les composés dont le développement est le plus actif peuvent être regroupés en deux familles principales sont : YBCO et BSCCO.

### I.4.3.4 Limiteurs de courant

La coupure des courants de défaut reste un problème mal résolu dans les réseaux électriques. La caractéristique intrinsèque fortement non linéaire du champ électrique en fonction du courant dans un supraconducteur ouvre une nouvelle voie particulièrement intéressante et innovante pour la limitation des courants de défaut.

En régime normal, les pertes dans l'élément supraconducteur sont très faibles. Par contre dès que le courant dépasse un seuil prédéfini, l'élément supraconducteur développe instantanément un fort champ électrique qui équilibre la tension du réseau et limite le courant à une valeur prédéterminée et facile à couper par un disjoncteur.

Le limiteur supraconducteur (figure I.23) réduit les contraintes sur tous les dispositifs classiques sur la ligne et en réduit avantageusement la taille. Il autorise aussi et surtout une plus grande interconnexion pour de meilleurs sécurisation et qualité de l'énergie électrique.

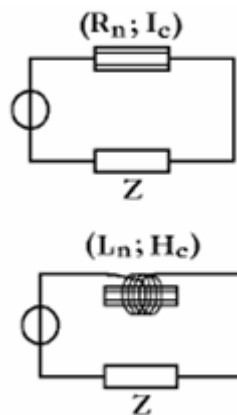
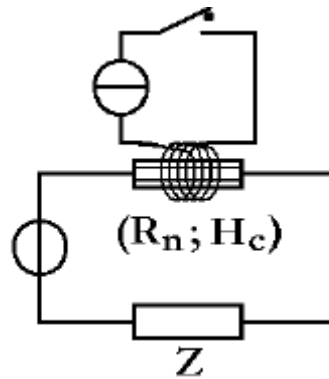


Figure I.23- Schémas de principe d'un limiteur de courant

### I.4.3.5 Disjoncteur

Avec les propriétés de limitation de courant des conducteurs supraconducteurs, certaines entreprises électriques envisagent de protéger leurs réseaux électriques avec des disjoncteurs supraconducteurs (figure I.24).



**Figure I.24** - Schémas de principe d'un disjoncteur supraconducteur

D'autres applications électroniques encore émergentes aujourd'hui pourraient déboucher. Cette progression résulte principalement de l'accroissement de la demande des entreprises d'électricité et d'électronique, qui représente 75,5 % du marché des céramiques [61].

## Conclusion

Le domaine des supraconducteurs est extrêmement vaste, car les matériaux supraconducteurs à haute température critique ne forment pas un sujet monolithique, mais une succession de problèmes différents. Ils présentent un enjeu économique et stratégique à l'échelle internationale, surtout que la plupart des développements en électronique et électrotechnique sont basés sur des films de YBCO, BSCCO,... déposés par diverses techniques.

## Introduction

Lorsque deux métaux sont séparés par une couche isolante suffisamment fine, les électrons peuvent traverser la barrière par effet tunnel. Il s'agit d'un effet purement quantique, puisque classiquement, une barrière est infranchissable pour une particule d'énergie inférieure à la hauteur de la barrière. Généralement, la fonction d'onde d'une particule, dont le carré du module représente l'amplitude de sa probabilité de présence, ne s'annule pas au niveau de la barrière, mais s'atténue exponentiellement à l'intérieur de la barrière. Si, à la sortie de la barrière de potentiel, la particule possède une probabilité de présence non nulle, elle peut donc traverser cette barrière. Lorsque l'un des matériaux est un supraconducteur, le courant tunnel est directement proportionnel à sa densité d'états qui peut ainsi être mesurée expérimentalement. On parle alors de spectroscopie tunnel d'un matériau.

L'effet Josephson est, quant à lui, spécifique aux supraconducteurs. En plus des quasi-particules, deux supraconducteurs séparés par une barrière peuvent également échanger des paires de Cooper de façon cohérente. Cet effet a permis d'envisager de nombreuses applications mais s'avère également très utile pour sonder les propriétés fondamentales des supraconducteurs.

Dans ce chapitre sont décrits l'effet tunnel et l'effet Josephson. Nous insisterons sur les jonctions Josephson qui feront l'objet de notre étude, avec certaines réalisations pratiques de jonctions Josephson avec des supraconducteurs à haute température critique. On a décrit également les autres types de jonctions à base de semiconducteurs, métal, etc.

### II.1 Effet tunnel :

L'effet tunnel, découvert par B. Josephson [62,63], désigne la propriété que possède un objet quantique de franchir une barrière de potentiel, franchissement impossible selon la mécanique classique. Des électrons peuvent franchir la barrière isolante sans résistance et passer d'un matériau à l'autre en produisant une réaction magnétique

L'effet tunnel est un processus résultant de la nature ondulatoire de l'électron. Il se produit lorsque des électrons traversent des espaces qui leur sont interdits en physique classique, à cause de barrières de potentiel. C'est l'effet courant continu de Josephson, et est de nature différente à ce qui se produit dans les matériaux ordinaires, où une différence de potentiel doit exister pour qu'un courant passe (c'est-à-dire une zone polarisée négativement et l'autre positivement).

Pour décrire l'effet tunnel dans une jonction dont l'une où les deux électrodes sont dans l'état supraconducteur, on utilise un modèle « semi-conducteur » où les densités d'états en fonction de l'énergie  $N_1(E)$  et  $N_2(E)$  des matériaux sont représentées dans un modèle de bande [64].

Le supraconducteur est alors décrit comme un semi-conducteur de gap  $2\Delta$ . Dans ce modèle, la barrière est supposée idéale et d'énergie très supérieure aux énergies caractéristiques des métaux et supraconducteurs mis en jeu. Il permet cependant d'obtenir une description qualitative et simple de l'effet tunnel en accord avec les résultats obtenus sur les supraconducteurs conventionnels.

### II.2 Effet Josephson

Lorsque deux supraconducteurs sont séparés par une barrière de potentiel il existe un autre processus où deux électrons formant une paire de Cooper peuvent traverser simultanément la barrière par effet tunnel tout en conservant leur cohérence (figure II.1). Cet effet tunnel de paires couple nécessairement les états fondamentaux des deux supraconducteurs et un état condensé commun se forme entre les deux supraconducteurs. Ce processus étant cohérent il existe donc un courant supraconducteur à travers la barrière même

en l'absence de tension. Cet effet a été prédit en 1962 par Josephson [62, 63] et observé expérimentalement par Anderson et Rowell en 1963 [65].

Il faut souligner que l'effet Josephson existe dans différents types de structures et pas seulement dans le cas de jonctions tunnel. De façon générale, lorsque deux supraconducteurs sont séparés par une zone, où le paramètre d'ordre est affaibli, suffisamment fine pour qu'il y ait recouvrement des deux fonctions d'onde, ils sont alors capables d'échanger des paires de Cooper.

L'effet Josephson a notamment été observé dans les structures suivantes :

- SIS (supraconducteur – isolant - supraconducteur)
- SMS (supraconducteur – métal normal - supraconducteur).
- une constriction où les deux supraconducteurs sont séparés par une zone plus étroite que la longueur de cohérence
- une zone où la supraconductivité est affaiblie par le désordre. C'est le cas des supraconducteurs à haute température critique, où les joints de grains sont largement utilisés pour la fabrication de jonctions Josephson.

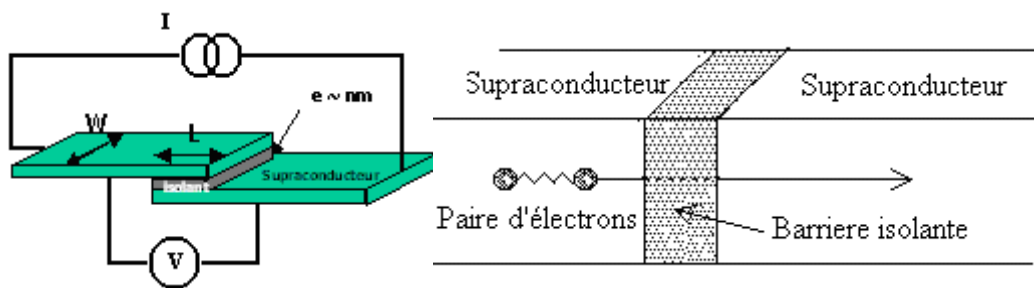


Figure II.1 - La jonction Josephson.

## II.3 Types d'effet Josephson

On distingue deux types d'effet Josephson prédits par Josephson à partir de la théorie B.C.S.

### II.3.1 Effet Josephson continu

L'effet Josephson continu s'obtient lorsqu'on applique un champ magnétique à une jonction Josephson. Le champ magnétique produit un déphasage entre les paires de Cooper qui traversent la jonction d'une manière analogue à l'effet Aharonov-Bohm. Ce déphasage peut produire de interférences destructives entre les paires de Cooper, ce qui entraîne une réduction du courant maximal pouvant traverser la jonction.

L'effet Josephson continu est mis à profit dans les SQUIDS pour mesurer les champs magnétiques.

### II.3.2 Effet Josephson alternatif

Une jonction Josephson dont le courant dépasse le courant critique agit donc comme un convertisseur tension-fréquence. Inversement, si une tension alternative est appliquée aux bornes de la jonction par irradiation hyperfréquence, le courant de paires a tendance à se synchroniser avec cette fréquence (et ses harmoniques) et il apparaît une tension continue aux bornes de la jonction.

Cette synchronisation se révèle dans les caractéristiques courant-tension par l'apparition de marches de courant (marches de Shapiro) pour des valeurs de tensions constantes.

L'exactitude de la relation tension-fréquence et son indépendance vis à vis des conditions expérimentales (température, courant de polarisation, matériaux des jonctions) font des

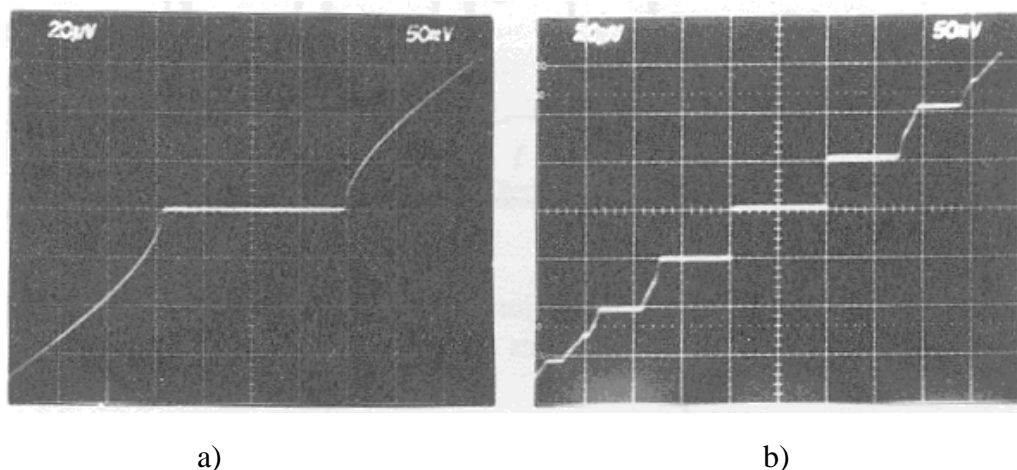
jonctions Josephson des convertisseurs tension-fréquence (ou fréquence-tension) de précision fondamentale qui sont utilisés à l'heure actuelle en métrologie pour définir l'étalon du volt.

### II.3.3 Effet Josephson radiofréquence

L'effet Josephson radiofréquence offre la possibilité d'une détection particulièrement sélective dans le domaine fréquentiel; on parle alors de fonctionnement en mode spectral. Les détecteurs spectraux - directs ou hétérodynes - fondés sur ce principe se révèlent très performants et compétitifs vis-à-vis des systèmes à semi-conducteurs.

Dans une jonction Josephson irradiée par une onde électromagnétique, on observe l'effet Josephson radiofréquence ou escalier de Shapiro qui relie directement la fréquence à une tension. Si la tension est mesurée avec précision, la fréquence étant inconnue, le système fonctionne comme détecteur de rayonnement. Les détecteurs spectraux de ce type sont utilisés dans le domaine hyperfréquence. Inversement, une onde de fréquence très précisément connue, dirigée sur une jonction, permettra d'obtenir une tension de référence.

Une jonction Josephson, polarisée par une tension constante  $U_0$  et soumise à un rayonnement, présente une caractéristique courant-tension en escalier, observée pour la première fois par Shapiro (figure II.2). La description détaillée de cette courbe nécessite la prise en compte des caractéristiques de la jonction Josephson réelle, c'est-à-dire de l'effet tunnel des quasi-particules et de l'hystérèse (modélisés par une résistance et une capacité en parallèle).



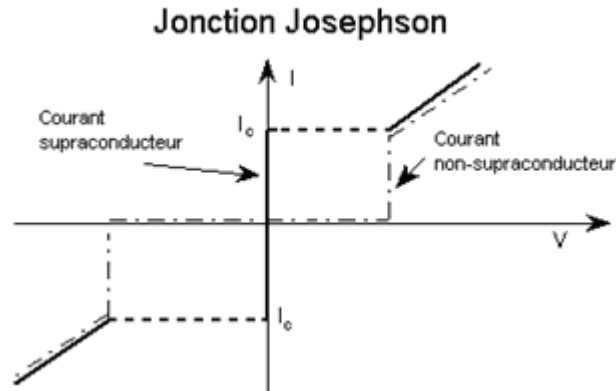
**Figure II.2** - Caractéristique courant-tension d'une jonction, a) sans radiation, b) avec irradiation à 10 GHz, échelle verticale 0.02 mV/div; aussi appelé "escaliers de Shapiro".

## II.4 Jonctions

### II.4.1 Jonction de Josephson

La jonction Josephson (figure II.3) repose sur deux propriétés physiques importantes : l'effet tunnel et la longueur de cohérence  $\xi$  des paires de Cooper. Si l'on sépare deux couches supraconductrices par une couche isolante d'épaisseur inférieure à  $\xi$ , un électron de la couche supérieure (pour se fixer une représentation) peut être apparié à un électron de la couche inférieure (la distance entre eux est inférieure à  $\xi$ ) par effet tunnel. La couche isolante qui joue le rôle de barrière de potentiel devient transparente par effet quantique, tant que la distance entre les électrons est inférieure à  $\xi$ .

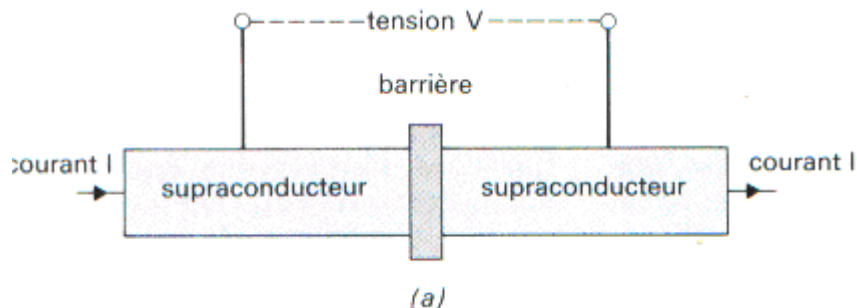
En d'autres termes, une jonction de Josephson se compose de deux couches supraconductrices séparées par une mince couche isolante, alors les électrons peuvent traverser cette barrière de potentiel par effet tunnel et on observe alors l'apparition d'un courant (Figure II.3).



**Figure II.3** - Relation entre courant et tension au sein d'une jonction Josephson.

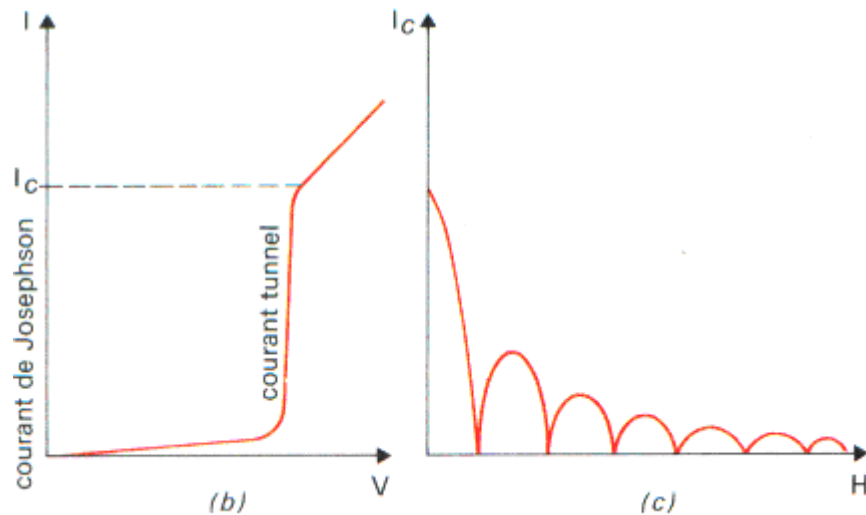
Aussi longtemps que le courant est au-dessous du courant critique pour la jonction, il y aura résistance nulle et on n'observera aucune chute de tension à travers la jonction. Si elle est placée à côté d'un fil dans lequel passe un courant, le champ magnétique, généré par ce fil, abaissera la densité de courant critique  $J_c$  de la jonction. Le courant qui passe alors par la jonction ne change pas mais devient plus grand que le courant critique, qui a été abaissé. La jonction développe alors une résistance qui entraîne une dissipation du courant (essentiellement par effet Joule).

Les schémas (figure II.4) montrent l'effet de Josephson et une jonction de Josephson. En soumettant une jonction Josephson à un courant continu, il apparaît un courant alternatif de très haute fréquence (483 MHz pour une tension de  $1 \mu\text{V}$ ). Les paires de Cooper peuvent alors passer d'un supraconducteur à l'autre par effet tunnel, un processus purement quantique. La barrière ou jonction tunnel ne se comporte donc pas comme un isolant mais bel et bien comme un supraconducteur. L'intensité du courant produit ne dépend que du déphasage entre la fonction d'onde de part et d'autre de la barrière. Elle varie comme le sinus du déphasage, déphasage dont la dérivée par rapport au temps est elle-même proportionnelle à la tension de part et d'autre de la barrière. Le facteur de proportionnalité est proportionnel à  $e/h$ . Pour une tension  $V$  constante, mesurée aux bornes d'une jonction Josephson, on observe le passage d'un courant sinusoïdal de fréquence  $f = \frac{2e}{h\xi V}$ . L'effet Josephson permet de relier, par l'intermédiaire des deux constantes universelles  $e$  et  $h$ , la tension à la fréquence.



**Figure II.4** - Effet Josephson

a) Jonction tunnel Courant Josephson (à tension nulle) et courant tunnel (à tension finie)

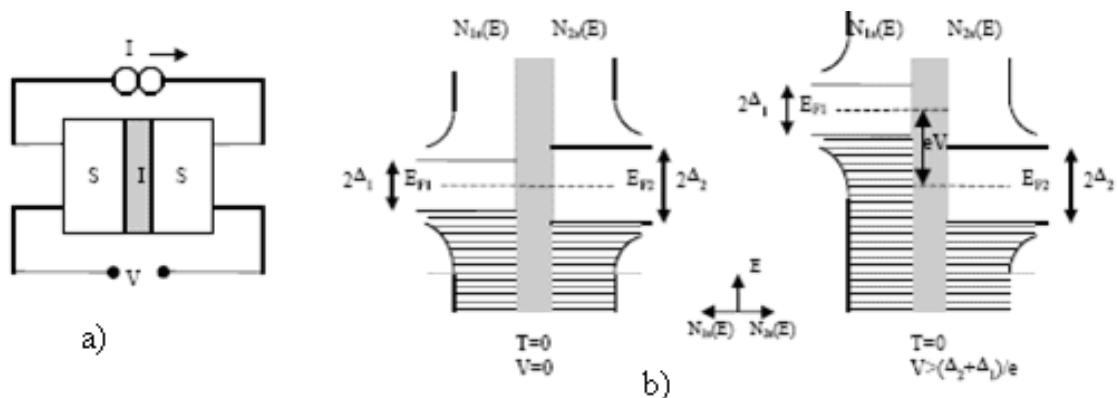


**Figure II.4** - Effet Josephson

- b) Variation du courant critique  $I_c$  de Josephson en fonction du champ magnétique dans la barrière

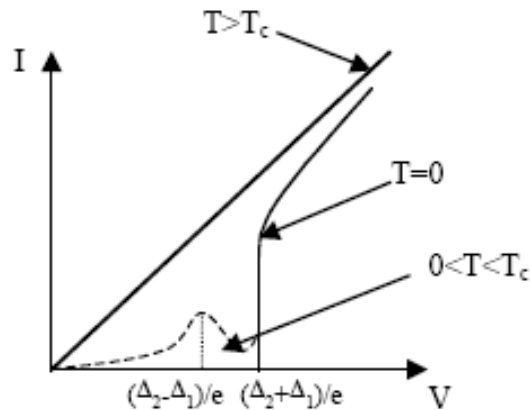
### II.4.2 Jonction supraconducteur-isolant-supraconducteur

Si les deux matériaux sont supraconducteurs (figure II.5), leurs densités états ne peuvent plus être considérées comme constantes.



**Figure II.5** - Représentation schématique d'une jonction SIS.

A température nulle, il n'y a pas états disponibles tant que  $eV$  n'atteint pas la valeur  $\Delta_1 + \Delta_2$ . Il y a alors une brusque augmentation de courant due au fait que les singularités dans la densité états des deux matériaux se retrouvent à la même énergie. A température finie, il y a un pic de courant à  $|\Delta_1 - \Delta_2|$  puisque à cette tension, le pic de quasiparticules du supraconducteur ayant le plus petit gap est à la même énergie que le maximum états disponibles dans l'autre supraconducteur (figure II.6).



**Figure II.6** - Caractéristique courant-tension d'une jonction SIS à température nulle (trait plein) et à température finie (trait pointille).

### II.4.3 Jonction supraconducteur-métal normal-supraconducteur

Lorsqu'un supraconducteur et un métal normal sont en contact électrique, leurs fonctions d'onde respectives se mélangent, ce qui se traduit par une réduction de la densité de paires de Cooper du côté supraconducteur et par une extension des propriétés du supraconducteur dans le métal normal. Ces deux phénomènes sont appelés respectivement effet de proximité direct et effet de proximité inverse. Le mécanisme à la base de ces phénomènes a été identifié comme étant la réflexion d'Andreev qui met en jeu des processus cohérents à deux particules dans le métal normal. Dans les jonctions supraconducteur-métal normal-supraconducteur, l'effet de proximité direct est à l'origine du couplage Josephson et assure le transport cohérent à travers la structure.

La réflexion d'Andreev [66, 67] est le mécanisme qui régit l'effet de proximité entre un métal normal et un supraconducteur. Elle contrôle le transport à travers les interfaces supraconducteur-normal pour les énergies inférieures à l'énergie du gap supraconducteur. Lorsqu'un électron dont l'énergie est inférieure au gap arrive à une interface entre un métal normal et un supraconducteur, il ne peut pénétrer dans le supraconducteur sous la forme d'une quasiparticule. Il existe cependant un mécanisme à deux particules par lequel l'électron entre dans le supraconducteur sous la forme d'une paire de Cooper et est réfléchi dans le métal normal sous la forme d'un trou de spin opposé (figure II.7). Ce processus, appelé réflexion d'Andreev, permet de convertir un courant d'électrons dans un métal normal en un supercourant de paires de Cooper dans le supraconducteur. Lorsqu'une paire de Cooper arrive à l'interface entre un supraconducteur et un métal normal, un mécanisme similaire a lieu : un trou est réfléchi sous la forme d'un électron.

Lors d'une réflexion d'Andreev, le trou réfléchi acquiert un déphasage intrinsèque. En plus de ce phénomène, la différence de vecteur d'onde entre l'électron incident et le trou diffusé va donner naissance à un déphasage supplémentaire lorsque les particules se propagent dans le métal normal (figure II.8). Le trou réfléchi et l'électron initial perdent leur cohérence de phase sur une longueur  $L_e$  liée à la différence d'énergie entre les deux particules.



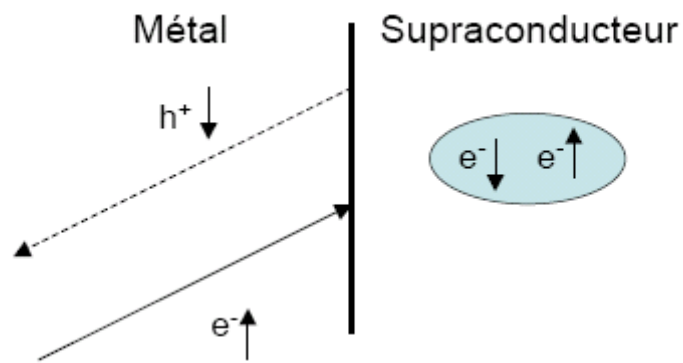


Figure II.7 - Mécanisme de la réflexion d'Andreev.

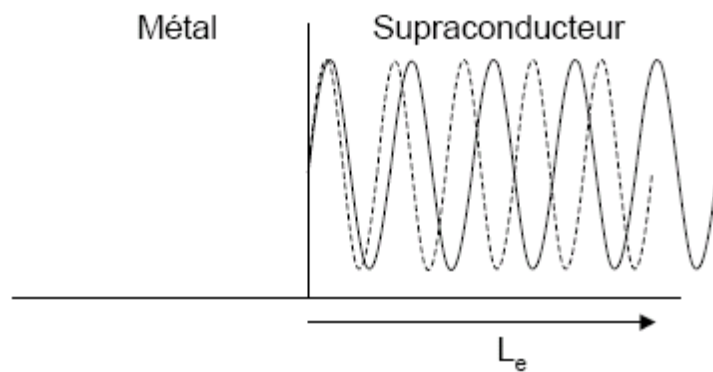


Figure II.8 - Déphasage entre trou et électron

#### II.4.4 Jonction métal normal – isolant – métal normal

Dans le cas de la figure II.9 les deux matériaux sont des métaux normaux. A température nulle, tous les états d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi sont occupés et tous les états d'énergie supérieure sont vides. En l'absence d'une tension appliquée aux bornes de la jonction, il n'y a pas d'états disponibles de même énergie et les électrons ne peuvent pas traverser la barrière tunnel. La jonction a donc un comportement ohmique.

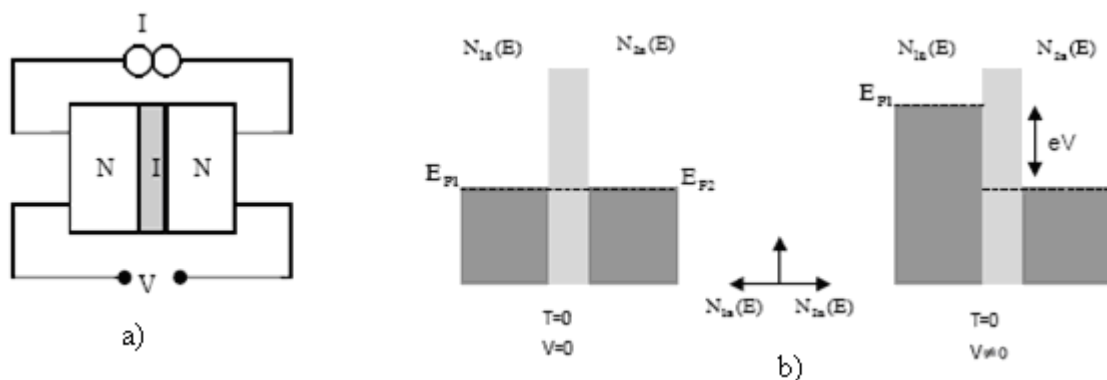


Figure II.9 - Représentation schématique d'une jonction NIN

### II.4.5 Jonction PN et NP

Lors de la jonction de deux matériaux semi-conducteurs, l'un dopé N et l'autre dopé P, les cations (ions positifs) fixes de l'échantillon dopé N repoussent les porteurs de charge majoritaires (trous) présents dans l'échantillon dopé P. Un phénomène symétrique est produit par l'échantillon dopé P : ses anions (ions négatifs) repoussent les porteurs de charge majoritaires (électrons) présents dans l'échantillon dopé N. Il en résulte une zone dépourvue de porteurs de charge appelée zone de transition (figure II.10) où règne un champ électrique qui s'oppose au passage de ces derniers d'un échantillon vers l'autre :

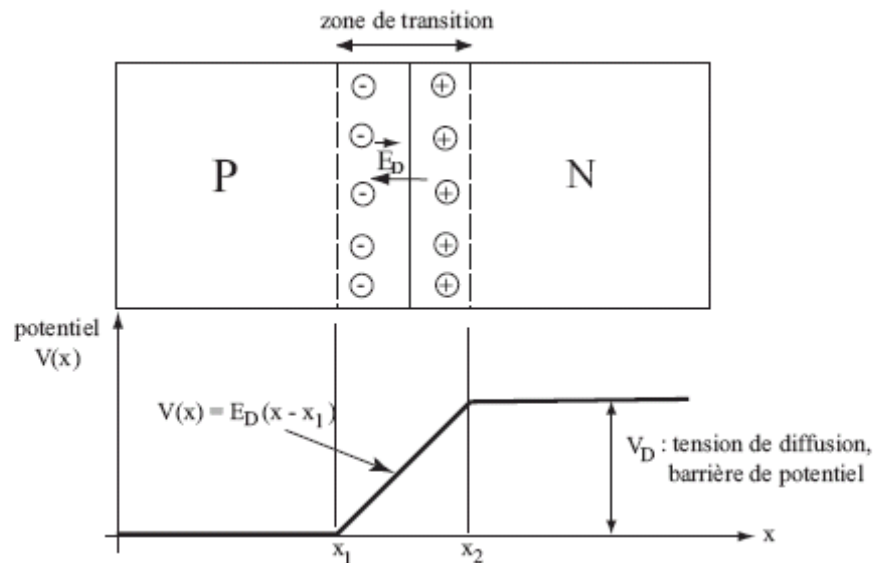


Figure II.10 - Représentation schématique d'une jonction PN

Le champ  $\vec{E}_D$  entraîne l'existence d'une différence de potentiel  $V_D$  appelée tension de diffusion, entre les frontières de la zone de transition. Cette barrière de potentiel existe en l'absence de générateur externe (built-in voltage). Pour le silicium,  $V_D \approx 0,7$  V.

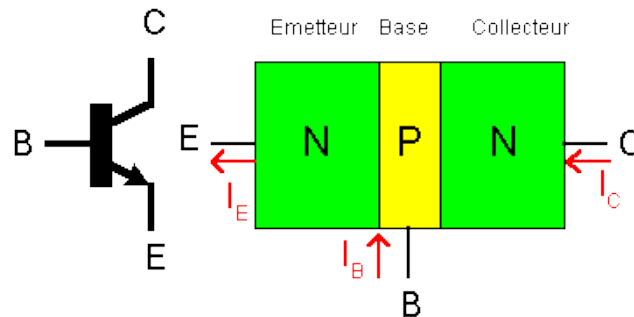
Les électrons libres de la région N qui abordent la zone de transition sont soumis à une force  $\vec{F} = -e\vec{E}_D$  due au champ de diffusion qui règne dans cette zone. Deux cas se présentent :

- la majorité d'entre eux, dont l'énergie  $\varepsilon$  est inférieure à  $eV_D$ , ne peuvent pas vaincre cette force, donc, ils sont repoussés vers la zone N;
- certains d'entre eux peuvent acquérir une énergie  $\varepsilon \geq eV_D$  sous l'effet de la température ambiante (agitation thermique)  $\rightarrow$  ils peuvent traverser la zone de transition et passer dans la région P.

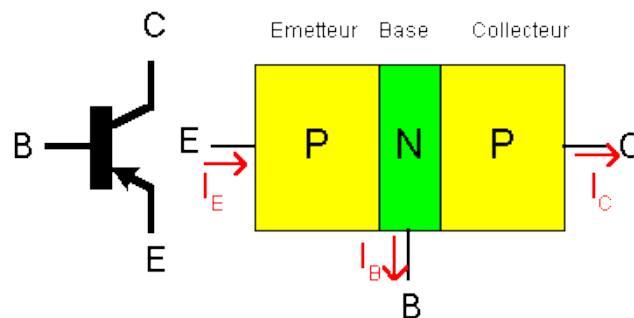
### II.4.6 Jonction de semiconducteurs : Transistor

Le transistor (transfer resistor) est un composant bipolaire car les électrons et les trous participent simultanément aux phénomènes de conduction. C'est un dispositif comprenant trois couches semiconductrices séparées par deux jonctions.

Il existe deux types de transistors : le transistor NPN (émetteur N, base P, collecteur N) et le transistor PNP (émetteur P, base N, collecteur P) (Figures II.11 et II.12).



**Figure II. 11** – Représentation schématique du transistor NPN



**Figure II.12** - Représentation schématique du transistor PNP

En fonctionnement normal : la jonction émetteur-base est polarisée en direct, la jonction collecteur-base est polarisée en inverse. En fonctionnement bloqué : les 2 jonctions sont polarisées en inverse. En fonctionnement saturé : les 2 jonctions sont polarisées en direct  
 En fonctionnement normal : le courant principal passe de l'émetteur au collecteur. Il est commandé par un courant beaucoup plus faible le courant de base. Dans le transistor NPN, le courant d'émetteur est sortant (flèche vers l'extérieur dans la représentation schématique), les courants collecteur et base sont rentrants. Dans le transistor PNP, le courant d'émetteur est entrant (flèche vers l'intérieur dans la représentation schématique), les courants collecteur et base sont sortants.

#### II.4.7 Jonction métal normal – oxyde – semiconducteur

La technologie MOS (Metal Oxide Semiconductor) tire son nom de la constitution des éléments : une électrode métallique est placée sur un oxyde métallique l'isolant du substrat semi-conducteur.

On distingue deux types de transistors MOS suivant que l'on se base sur un substrat de type P ou N. On y diffuse deux régions très fortement dopées de nature contraire au substrat qui forment le drain et la source. Entre les deux on effectue une oxydation du silicium pour constituer un isolant sur lequel on place une grille métallique. La Figure II.13 illustre le résultat pour un transistor MOS à canal P (associé à son symbole) et la Figure II.14 pour un transistor à MOS à canal N (NMOS). La flèche rappelle la diode canal-substrat.

Les deux transistors ont des fonctionnements totalement symétriques.

Le substrat est placé au potentiel le plus faible du montage de manière à bloquer les jonctions substrat-drain/source. La grille forme un condensateur avec le substrat. Elle est placée à un potentiel positif qui attire des charges négatives pour constituer un canal entre le drain et la

source. La modulation de la tension  $V_{GS}$  (grille-source) agit sur les charges constituant le canal en modifiant sa résistivité : la résistance du canal est contrôlée par la tension de grille. Dans l'autre cas, on ouvre complètement le canal procurant une résistance équivalente faible (quelques  $k\Omega$ ) : le transistor est équivalent à un interrupteur fermé. Si la tension  $V_{GS}$  est nulle, le canal est totalement fermé (pas de charges), la résistance est très grande (quelques  $G\Omega$ ) ce qui rend le transistor équivalent à un interrupteur ouvert. L'application du transistor MOS en numérique est ainsi toute tracée.

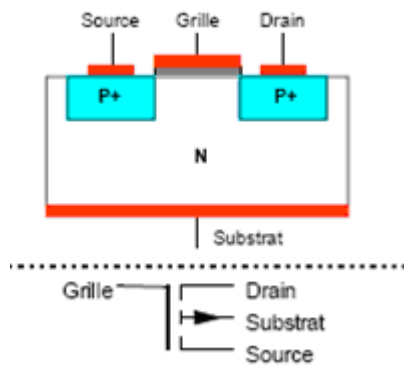


Figure II.13 - MOS à canal P (PMOS).

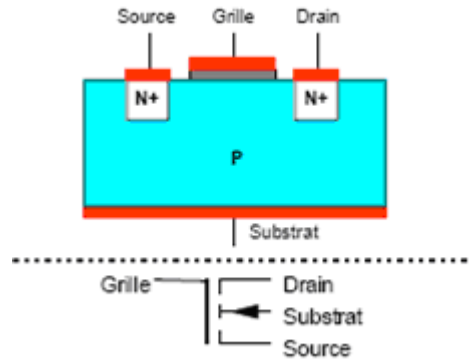


Figure II.14 - MOS à canal N (NMOS).

Il en résulte le comportement logique suivant :  $V_{GS} = 0 \Rightarrow$  canal fermé  $\Rightarrow$  interrupteur ouvert.

$V_{GS} \neq 0 \Rightarrow$  canal ouvert  $\Rightarrow$  interrupteur fermé.

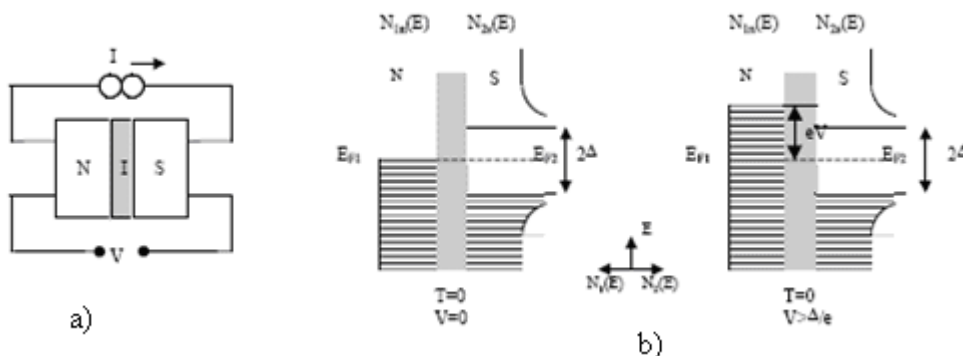
Le fonctionnement du transistor PMOS est  $V_{GS} = 0 \Rightarrow$  canal ouvert  $\Rightarrow$  interrupteur fermé.

$V_{GS} \neq 0 \Rightarrow$  canal fermé  $\Rightarrow$  interrupteur ouvert.

Plus lente que la technologie bipolaire, on peut dire que la technologie MOS est favorisée par un faible encombrement sur substrat favorisant une intégration dense, une très faible consommation d'énergie car les transistors sont commandés en tension sans courant statique, une large immunité au bruit et une sortance élevée. Autre avantage, celui de ne nécessiter que l'intégration de transistors, qui peuvent être employés en tant que résistances. Ceci permet l'uniformisation de la fabrication pour répondre favorablement à la complexité des composants numériques.

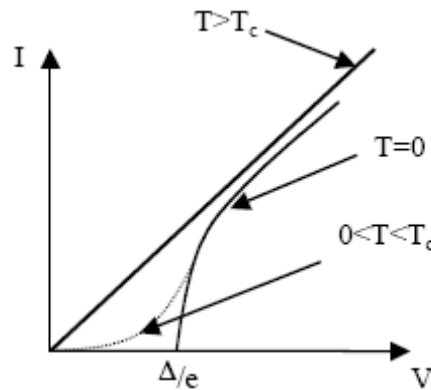
#### II.4.8 Jonction métal normal-isolant-supraconducteur

Dans le cas de la figure (II.15) le métal 2 est remplacé par un supraconducteur. La densité états du métal 1 est toujours considérée constante.



**Figure II.15** - Représentation schématique d'une jonction NIS.

Dans un supraconducteur conventionnel, il n'y a pas d'excitation de basse énergie. Il existe un gap énergie  $2\Delta$  qui correspond à l'énergie nécessaire pour détruire une paire de Cooper. A température nulle, il n'y aura aucun courant tant que la tension appliquée sera inférieure à  $\Delta/e$ . A température finie, des états excités peuvent être occupés et un courant peut traverser la jonction à des tensions inférieures à  $\Delta/e$ . A haute polarisation, les densités de la phase supraconductrice et de la phase normale sont quasiment identiques, donc la jonction tend à se comporter comme si le matériau 2 était normal, c'est à dire de façon ohmique (figure II.16).



**Figure II.16** - Caractéristique courant-tension d'une jonction NIS à température nulle (trait plein) et à température finie (trait pointillé).

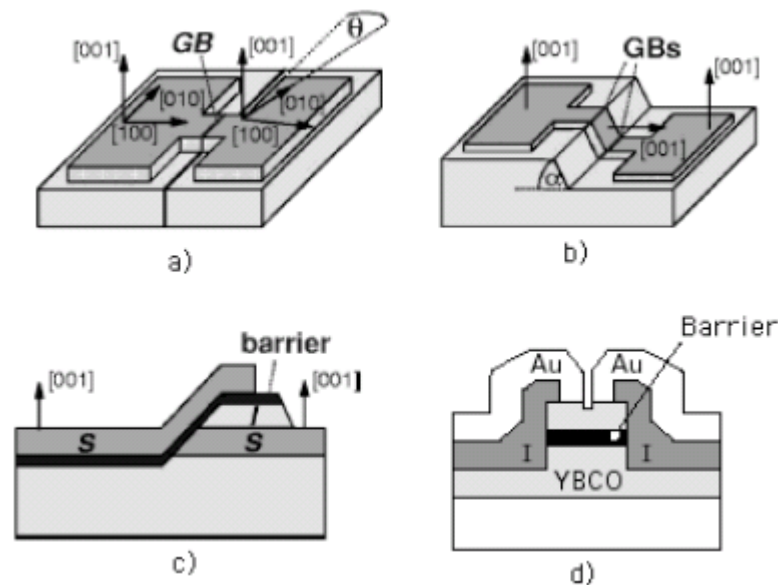
## II.5 Enjeux et perspectives des jonctions Josephson à base de supraconducteurs à haute température critique

Depuis la première observation de l'effet Josephson par Anderson et Rowel, la fabrication de jonctions Josephson à base de supraconducteurs conventionnels n'a pas cessé de se développer. Les jonctions tunnel dans lesquelles la barrière est réalisée par oxydation d'une couche métallique sont les plus courantes mais il existe de nombreux autres types de jonctions (constriction, SNS, point contact, jonctions ferromagnétiques...). Du point de vue des applications, la technologie des jonctions Josephson à basse température est maintenant bien établie depuis plusieurs décennies. Elle s'est essentiellement développée sur la base des jonctions SIS empilées [68] et sont généralement shuntées par une résistance afin de supprimer le comportement hystérétique. La fabrication de ces jonctions est bien contrôlée et leurs caractéristiques sont très reproductibles ; elles sont utilisées pour certaines applications, notamment les SQUIDS et l'électronique RSFQ (Rapid Single Flux Quantum Interference Devices). En revanche l'utilisation de ces jonctions est limitée par la nécessité d'un système cryogénique fonctionnant avec de l'hélium liquide.

La découverte des oxydes supraconducteurs à haute température critique a fait naître de nombreux espoirs en ouvrant le champ à des applications s'affranchissant de la contrainte de l'hélium liquide. Pour l'instant une technologie de jonctions Josephson empilées similaire à la technologie Nb - Al - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Nb n'existe pas avec des supraconducteurs à haute température critique. Les cuprates sont des matériaux ayant une structure cristallographique complexe qui nécessitent des techniques de croissance particulières (MBE, Coévaporation réactive, Ablation laser, sputtering...) sur des substrats cristallins à paramètres de maille adaptés. Il n'a donc pas été possible d'extrapoler facilement les techniques utilisées pour les supraconducteurs conventionnels (métaux et alliages). En pratique, quelque soit la technique

utilisée, une couche mince d'oxyde supraconducteur est formée d'un assemblage polycristallin de grains. Les joints entre les grains se comportent comme des jonctions Josephson naturelles qui altèrent les propriétés supraconductrices des couches. Ces difficultés techniques ont d'abord influencé les procédés d'élaboration des jonctions Josephson et les premières techniques de fabrication ont consisté à réaliser des constriction de petites tailles comprenant plusieurs joints de grains. Ces constriction, bien que de taille supérieure à la longueur de cohérence du supraconducteur, se comportent comme des liens Josephson et ont permis la réalisation de quelques dispositifs, notamment des SQUIDs. La reproductibilité des jonctions fabriquées par cette méthode n'est pas satisfaisante car elle dépend entièrement de la qualité des couches et de la répartition des joints de grains. Cette technique a ensuite évolué vers l'utilisation de joints de grains créés artificiellement. Deux techniques se sont alors développées [69].

La première consiste à souder deux substrats dont les axes cristallins sont désorientés dans le plan de base (figure II.17a). La couche de supraconducteur est ensuite épitaxiée par dessus et un joint de grain se développe le long de la soudure. Les jonctions Josephson sont alors obtenues par gravure de microponts supraconducteurs disposés à cheval sur le joint de grain. Ces jonctions ont d'abord été très largement exploitées pour la fabrication de dispositifs simples tels que les SQUIDs DC mais la technique n'autorise pas une grande intégration, nécessaire à des circuits plus complexes, puisque les jonctions doivent toutes être disposées le long du joint de grains.



**Figure II.17** - Différents types de jonctions Josephson YBCO

Une technique alternative consiste à pratiquer une marche dans le substrat, la couche déposée ensuite présentera deux joints de grains localisés sur la marche (figure II.17b). Cette technique permet de disposer plus librement les jonctions sur échantillon mais les performances sont moins bonnes que celles des jonctions sur substrat bi-cristallin.

Parallèlement aux techniques de joints de grains, se sont développées les jonctions utilisant des barrières extrinsèques entre deux couches de supraconducteurs. D'un point de vue de la croissance, ces jonctions sont plus délicates à réaliser car elles nécessitent l'épitaxie de plusieurs couches.

En pratique, il existe peu de barrières non supraconductrices ayant des paramètres de mailles adaptés à la croissance des oxydes supraconducteurs. Le système le plus utilisé est constitué

de deux couches d'YBCO séparées par une couche de PBCO. Il est alors possible de fabriquer des jonctions « sandwich » en définissant un mesa dans le tricouche (figure II.17d). Ces jonctions ont un intérêt pour les études fondamentales mais sont difficilement utilisables pour des applications puisqu'il n'est pas possible de connecter plusieurs jonctions entre elles.

La technique la plus développée est connue sous le nom de jonctions rampes (figure II.17c). La méthode consiste à déposer une couche d'YBCO (axe c) sur un substrat standard (généralement SrTiO<sub>3</sub>) et recouverte d'un isolant. Une gravure est ensuite effectuée avec un faisceau d'ions orientée avec un angle de 10 à 20 degrés par rapport à la verticale de l'échantillon ce qui permet de réaliser la rampe. Pour finir, une couche de PBCO et une couche d'YBCO sont ensuite déposées sur l'échantillon, de façon à fabriquer une jonction dans le plan (a, b) [70, 71]. Il s'agit d'une technique complexe qui comporte de nombreuses étapes de microfabrication et plusieurs niveaux d'épitaxie.

## II.6 Applications

### II.6.1 Transistors supraconducteurs

L'électronique supraconductrice, qui connaît actuellement une activité importante dans le domaine de la recherche et du développement, est à base de jonctions Josephson. Celles-ci présentent cependant certains inconvénients - en particulier leur faible gain en amplification et la difficulté de réaliser des mémoires à haute densité - qui ont motivé très tôt le développement de recherches visant la réalisation de transistors supraconducteurs possédant les fonctionnalités de leurs homologues semiconducteurs. Ces transistors supraconducteurs peuvent être utilisés dans la commande des machines électriques.

#### II.6.1.1 Transistor à base supraconductrice

L'intrusion des supraconducteurs dans les composants de type transistor a principalement conduit jusqu'à présent à l'explosion combinatoire des structures possibles: dans un système à trois électrodes, chacune de ces dernières peut être reliée à une couche de semiconducteur, de métal ou de supraconducteur, ces couches pouvant elles-mêmes se trouver éventuellement séparées par un isolant, par un semiconducteur (entre 2 couches métalliques ou supraconductrices), ou encore par un métal (entre 2 supraconducteurs); il en résulte plusieurs centaines de configurations concevables.

La désignation (superconducting base transistor) recouvre en fait diverses configurations ayant en commun la substitution d'une base superconductrice à la traditionnelle base semiconductrice et la coexistence de semiconducteur(s) et de supraconducteur(s).

La forme la plus connue est le SUBSIT (SUPERconducting Base Semiconductor Isolated Transistor) où l'émetteur est également supraconducteur et séparé de la base par une couche isolante. Un tel système, étudié dernièrement dans le cadre de l'utilisation des céramiques supraconductrices à haute température critique, paraît constituer une variante améliorée du transistor classique (dans le sens d'une augmentation de la vitesse) sans en changer fondamentalement les caractéristiques.

#### II.6.1.2 Quiteron

Le quiteron (QUasi particle Injection Tunneling Effect), pour être le plus ancien transistor supraconducteur imaginé (il a d'abord été étudié chez IBM au début des années 80) n'en est pas pour autant le moins performant actuellement. La figure II.18 montre la structure d'un quiteron qui consiste en fait en 2 jonctions Josephson en série. Son fonctionnement repose principalement sur l'existence d'une électrode commune aux deux jonctions (supraconducteur [2]) où l'injection d'un courant  $I_i$  provoque une réduction de la largeur de la bande interdite.

Il en résulte un abaissement de la tension de seuil de la jonction dite acceptrice (entre les supraconducteurs [1] et [2]) et donc une diminution importante de la résistance apparente de cette jonction pour une valeur bien choisie du courant  $I_a$ .

Le temps de commutation du quiteron est de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes.

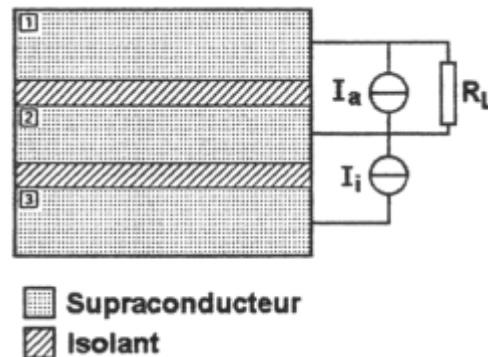


Figure II.18 - Schéma du Quiteron

### II.6.1.3 Transistor a tube de flux

Le mécanisme de commutation de ce type de transistor (souvent désigné par SFFT: (Superconducting Flux Flow Transistor) n'a pas d'équivalent classique: l'émetteur et le collecteur sont reliés par un simple étranglement géométrique. Quant à la base, elle n'a pas de connexion galvanique avec le reste du transistor, puisqu'il s'agit d'une ligne de courant destinée à produire un champ magnétique: celui-ci créera un tube de flux quelque part dans l'émetteur, lequel tube de flux ira bloquer l'étranglement séparant l'émetteur du collecteur. La destruction du tube de flux bloquant peut être produite par annihilation avec un tube créé en sens inverse. La figure II.19 montre une configuration possible pour un tel système. Les avantages de ce dispositif tiennent d'une part à sa configuration simple et d'autre part à un mécanisme de commutation conduisant à des gains élevés:



Figure II.19 - Transistor à tube de flux.

La résistance rencontrée par le courant qui circule entre l'émetteur et le collecteur devient très élevée (plusieurs ohms pour une structure dont les dimensions n'excèdent pas quelques microns) dans l'état bloqué, alors qu'elle est strictement nulle en l'absence de tube de flux bloquant le passage, permettant le passage de courants relativement élevés; le courant nécessaire pour créer un tube de flux est, quant à lui, très faible. Différentes céramiques supraconductrices à haute température critique (YBCO ou TCBCO) pourraient convenir à la fabrication de tels transistors.

### II.6.1.4 Les transistors à effet de champ

On distingue deux sortes de transistors à effet de champ supraconducteurs: les transistors à canal semi-conducteur et les transistors à canal supraconducteur. Dans les deux cas, les mesures ou le calcul indiquent que la tension drain-source de ces transistors est inférieure à la tension grille-source nécessaire pour provoquer l'effet de champs et par conséquent le gain en



tension est très inférieure à l'unité. Cependant, dans un dispositif électronique supraconducteur, ces composants peuvent jouer le rôle essentiel de sources de courant commandées par une tension. La limite intrinsèque en fréquence de ces composants est donnée théoriquement par le temps de condensation des paires de Cooper ( $t = h/D$  où  $D$  est le gap du supraconducteur) soit  $10^{-13}$ - $10^{-14}$  secondes, mais la fréquence de fonctionnement sera toutefois d'abord limitée par le temps de charge de la capacité de grille de ces transistors.

- Les transistors à canal semi-conducteur : Il s'agit d'un transistor à effet de champ dans lequel la métallisation de la source et du drain sont supraconducteurs et le canal est semi-conducteur. Si la longueur du canal est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence des paires dans le semi-conducteur, le canal peut devenir supraconducteur par effet de proximité et des paires de Cooper transitent de la source vers le drain. Le champ électrique pénétrant facilement dans un semi-conducteur, il est possible de contrôler la densité de porteurs de charge dans le canal et donc le courant qui traverse celui-ci en appliquant une tension sur la grille. Des transistors supraconducteurs à canal semi-conducteur ont été réalisés à partir de supraconducteurs à basse  $T_c$  [72] par une équipe d'IBM.

Avec des supraconducteurs à haute température critique un dispositif basé sur la pénétration d'un champ électrique dans un canal supraconducteur "faible" a été étudié au Japon dans le cadre du programme FED (1987-1997). Il s'agit d'un dispositif dans lequel les électrodes sont des oxydes supraconducteurs à haute température critique et le canal un oxyde non supraconducteur épitaxiable sur celles-ci (PBCO sur YBCO par exemple).

- Les transistors à canal supraconducteur : Ce dispositif se présente comme un transistor à effet de champ dans lequel la source, le drain et le canal sont supraconducteurs. Les supraconducteurs présentant généralement un caractère métallique, on ne devrait pas y observer d'effet dû à l'application d'un champ électrique puisque celui-ci est écranté sur une distance - la longueur de Debye - inférieure à 0.1 nm dans un métal ordinaire. Cet effet d'écrantage est effectivement observé sur les métaux comme le niobium, mais il en va différemment des oxydes supraconducteurs dont la densité de porteurs de charges peut être réduite d'un facteur 100 par rapport aux métaux classiques, sans que disparaisse la transition supraconductrice. Les premiers travaux importants dans ce domaine ont été effectués par J.Mannhart.[73].

La structure étudiée, semblable à celle d'un MOS inversé, était déposée sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  dopé Nb. Dans l'état supraconducteur, l'application d'une tension de grille négative provoquait l'augmentation de la température critique et l'application d'une tension de grille positive, une diminution de celle-ci.

De nombreux travaux ont été réalisés pour étudier l'effet de champ dans les films minces supraconducteurs avec une structure MOS directe. On peut citer les travaux de J.C.Villégier [74] dans lesquels le canal est constitué par un super réseau YBCO/PBCO et les travaux récents de E.H.Taheri [75] ainsi que ceux de R.Schneider et R.Ader [78] qui utilisent un film  $\text{SrTiO}_3$  comme isolant de grille. Si la température critique des dispositifs récents est plus élevée que celle du dispositif de Mannhart, le gain en tension de ces transistors reste toujours très inférieur à l'unité.

L'activité dans ce domaine s'oriente maintenant vers l'association de films supraconducteurs et ferroélectriques qui permettrait peut-être de s'affranchir de cette limitation.

Les transistors à effet de champ supraconducteurs soulèvent actuellement un grand intérêt à l'échelle internationale, d'un point de vue pratique, ces composants

- présentent une très faible dissipation thermique,
- présentent une impédance de sortie de l'ordre de grandeur de celle des lignes d'interconnexion supraconductrices,

- seraient utilisables comme source de courant à commutation rapide commandée de l'extérieur pour des circuits supraconducteurs.

### II.6.1.5 Les transistors à flux de Vortex Abrikosov

Le transistor à flux de vortex Abrikosov élémentaire est constitué d'un micropont parcouru par un courant de polarisation  $I_p$  et d'une ligne très voisine où circule un courant de contrôle  $I_{com}$ . Pour  $I_{com} = 0$  et une valeur de  $I_p$  supérieure à une valeur seuil, la composante perpendiculaire au plan du micropont du champ magnétique d'autopolarisation est suffisante pour provoquer la nucléation de vortex le long de l'un des bords du micropont et de vortex de polarité opposée (les "antivortex") le long de l'autre bord. On mesure alors une tension  $V$  correspondant au déplacement dissipatif des vortex et des antivortex vers l'intérieur du micropont où ils s'annihilent mutuellement. Le champ magnétique créé par  $I_{com}$  va modifier le processus de nucléation des vortex dans le micropont permettant ainsi de moduler la tension  $V$  (qui peut atteindre plusieurs dizaines de millivolts) et donc de réaliser un effet transistor. En général, les dispositifs comportent plusieurs ponts en parallèle dans le but d'améliorer le gain en courant.

Dès la fin des années 80, des études ont été lancées visant à la réalisation de ce type de transistors à partir de films minces d'oxyde YBCO et TBCCO. Le travail le plus marquant sur ce sujet a été effectué aux USA par J.S.Martens [76-79] lors de son travail de thèse à l'Université du Wisconsin puis à Sandia National Laboratories. Martens a construit divers dispositifs à partir de transistors à flux de vortex dont un amplificateur large bande de 7dB de gain dont la fréquence de coupure est de 50GHz et des portes logiques dont le temps de basculement est inférieur à 15ps. A la suite de ces travaux, différentes équipes ont cherché à fabriquer elles aussi des transistors à flux de vortex Abrikosov, mais les résultats ont été généralement décevants [80].

Le transistor à flux de vortex Abrikosov pourra jouer un rôle en électronique si certaines conditions sont réunies :

- le gain en courant du transistor doit être supérieur à l'unité. Ceci est possible avec un dispositif comprenant plus de deux ponts, dans lequel la séparation entre les différentes lignes est submicronique ou bien en superposant ligne de contrôle et microponts,
- la vitesse des vortex doit être suffisamment élevée pour permettre le fonctionnement à haute fréquence du transistor. En conséquence la température de fonctionnement du dispositif devra être proche de  $T_c$  (ce qui pourrait rendre le dispositif bruyant),
- les microponts inclus dans le transistor doivent pouvoir être mis en régime de flux flow par l'application d'un courant de polarisation modéré.

### II.6.1.6 Les transistors à flux de vortex Josephson

Dans sa version classique, le transistor à flux de vortex Josephson est constitué d'une jonction Josephson longue polarisée en courant dans laquelle sont générés des vortex.

Ceux-ci circulent dans la barrière le long de la jonction sous l'action du champ magnétique développé par une ligne de contrôle extérieure. On mesure alors une tension  $V$  développée à travers la jonction, qui est proportionnelle au champ magnétique produit par le courant  $I_{com}$  circulant dans la ligne de contrôle.

Les dispositifs réalisés à partir de supraconducteurs à basse température critique présentent une fréquence de fonctionnement élevée, mais une faible sensibilité au champ magnétique. Récemment, l'intérêt pour cette famille a connu un renouveau important avec le développement de structures multiponts asymétriques [81-84]. Ce type de dispositif est fabriqué en déposant et en usinant des microponts sur le joint de grain d'un bicristal de façon à y inclure des jonctions Josephson. La ligne de contrôle entoure presque entièrement les

microponts ce qui renforce le couplage magnétique. Les caractéristiques courant-tension sont des fonctions périodiques du courant de contrôle qui permettent un gain en courant important (un gain de 18A été mesuré). A la différence de ceux évoqués jusqu'ici, ces dispositifs présentent donc un gain très important.

Ces dispositifs sont cependant très prometteurs, notamment comme amplificateurs de détecteurs supraconducteurs, bolomètres ou magnétomètres en particulier.

- Détecteurs bolométriques : Les supraconducteurs configurés d'une manière appropriée pourront donc fonctionner comme des thermomètres très sensibles, c'est-à-dire en mode bolométrique [85]. Ce genre de dispositif (figure II.20) sert à mesurer la puissance d'un rayonnement incident, par l'élévation de température du récepteur.

Les supraconducteurs interviennent ici pour convertir la température  $T_2$  de la surface qui capte le rayonnement, en une tension électrique. Ce processus met en jeu l'une ou l'autre des nombreuses dépendances en température intervenant dans les propriétés électriques et magnétiques de ces matériaux. Dans certains cas, la conversion par les supraconducteurs aboutit à un courant plutôt qu'à une tension. Par ailleurs, il arrive que la capacité calorifique soit supraconductrice et convertisse directement la température de sa surface en une différence de potentiel électrique.

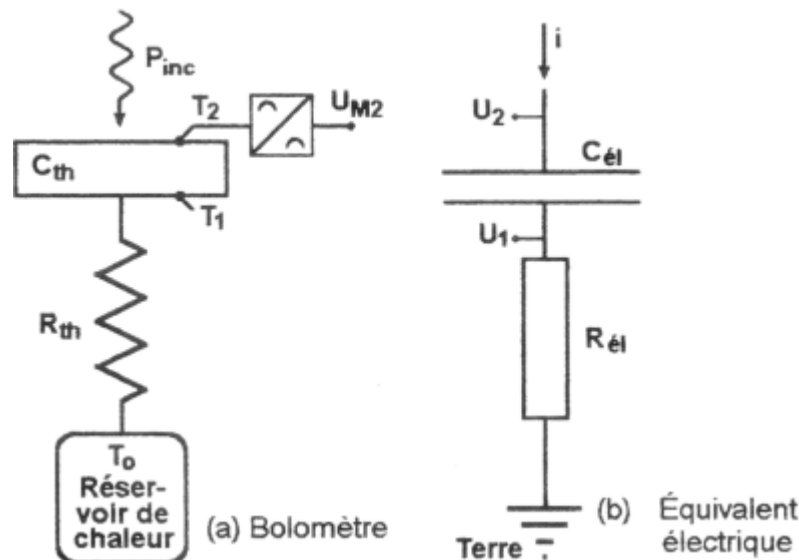


Figure II.20 - Schéma de principe du bolomètre et de son équivalent électrique.

### II.6.1.7 Les transistors à injection de porteurs de charges à spin polarisé

Ce transistor est une variante du transistor à injection de quasi-particules étudié avec des supraconducteurs à bas  $T_c$  [86-87] mais qui a aussi été réalisé avec des oxydes supraconducteurs [88]. Ces transistors comportent une ligne à l'état supraconducteur dans laquelle circule le courant de polarisation et une barrière isolante métallisée déposée au dessus de celle-ci. Des porteurs de charge sont injectés à travers la barrière dans la ligne supraconductrice. L'équilibre entre paires de Cooper et quasi particules dans celle-ci étant alors rompu, on attend une réduction importante du courant critique de la ligne. Le gain en courant défini comme le rapport de la variation de courant critique au courant d'injection a effectivement été mesuré supérieur à l'unité sur certains dispositifs [89]. Le transistor à injection de porteurs de charges à spin polarisé modifie le dispositif précédent par le dépôt sur la barrière d'un film ferromagnétique dont le rôle est d'orienter le spin des quasi-particules injectées [90]. L'injection de quasi-particules de même spin interdit leur appariement, du moins tant que les processus de diffusion dépolarisante n'ont pas rééquilibré les populations

de quasi-particules de spin différent. En conséquence, on attend et il semble - d'après une communication orale des chercheurs du Naval Research Lab à ASC96 - que l'on obtienne ainsi un gain extrêmement important. Ces dispositifs semblent intéressants, notamment parce qu'il est possible que la raréfaction des porteurs de charge ou des phénomènes d'accumulation de spin [91] induisent un fort champ électrique dans la ligne de polarisation et permettent ainsi, comme dans le cas des transistors semiconducteurs, d'obtenir un gain en puissance supérieur à l'unité. Cependant, certaines questions doivent être résolues pour qu'ils soient utilisables, en particulier :

- la séparation entre circuit d'entrée du signal et circuit de sortie,
- l'échauffement éventuel dû à la traversée de la barrière par le courant d'injection.

## II.6.2 Portes logiques à jonctions Josephson

La caractéristique courant - tension d'une jonction Josephson suggère la possibilité de définir deux états distincts: un état supraconducteur, pour lequel la tension est nulle en présence d'un courant, et un état résistif, pour lequel la tension est non nulle en présence d'un courant non nul. De plus le courant maximal  $I_{\max}$  qui peut traverser une jonction sans provoquer de chute de potentiel n'est pas toujours égal au courant critique  $I_c$  de la jonction, mais qu'il dépend du flux magnétique. Dès lors, on distinguera trois sortes de portes logiques: commandée par le courant, commandée par le champ magnétique et hybride (le courant et le champ concourent simultanément à la commutation).

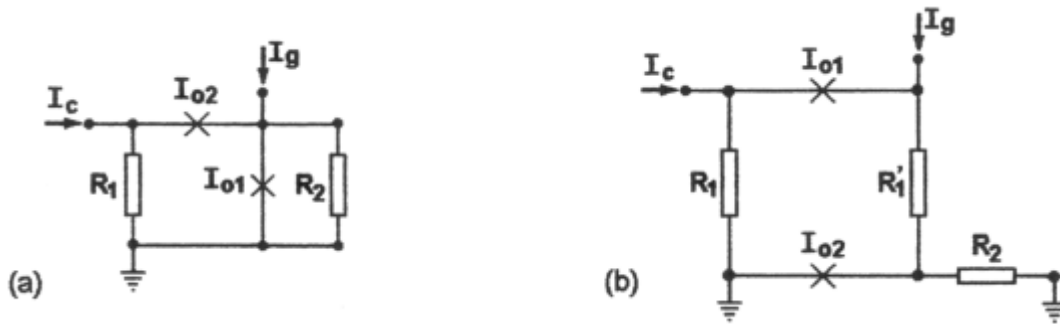
Les caractéristiques les plus importantes en matière des portes logiques sont:

- gain élevé (rapport entre le courant pouvant traverser la porte dans son état conducteur et le courant de commande nécessaire pour la faire commuter) ;
- taille faible (en vue de la miniaturisation);
- temps de commutation court ;
- faible consommation ;
- indépendance des courants circulant dans des jonctions interconnectées.

### II.6.2.1 Commandées par le courant

Le principal avantage de ce type de jonction est sa très faible taille, alors que son inconvénient est le faible gain: le courant utilisé pour la commutation est de l'ordre du courant critique de la jonction, du même ordre que celui acheminé à l'état conducteur, d'où un gain voisin de 1. La figure II.20 montre deux dispositifs réalisant des portes logiques commandées par le courant.

Pour la porte de la figure II.21 (a) par exemple, on a  $R_1 \ll R_2$ . Dans l'état supraconducteur, le courant  $I_g (< I_{o1})$  s'écoule vers la terre à travers la jonction 1, sans rencontrer de résistance. Lorsqu'un courant de commande  $I_c$  y est ajouté (à travers la jonction 2 également à l'état supraconducteur) de telle manière que  $I_c + I_g > I_{o1}$  la jonction 1 commute à l'état résistif et  $I_g$  bascule du côté de  $R_1$  à travers la jonction 2 qui devient à son tour résistive,  $I_{o2}$  étant choisi plus faible que  $I_{o1}$ . Dès lors, les 2 jonctions étant résistives,  $I_g$  circulera par  $R_2$  tandis que  $I_c$  passera par  $R_1$ .

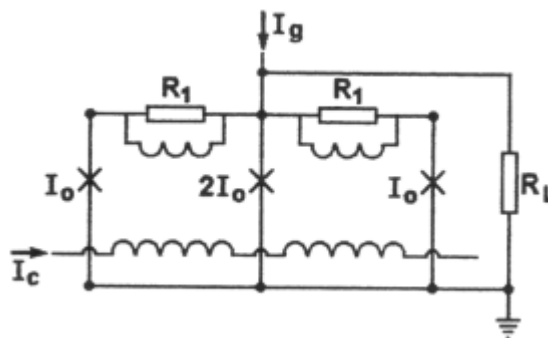


**Figure II.21** - Portes logiques commandées par le courant

Un grand nombre d'autres dispositifs ont été proposés. Des modèles de bascules bistables ont également été étudiés récemment.

### II.6.2.2 Commandées par le champ magnétique

Ce type de porte peut présenter un gain très élevé, car il s'agit en fait de SQUID à deux ou plus de deux jonctions. Le champ de commande va être produit par un élément inductif, ce qui conduit à une dimension plus grande de ce type de porte. La figure II.22 donne un exemple de configuration simple d'une telle porte dont l'analyse mathématique se révèle toutefois déjà assez ardue.



**Figure II.22** - Porte logique commandée par le champ magnétique

### II.6.2.3 A commande hybride

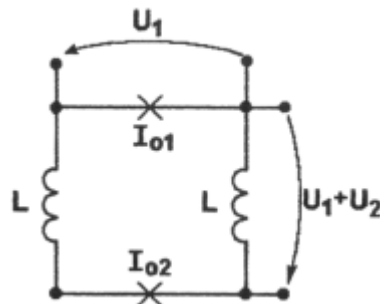
Les avantages et les inconvénients constatés dans les deux types de commande décrits ci-dessus ont conduit à imaginer et à réaliser des structures où l'injection d'un courant dans une jonction produit en même temps un flux dans une boucle comportant d'autres jonctions et fonctionnant donc comme un SQUID. Il constitue une des portes logiques les plus performantes, avec un temps de commutation d'environ 2.5 ps et une consommation de 4 microwatts soit un produit de  $10^{-17}$  Ws (les meilleures portes semiconductrices :  $10^{-13}$  Ws).

Des résultats encourageants ont également été obtenus au moyen de jonctions utilisant les céramiques supraconductrices à haute température critique.

### II.6.3 Circuits SFQ

Le circuit SFQ, appelé Single Flux Quantum, consiste en un doubleur de tension, et fondé sur l'effet Josephson alternatif et sur un verrouillage des jonctions les unes par rapport aux autres; la figure II.23 montre un schéma de principe d'un circuit SFQ. La tension constante  $U_1$  appliqué sur la jonction 1 produit par effet Josephson alternatif un courant de fréquence bien

déterminée, proportionnelle à  $U_1$ . Ce courant circulant dans la jonction 2 va créer à ses bornes une tension constante  $U_2$ , si bien qu'il est possible de prélever une tension  $U_1 + U_2$  entre deux points du circuit. Dans de tels circuits, l'information est transférée à très grande vitesse entre une jonction Josephson et une autre, pouvaient servir de composants dans des processeurs électroniques auto-cadencés entre 10 et 100 GHz.

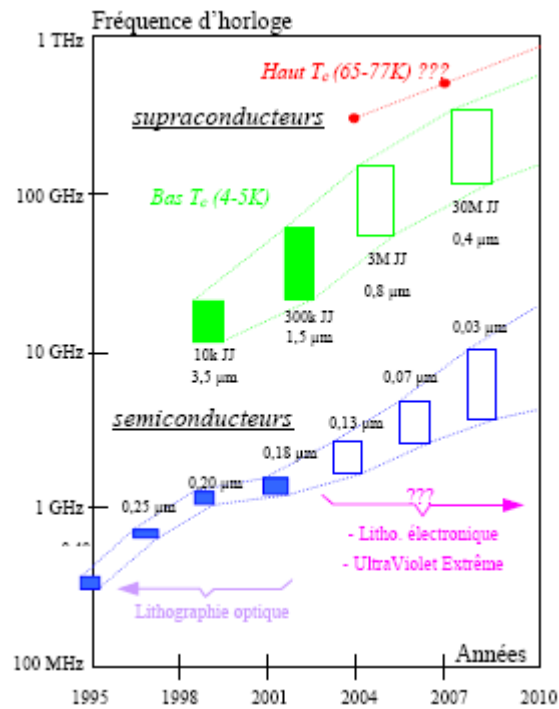


**Figure II.23** - Schéma de principe d'un circuit SFQ

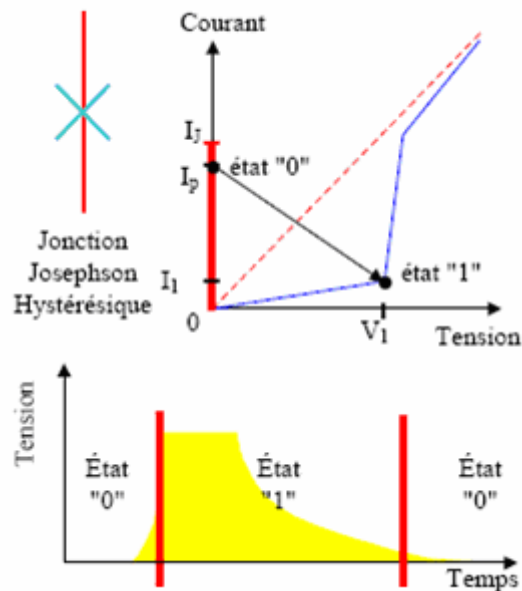
#### II.6.4 Circuits RSFQ (Rapid Single-Flux-Quantum)

L'électronique supraconductrice [92-93], dès les années 60, a été présentée comme une alternative possible aux semiconducteurs pour la réalisation de composants logiques. En effet, cette technologie présente des atouts indéniables pour la réalisation de composants ultra rapides : i) les lignes supraconductrices sont non dispersives ce qui permet de véhiculer des impulsions électriques ultra brèves (de l'ordre de la picoseconde) sans aucune déformation ; ii) les temps de commutation des jonctions supraconductrices (jonction Josephson) sont de l'ordre de la picoseconde ; iii) la puissance dissipée dans une cellule élémentaire est très faible.

Néanmoins l'électronique supraconductrice, fondée sur un principe nouveau - la logique RSFQ (Rapid Single-Flux Quantum) [94] - connaît depuis peu un regain d'intérêt du fait de ses performances exceptionnelles, très au-delà de celles des filières électroniques classiques (figure II.24), qui par ailleurs se rapprochent de leur vitesse limite. Ainsi, au terme de la prochaine décennie, ces circuits pourraient être amenés à remplacer avantageusement les circuits à base de semiconducteurs tels que le prévoit l'autoritaire prospective de la National Technology Roadmap for Semiconductors.



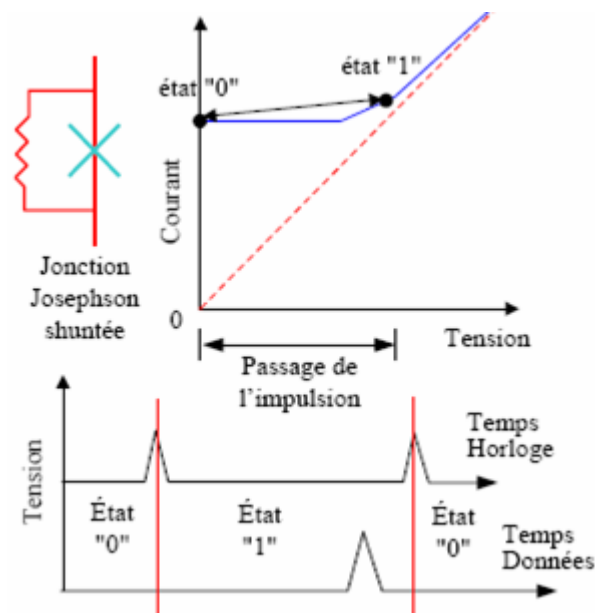
**Figure II.24** - Comparaison, en terme de fréquence de fonctionnement de système complexe (processeur), entre la filière semiconductrice et la filière supraconductrice. Au début des années 80, apparut une famille de composants logiques, dénommée logique à maintien - latching logic -, qui utilisait la commutation d'une jonction Josephson présentant un effet d'hystérésis (figure II.25).



**Figure II.25:** Principe de fonctionnement de la logique à maintien

Cette hystérésis, nécessaire pour le maintien des états logiques, nécessitait cependant la remise à zéro périodique (et pendant un certain temps) du courant de polarisation de la jonction, ce qui limitait intrinsèquement la fréquence d'horloge des composants aux alentours du GHz.

La logique Rapid Single Flux Quantum fit alors son apparition. Elle est fondée sur l'utilisation de jonctions Josephson shuntées, donc non hystérétiques, et met à profit, comme son nom l'indique, leurs comportements dynamique et quantique (figure II.26).

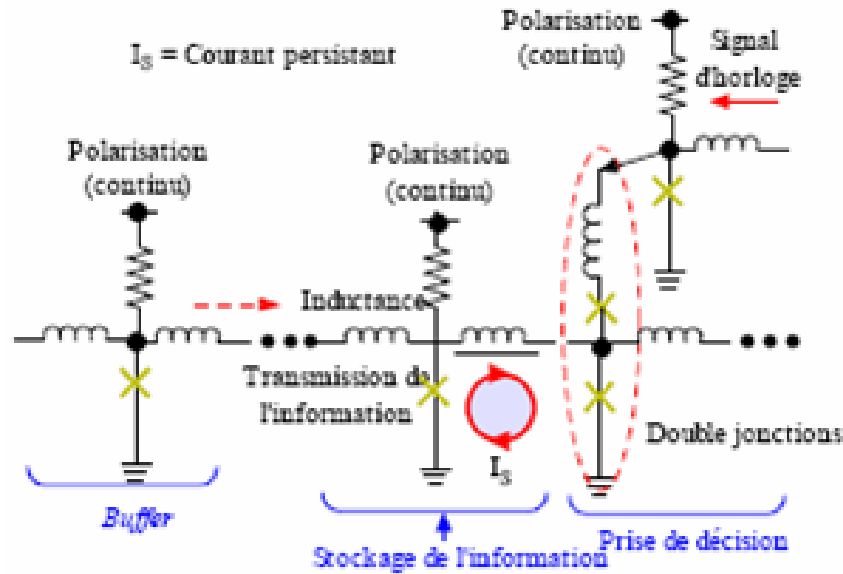


**Figure II.26:** Principe de fonctionnement de la logique RFSQ

Dans les composants RSFQ ce n'est pas un niveau statique de tension qui code l'information, mais la présence ou l'absence d'un quantum de flux magnétique (Fluxon)  $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15}$  Wb. La cellule élémentaire RFSQ est constituée d'une boucle supraconductrice fermée par une jonction et shuntée par une résistance. Chaque variation d'un quantum de flux dans la boucle (fluxon entrant ou sortant de la boucle) induit une impulsion de tension aux bornes de la jonction, dont la valeur de l'intégrale temporelle est égale à  $\Phi_0$  soit  $2,07 \text{ mV} \times \text{ps}$ . La durée et l'amplitude de cette impulsion dépendent de la géométrie de la jonction et du matériau qui la compose. Le traitement des données revient donc à manipuler des impulsions de tensions résultant du transfert de quantum de flux, avec comme avantage que l'énergie dissipée lors du transfert d'un quantum de flux est indépendante de l'amplitude de l'impulsion et, est égale à  $I_j \times \Phi_0$  : soit pour un courant critique Josephson de  $100 \mu\text{A}$ , une énergie de  $2 \times 10^{-19} \text{ J}$  ; ce qui est 5 ordre de grandeur plus faible que pour les semiconducteurs.

Tout circuit RSFQ est constitué de trois cellules élémentaires [93] (figure II.27). La première, composée d'une inductance et d'une jonction, joue le rôle de buffer, elle assure la transmission des impulsions picosecondes. La seconde cellule, constituée également d'une inductance et d'une jonction assure le stockage de l'information (impulsion), sous forme d'un courant de boucle persistant. La troisième constituée d'une inductance et de deux jonctions différentes, contrôlée par un signal d'horloge, réalise deux fonctions. Tout d'abord, elle joue le rôle de cellule tampon, qui empêche un signal arrivant sur la sortie de réagir sur l'entrée et de plus, assure la prise décision : transmettre ou non l'information (impulsion). Les inductances associées aux jonctions font partie intégrante de la fonction et servent soit à coupler les différentes cellules entre elles (cellule 1), soit à stocker l'énergie (cellule 2).





**Figure II.27:** Structure de base d'une porte RFSQ constituée de 3 cellules.

Un fonctionnement optimal est obtenu lorsque la relation  $L \times I_j = \Phi_0 / 2$  est vérifiée (pour  $I_j \approx 100 \mu\text{A}$ ,  $L \approx 10 \text{pH}$ ). Quant au signal d'horloge, il sert de référence aux impulsions de tensions pour définir les états logiques 0 et 1. Par convention, l'état logique 1 est défini par la présence d'une impulsion durant la période du signal d'horloge et, l'état 0 par l'absence d'une impulsion durant cette même période. Les performances des composants RSFQ sont intrinsèquement supérieures à celles des composants semiconducteurs, aussi bien sur les aspects rapidité et énergie dissipée pour une même densité d'intégration.

Enfin, la technologie YBCO, qui est loin d'être maîtrisée, mais qui présente l'avantage de pouvoir réaliser des jonctions non hystérétiques avec des temps de réponse de 0,1 ps et de ne nécessiter qu'un refroidissement vers 40-50 K. Cette température élevée de fonctionnement engendre cependant un bruit thermique excédentaire qui doit être obligatoirement compensé par un courant de polarisation dix fois plus élevé (car  $T_{\text{YBCO}} = 10 \times T_{\text{Nb}}$ ) qui a pour conséquence de mettre en oeuvre des inductances dix fois plus petite, à la limite des possibilités technologiques actuelle.

De nombreuses fonctions électroniques ont déjà été réalisées : des boucles à verrouillage de phase, des convertisseurs N/A et A/N, des mémoires, des autocorrélateurs, des filtres, des processeurs.

## Conclusion

L'électronique supraconductrice, à l'exemple de la logique RSFQ, connaît aujourd'hui un regain d'intérêt du fait de ses performances exceptionnelles, très au delà de celles des filières électroniques classiques. Cette technologie, basée sur l'utilisation de jonctions Josephson shuntées de dimensions submicrométriques, offre comme principal avantage d'être ultra-rapide tout en présentant une consommation ultra-réduite. De nombreuses fonctions électroniques ont déjà été réalisées et pourraient être amenées, au terme de la prochaine décennie, à remplacer avantageusement les circuits à base de semiconducteurs.

Il a été montré l'intérêt des diverses jonctions et leurs applications. De plus, la fabrication des jonctions Josephson nécessite la connaissance de différentes méthodes d'élaboration et de caractérisation des supraconducteurs à haute température critique.



## Introduction

Depuis la découverte des oxydes supraconducteurs à haute température critique, de nombreux travaux ont été consacrés à l'étude des couches minces en vue d'applications à l'électronique (SQUIDs, transistors, détecteurs...). Ces applications nécessitent souvent la réalisation d'empilements de type S-I-S et l'élaboration sous forme de couches minces, compatibles avec les technologies de gravure conventionnelle [95-97].

L'élaboration de matériaux supraconducteurs sous la forme de films minces présente un intérêt fondamental du point de vue structural et technologique dans la perspective de réaliser à terme des jonctions Josephson très performantes. Cette étape est importante et présente un passage obligé pour la mise en œuvre d'un composé. Les caractéristiques de la poudre peuvent conditionner les propriétés du produit final. Le choix des matériaux à synthétiser doit être basé sur divers facteurs. L'étude et la compréhension complète du caractère et du comportement du matériau est nécessaire. Les composés synthétisés ont été analysés par diverses techniques permettant de déterminer les propriétés des couches et de caractériser le degré de perfection des interfaces rugosité, périodicité, homogénéité en épaisseur et en composition, uniformité.

Dans ce chapitre, sont abordés les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées pour l'étude des propriétés physiques des composés synthétisés (poudres et couches minces). Les techniques utilisées pour le dépôt de nos couches (CVD et ablation laser) seront détaillées, ainsi que le concept de la microscopie acoustique et la modélisation de la signature  $V(Z)$ .

### III.1 Techniques d'élaboration

La fabrication de composants à partir des composés d'oxydes supraconducteurs à haute température critique requiert la maîtrise de plusieurs étapes technologiques, dont le dépôt de films de haute qualité sur de grandes surfaces, le procédé de gravure, les contacts électriques, l'encapsulation. Des progrès significatifs ont été obtenus dans ce domaine, principalement avec le composé YBCO [98,99], mais de nombreuses difficultés demeurent pour chacune de ces étapes.

Parmi les différentes techniques de préparation, on distingue l'évaporation thermique ou sous faisceau d'ions [100], la pulvérisation [101,102], l'épitaxie par jet moléculaire [103]), l'ablation laser de cibles. Cette dernière apparaît comme l'une des plus prometteuses en raison de sa relative simplicité de la mise en œuvre.

#### III.1.1 Processus d'élaboration des céramiques

La méthode de préparation a une influence considérable sur les propriétés du matériau final. C'est une étape importante et parfois un passage obligé pour la mise en œuvre. Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une structure complexe de grains et de joints de grains [104]. Les diverses propriétés des céramiques tiennent autant de la nature intrinsèque du ou des matériaux qui les composent que des techniques de mise en forme employées. La fabrication des céramiques fait intervenir de nombreuses étapes dont l'élaboration de la poudre et le procédé de frittage qui sont des étapes cruciales. En effet, les caractéristiques de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage. Il existe deux méthodes pour parvenir à la synthèse des matières premières qui précède la première étape de fabrication de la céramique [105].

La première est une préparation par voie chimique. La préparation par voies chimiques sous pression atmosphérique normale regroupe un ensemble de techniques de synthèse dont l'idée consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les

cations désirés, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées. Par exemple, le titanate de baryum, matériau particulièrement important dans l'industrie des composants électroniques céramiques, peut être synthétisé par de telles techniques. Dans la majorité des cas, ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, homogénéité, frittabilité...) sont nettement supérieures à celles obtenues par chamottage [105].

La synthèse hydrothermale diffère des autres voies « chimiques » d'élaboration d'oxydes métalliques par les conditions de température et de pression mises en oeuvre. Cette élaboration se fait par dissolution des précurseurs suivie d'une précipitation. L'influence des facteurs pression et température est de favoriser la cristallinité des particules solides [105].

La seconde est une préparation par voie solide (à l'air libre soit sous atmosphère contrôlée) pour laquelle on utilise des matières premières de base pulvérulentes (oxydes, carbonates, nitrates). Celles-ci sont ensuite mélangées et broyées avant de subir l'opération de chamottage ou calcination. Cette dernière consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée.

Les poudres ont des propriétés très différentes des particules massives du même matériau. Ces différences sont dues à l'effet de surface (les atomes de surface n'ont pas la même coordinence) et au fait qu'il y a peu d'atomes ( $10^3$  à  $10^5$ ). On doit distinguer deux types de poudres : les poudres ultrafines (entre 1 et 100 nanomètres) et les poudres fines (inférieur à 1 micron). L'élaboration par voie solide est un procédé facile à mettre en oeuvre. C'est la méthode la plus directe pour la préparation des solutions solides de YBCO/PBCO.

Le procédé d'élaboration des céramiques par synthèse par voie solide peut être décrit par l'organigramme général de fabrication d'une céramique qui comporte plusieurs étapes (figure III.1).

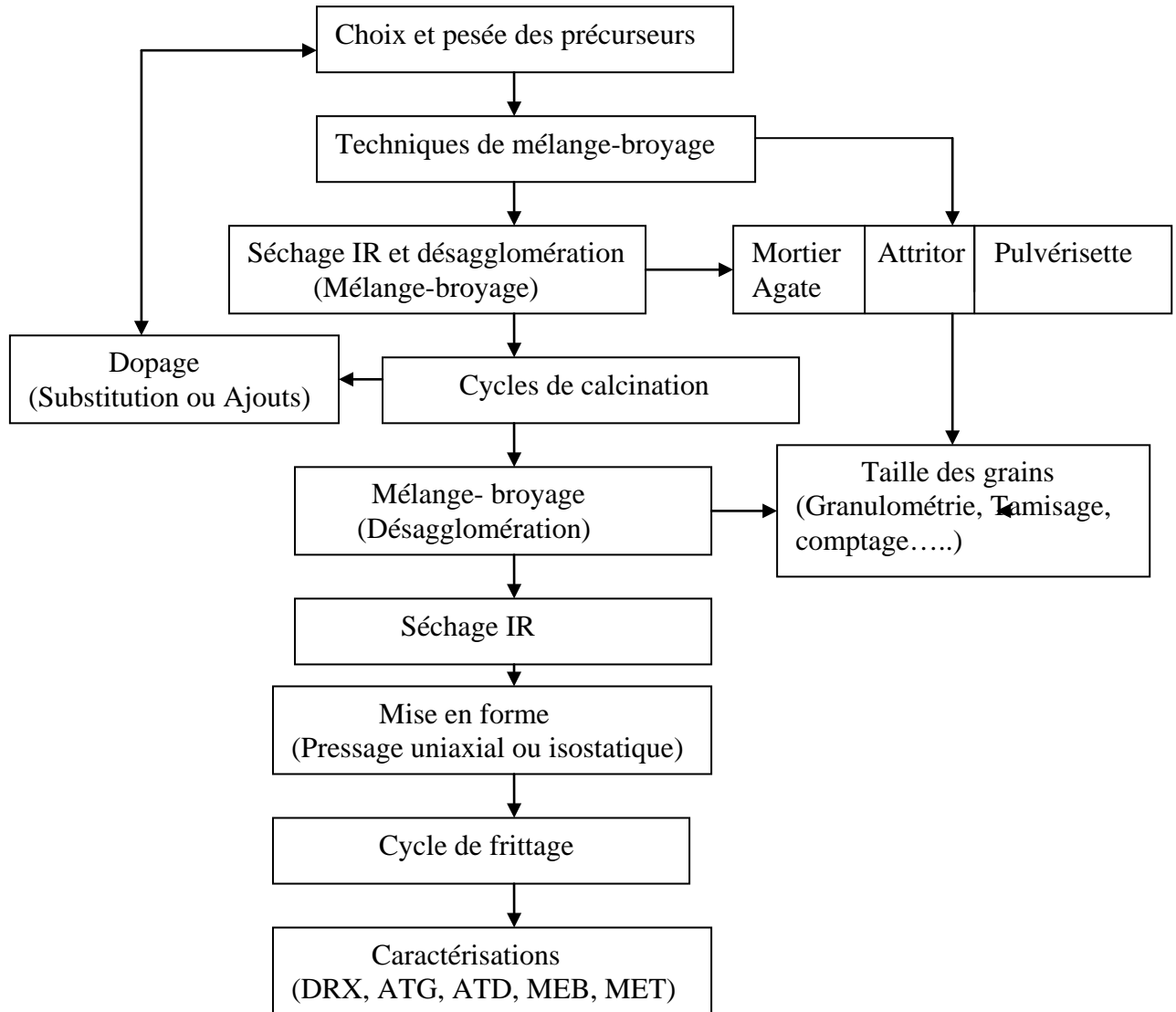
1. Choix des caractéristiques des poudres : Cette opération comprend la spécification des caractéristiques des précurseurs. Les poudres utilisées doivent être choisies pour leur faible granulométrie, leur pureté chimique car leurs caractéristiques peuvent conditionner les propriétés du produit fini.. Les poudres utilisées pour une même étude proviennent toutes d'un même lot, afin d'assurer la constance de la pureté chimique, la répartition granulométrique, la forme des grains et du taux d'agglomération.

2. Choix de la composition : les compositions respectives de YBCO et PBCO sont calculées à partir des proportions stoechiométriques appropriées de 1, 2 et 3 d'Yttrium et/ou Praséodyme, de Baryum et de Cuivre, respectivement.

3. Pesée - Dosage : La première opération consiste à peser avec une grande précision les produits de base de manière à ce que le bon rapport molaire (123) soit atteint. La pesée est effectuée par une balance (Ohaus Analytical Plus, précision  $10^{-4}$ ).

4. Mélange - Broyage : Il a pour but de mélanger les divers composants et d'affiner leur taille et de resserrer la courbe de répartition granulométrique. En effet, le broyage permet d'affiner la gaussienne de la répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne de l'ordre du micron ou du nanomètre. Le mélange - broyage peut s'effectuer en milieu humide ou sec pouvant conduire à des poudres fines ou ultrafines. Le mélange résultant est de couleur gris sombre pour le mélange YBCO ou PBCO.

Le mélange – broyage a été effectué dans notre cas avec un mortier en agate et avec la pulvérisette, Fristch 6 (Bol d'agate, avec poudre et billes, animé d'un mouvement planétaire avec une vitesse constante 220 tr/mn).



**Figure III.1** – Organigramme détaillé de la fabrication d'une céramique

5. Le séchage : Son but est d'éliminer l'humidité qui peut apparaître lors du broyage. Comme on opère en milieu humide, l'opération de mélange-broyage est suivie d'une phase de séchage destinée à éliminer le liquide sous épiradiateur infrarouge. Les matériaux pulvérulents subissent parfois un cycle thermique dans un four à moufle (Thermolyne 6000 à programmeur, 1200°C).

6. Calcination (ou chamottage) : elle a pour but de transformer un mélange de poudres d'oxydes et de carbonates et/ou de nitrates en un produit dont on veut maîtriser la nature chimique et cristalline. L'opération consiste à faire subir au matériau de départ un traitement thermique au cours duquel il va réagir et former la phase cristalline recherchée ou tout au moins former un mélange de phases différent du mélange initial grâce au phénomène de diffusion en phase solide. La calcination joue un double rôle : elle sert tout d'abord à décomposer les produits de départ et à libérer les gaz, d'un autre côté elle aide à produire une réaction entre les différents constituants, ce qui revient pratiquement à effectuer un mélange à l'échelle atomique et obtenir ainsi une meilleure homogénéité du produit fini.

Les traitements thermiques des échantillons ont été effectués à l'aide de deux fours : un four tubulaire (Vecstar modèle VCTFS, 1200°C, programmateur Eurotherme) et un four à moufle (Thermolyne, 1200°C). Un étalonnage a été effectué afin de maîtriser les températures appliquées.

7. **Compaction et mise en forme des échantillons** : C'est une étape qui permet de mettre en contact les particules en poudre, de diminuer la porosité et de donner un aspect mécanique au produit avant la synthèse. La mise en forme des poudres représente une étape particulièrement délicate car les défauts apparaissent à ce moment-là et ne pourront plus être éliminés entièrement lors de la synthèse. C'est un procédé qui transforme le matériau (ou mélange) calciné (ou cru) en un produit ayant la taille, la forme et la densité voulues. Les poudres séchées sont introduites (avec ou sans liants organiques, généralement du Rhidiviol) dans une matrice en bronze inoxydable pour éviter les contaminations. Le pressage est ensuite réalisé à froid, directement sur l'échantillon avec une presse uniaxiale (International Crystal Laboratories 12 tonnes). Les pastilles sont obtenues à l'aide d'un kit de pastillage (matrice cylindrique, 13 mm de diamètre) qui consiste en un tube cylindrique et de deux disques métalliques KBr dont l'une des faces est polie comme un miroir pour une mise en contact direct avec la poudre.

8. **Broyage intermédiaire** : Une nouvelle phase de mélange et de broyage intermédiaire a été effectuée après la calcination. Les grains formés à haute température se présentent sous forme d'agrégats de tailles élevées et de morphologies différentes qui doivent subir un second broyage. La diminution de la taille des particules d'une échelle micrométrique à une échelle nanométrique permet d'abaisser les températures de calcination pour former la phase 123 [106]. Un effet identique est noté lorsque la pression partielle d'oxygène est abaissée.

9. **Frittage** : C'est la dernière étape qui consiste à densifier le matériau en lui faisant subir des traitements thermiques. Le frittage est l'ensemble des phénomènes, thermiquement activés, transformant un empilement plus ou moins compact de particules en un matériau consolidé pourvu des propriétés souhaitées. [107]. Il y a plusieurs techniques de frittage. Pour avoir une faible porosité, on a recours au frittage sous charge : c'est une combinaison pressage-chauffage au cours de laquelle on fait subir simultanément à un moule en graphite une température nécessaire et une forte pression pour le frittage [108, 109]. Cependant, le frittage réactif exploite les réactions chimiques au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée.

10. **Caractérisations** : Pour évaluer ses performances, la céramique subira des contrôles dimensionnels et microstructuraux (taille de grains, structure des joints de grains, porosité) ainsi qu'une détection de défauts éventuels (hétérogénéités, microfissures, impuretés...) [108].

### **III.1.2 Techniques de dépôts**

Après la préparation de la poudre, on s'est intéressé au dépôt de couches minces en vue de fabriquer la jonction Josephson. On explique les principes de base des deux techniques utilisées (CVD et ablation laser), puis on introduit, à titre facultatif, les autres techniques généralement exploitées pour déposer des couches minces.

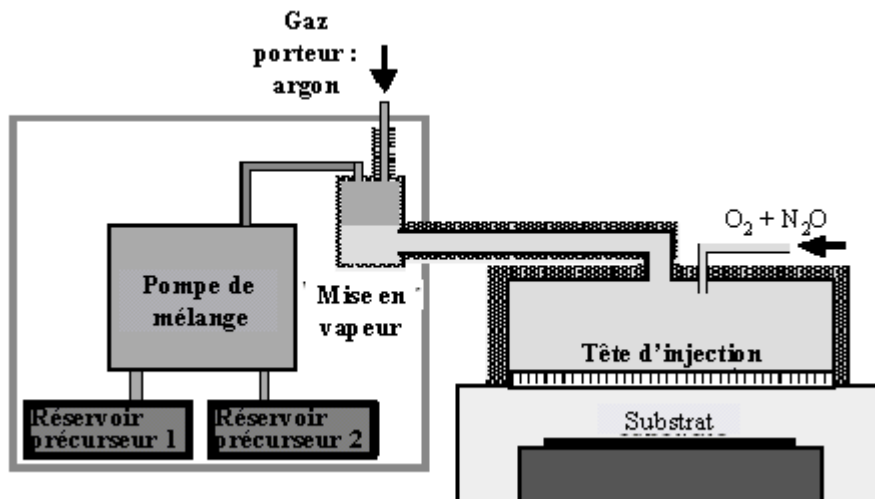
#### **III.1.2.1 Dépôts par CVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition)**

Le principe général du dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (Chemical Vapor Deposition) est de recouvrir un substrat par un revêtement solide que l'on fait croître à partir

de réactifs gazeux. Le processus de dépôt est initié par des réactions chimiques, qui peuvent être activées de différentes manières :

- thermiquement (chauffage par effet joule, induction, rayonnement, ... – CVD-CVIF),
- par impact électronique (plasma, PACVD),
- par des photons (lasers, lampes à mercure,...).

Le dépôt chimique en phase vapeur permet de produire des films minces dont les propriétés sont contrôlables et reproductibles. Les techniques de dépôt CVD impliquent la formation d'un film sur un substrat à partir de réactions chimiques entre précurseurs mis sous leur forme gazeuse au moyen d'une énergie d'activation. Un schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure III.2.



**Figure III.2** - Dispositif expérimental de dépôt par CVD.

C'est un procédé très utilisé dans l'industrie pour préparer des matériaux très divers, sous forme de couches minces : éléments non métalliques (C, Si, B...), métaux purs (Cu, Hf, W, Zr, Ti, Th...), matériaux composés (siliciures, oxydes, borures, nitrures, carbures,...), et matériaux composites (multicouche, dispersoïde, couche à gradient de concentration) sur des substrats de différentes natures.

L'opération de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) activée thermiquement comporte schématiquement sept étapes :

1. Transfert de matière dans la phase gazeuse, de l'entrée du réacteur jusqu'à la surface du dépôt. Apport par convection des espèces gazeuses jusqu'au voisinage du substrat.
2. Réactions en phase gazeuse (pendant le transfert).
3. Adsorption (dissociative ou non) du gaz précurseur sur la surface du solide.
4. Diffusion des molécules adsorbées en surface jusqu'aux sites de croissance.
5. Nucléation-croissance : réactions chimiques éventuelles en surface et incorporation des atomes du dépôt.
6. Désorption des produits de réaction.
7. a) Transfert de matière des produits de réaction depuis la zone de dépôt jusqu'à la sortie du réacteur ;  
b) Diffusion éventuelle d'atomes du dépôt vers le substrat (et vice versa).

Plusieurs types de techniques CVD sont distingués selon que le substrat est chauffé à très haute température (High Temperature Chemical Vapor Deposition), à basse température comme la température ambiante (Low Temperature Chemical Vapor Deposition), selon l'utilisation d'un plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) ou selon l'utilisation de précurseurs organométalliques : on parle alors de MOCVD [110].

Le principe de la méthode est assez simple : les précurseurs organométalliques sont vaporisés puis transportés par un gaz (azote, argon ou hydrogène par exemple) dans la chambre de réaction, où sont réalisées la décomposition des précurseurs et la recombinaison des atomes pour former le dépôt sur le substrat.

Dans les systèmes conventionnels de dépôts par MOCVD, des sources gazeuses sont utilisées pour conserver les précurseurs volatils. Elles sont chauffées et la vapeur obtenue est transportée par un gaz. Ceci implique que les systèmes de stockage et de transport de la vapeur doivent être maintenus à une température suffisamment élevée pour éviter sa condensation. Une nouvelle approche consiste à garder à l'état de vapeur uniquement la quantité de précurseurs nécessaire à la réaction, au lieu de les conserver dans leur totalité sous forme de gaz : c'est la technique de " flash évaporation " [111].

Pour obtenir des films reproductibles, la température et la pression doivent être ajustées de manière extrêmement précise. La pression doit rester stable pendant toute la durée du dépôt; la température du substrat, du réacteur et de tous les systèmes de transport également.

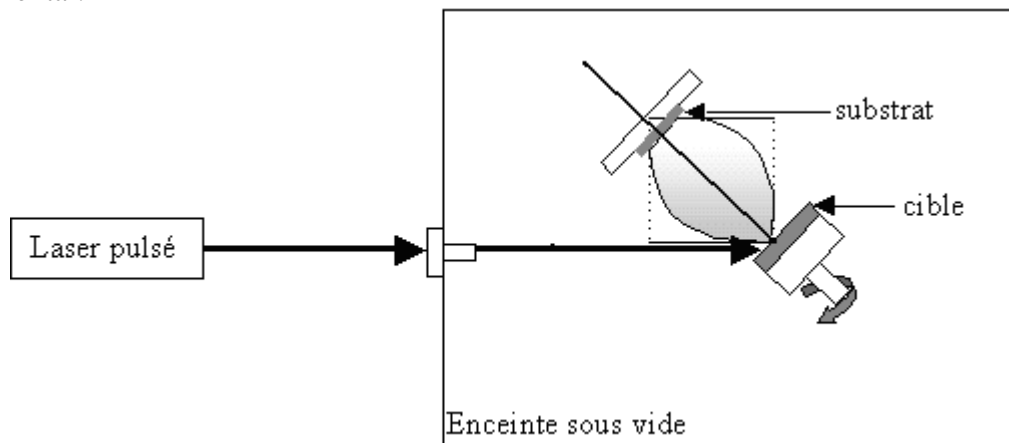
Ce contrôle minutieux des paramètres de dépôt ainsi que des concentrations des précurseurs pour obtenir des films ayant la stoechiométrie recherchée rendent cette méthode assez complexe. A ces difficultés matérielles, s'ajoute le choix des précurseurs qui doivent être stables en température et suffisamment volatils pour être évaporés. Enfin, des flux importants de gaz extrêmement toxiques et potentiellement explosifs sont générés pendant le dépôt. Il est donc indispensable d'adjoindre à ce dispositif un système d'élimination des gaz toxiques qui garantit qu'ils sont bien en dessous du seuil minimal de toxicité lorsqu'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Cette méthode reste cependant un excellent moyen d'obtenir des films de bonne qualité en termes de morphologie et de propriétés électriques [111, 112].

Les applications de ce procédé sont nombreuses. Elles concernent principalement la microélectronique (isolants, semi-conducteurs, couches conductrices entrant dans la fabrication des transistors et des circuits intégrés, supraconducteurs, matériaux magnétiques, nanotubes de carbone, .....).

### III.1.2.2 Dépôts par ablation Laser (Pulsed Laser Deposition)

L'ablation laser est une technique de dépôt des oxydes complexes sous forme de couches minces. Elle permet d'obtenir des films de meilleure qualité que ceux obtenus avec d'autres méthodes de dépôt comme l'évaporation ou la pulvérisation cathodique.

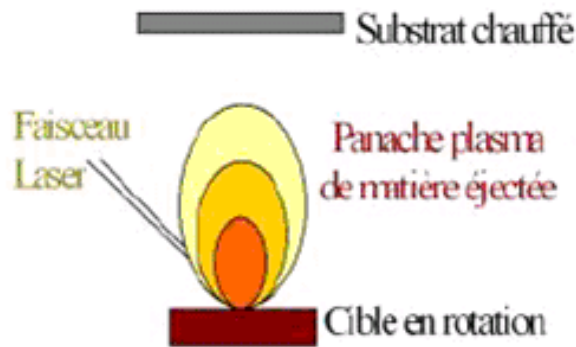
Cette technique de dépôt est majoritairement utilisée dans le cas de la réalisation de films de matériaux magnétiques, supraconducteurs,.... La figure III.3 montre le schéma du dispositif expérimental.



**Figure III.3** - Dispositif expérimental d'ablation laser.



Le principe de l'ablation laser est de focaliser un faisceau laser pulsé sur une cible massive du matériau à déposer ceci provoque une éjection brutale de matière suivant la normale au matériau irradié. Ce phénomène a lieu seulement dans certaines conditions dépendant du faisceau laser (longueur d'onde, fluence, durée de l'irradiation) et du matériau (état de surface, propriétés optiques, électriques, structurales...) et conduit à la formation d'un panache plasma au-dessus de la surface de la cible. Lorsque sa densité de puissance est suffisamment élevée, une certaine quantité de matière va s'évaporer pour donner un nuage de matière (plasma) qui vient se déposer sur un substrat chauffé placé en vis-à-vis (Figure III.4). La vaporisation, qui a lieu sans passage par la phase liquide, permet le transfert congruent des espèces chimiques.



**Figure III.4 - Schéma de la technique par ablation laser**

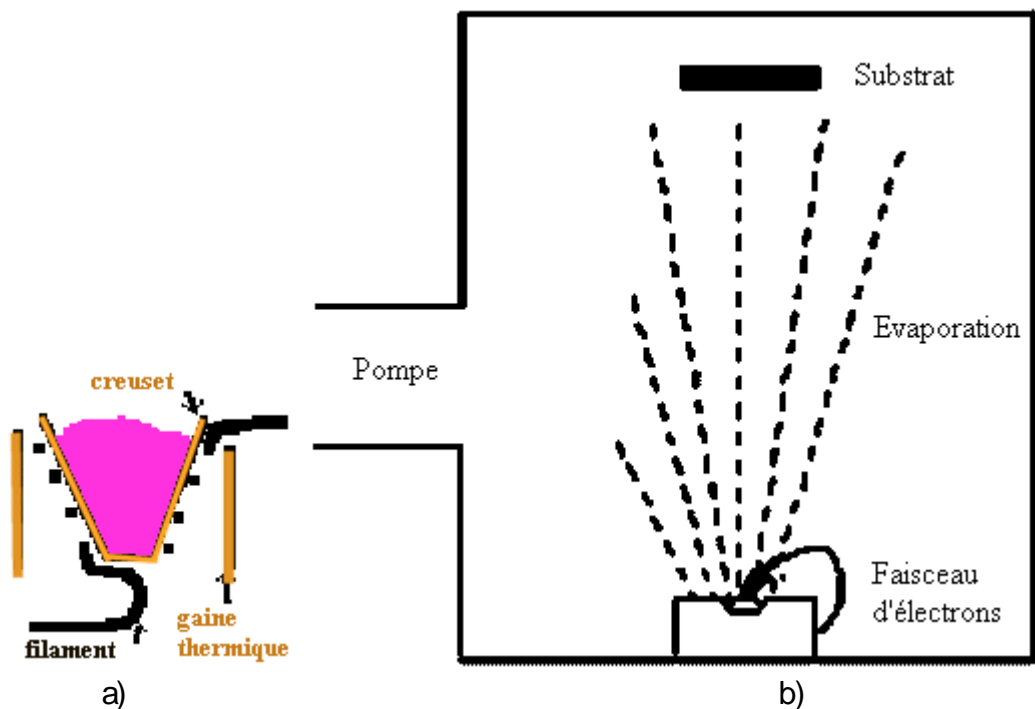
L'ablation laser présente un certain nombre d'avantages dont sa simplicité de mise en oeuvre, un transfert stoechiométrique des éléments métalliques de la cible vers le substrat même dans le cas de matériaux complexes (tels que les oxydes par exemple), la possibilité d'utiliser des pressions élevées d'oxygène, la possibilité de réaliser des structures multicouches de matériaux différents en utilisant un carrousel de plusieurs cibles et, enfin, une très bonne adhérence et une bonne cristallisation des dépôts in-situ favorisées par la grande vitesse d'éjection des espèces et une grande mobilité de celles-ci à la surface du substrat. La qualité des couches minces obtenues par ablation laser reste inégalée du fait de la conservation de la stoechiométrie de la cible, de l'importance de l'énergie des particules lors du dépôt et de la cristallisation in situ des oxydes. L'ablation laser permet la croissance de films de YBCO épitaxiés sur différents monocristaux comme le MgO, le SrTiO<sub>3</sub> et le LaAlO<sub>3</sub>. La maîtrise de la croissance d'hétérostructures supraconducteur/isolant constitue une étape déterminante pour étudier les mécanismes de la supraconductivité haute température et réaliser des composants supraconducteurs pour l'électronique [113-114].

### III.1.2.3 Dépôts par évaporation

La technique la plus courante consiste à évaporer le matériau à déposer en le portant à une température suffisante. Dès que la température de liquéfaction est dépassée, il se trouve que la pression de vapeur du matériau est sensiblement supérieure à celle résiduelle dans l'enceinte. Alors des atomes du matériau s'échappent et se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'ils rencontrent un obstacle. Cette rencontre peut être le fait soit d'une surface solide (substrat, paroi de l'enceinte) soit d'un atome ou d'une molécule se déplaçant dans l'espace. Dans le cas de rencontre d'une surface, il y aura séjour de l'atome sur la surface avec échange d'énergie et si la surface est sensiblement plus froide que l'atome il y a condensation définitive. La rencontre d'une molécule résiduelle se traduit généralement par une déviation de l'atome d'évaporant. Ainsi, il est indispensable que la pression dans l'enceinte soit suffisamment faible pour que la probabilité de rencontre d'un atome résiduel soit quasi nulle.

Cela est réalisé dans les systèmes courants dès que la pression est de l'ordre de  $10^{-6}$  Torr car alors le libre parcours moyen d'un atome dans l'enceinte est statistiquement supérieur aux dimensions de celle-ci. La procédure de chauffage du matériau à évaporer peut être réalisée de plusieurs façons choisies en général en fonction de la qualité du résultat attendu.

- L'évaporation thermique : ce processus, particulièrement adapté à de larges substrats d'accueil, permet une croissance lente de la couche et, de ce fait, favorise un bon état de surface. Le matériau cible, placé sous vide dans un creuset, est sublimé à l'aide d'un système de chauffage par faisceau d'électrons (Figure III.5a). Un creuset (figure III.5b), chauffé par effet joule est fréquemment employé pour les matériaux s'évaporant à relativement basse température (en dessous du point de fusion du creuset qui est souvent en alumine frittée, parfois en graphite ou en oxyde de beryllium).



**Figure III.5** a) Dispositif expérimental de dépôt par évaporation thermique  
b) Creuset d'évaporation thermique

- Evaporation réactive : Cette technique met le plus souvent en oeuvre des canons à électrons comme sources d'évaporation. Les sources sont généralement les métaux sous forme élémentaire. Le dépôt peut être effectué d'une manière globale (Evaporation simultanée de tous les éléments) ou séquentielle (Evaporation successive de chacun des constituants). Ce dernier mode de fonctionnement est celui qui est maintenant le plus utilisé, généralement poussé à l'extrême, le processus est alors ajusté de façon à déposer l'oxyde supraconducteur par couche atomique successive.

Les vitesses de croissance sont le plus souvent élevées ( $>0.1$  nm/s). Le principal interdit de cette technique est de pouvoir évaporer tous les métaux y compris les plus réfractaires, les principaux inconvénients résident dans la difficulté à ajuster la stoechiométrie du film et la concentration en oxygène [115-119].

Une seconde technique consiste à user d'un canon à électrons à déflexion électromagnétique (figure III.6) permettant en théorie l'évaporation de tout matériau (même très réfractaire) sans risque de pollution par le support. Notons que le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est focalisé ponctuellement sur le sommet de l'échantillon à évaporer. On condense

ainsi jusqu'à 2kW de puissance sur un volume inférieur au  $\text{mm}^3$ . Le matériau repose en pratique sur une nacelle de cuivre refroidie par une circulation d'eau afin d'éviter qu'elle ne s'évapore également. En jouant sur la tension d'accélération des électrons et sur le champ magnétique, il est aisé de déplacer le point d'impact du faisceau d'électrons. On dispose alors de la possibilité de déposer plusieurs matériaux différents placés dans des emplacements séparés sur la nacelle.

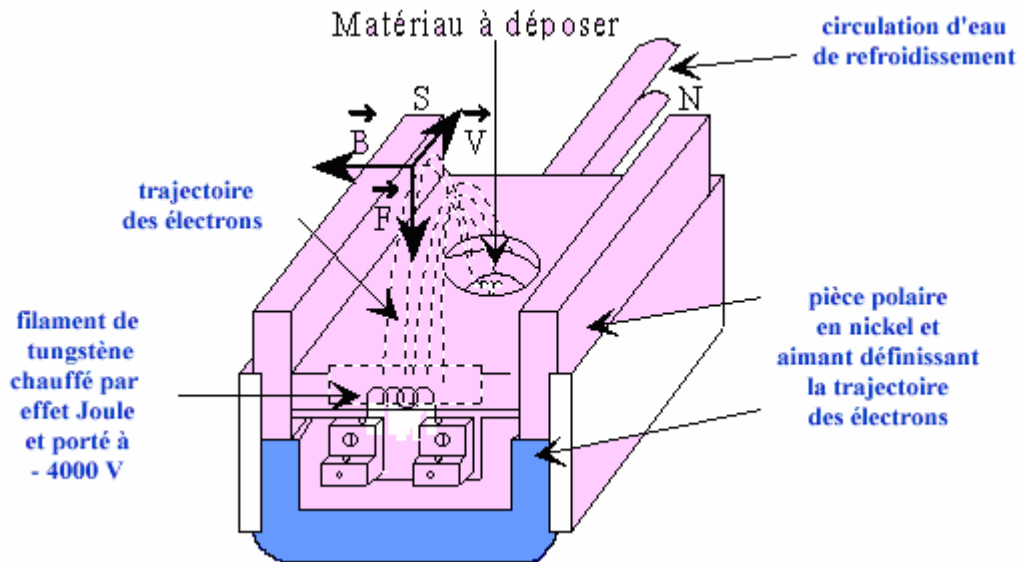


Figure III.6 - Principe du canon à électrons

#### III.1.2.4 Dépôts par pulvérisation cathodique

Ce procédé tend à se substituer progressivement à l'évaporation dès lors que l'on souhaite des dépôts de grande surface. Deux types de technique ont été mises en oeuvre : la pulvérisation par faisceau d'ions [120, 121] et la pulvérisation cathodique réactive [124-126]. Dans le premier cas le matériau cible, qui présente généralement la même stoechiométrie que le dépôt à réaliser est soumis à un bombardement d'ions énergétiques produits par une source auxiliaire qui lui arrachent un ou un ensemble d'atomes qui se redéposent sur le substrat chauffé placé dans le jet d'érosion. Dans le second cas les ions servant à la pulvérisation ne sont plus générés par une source auxiliaire mais par un plasma induit par une décharge électrique créée entre la cible et le substrat. Les cibles sont polarisées négativement soit en continu [122] soit en alternatif par une radiofréquence [123]. Ce sont essentiellement ces dernières qui ont été les plus utilisées pour la préparation des films minces d'oxydes supraconducteurs, aussi bien dans la famille de YBCO que dans celle de BSCCO. La pulvérisation cathodique est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de cette surface par des particules énergétiques (en général des ions) [120].

Le principe de la pulvérisation (figure III.7) est le même que celui régissant le fonctionnement de la pompe ionique et, ce qui est un avantage pour le pompage se retrouve être une source de difficulté pour le dépôt. En effet on dispose à faible distance de deux plans parallèles, l'un support de la source de matériau (cible), l'autre du réceptacle du dépôt.

On procède au bombardement de la source par des ions connus (argon le plus souvent) accélérés sous 1kV environ, ces ions vont arracher mécaniquement des atomes de la source et ceux-ci vont être projetés vers le porte substrat refroidi et s'y déposer. La source plane pouvant être de très grande surface, on peut théoriquement effectuer des dépôts relativement

homogènes sur une grande surface. Le matériau à déposer, appelé cible, se présente sous forme de plaque circulaire ou rectangulaire, fixée par collage ou brasure à la cathode. Celle-ci est reliée à une alimentation continue ou alternative selon le type de matériau à déposer.

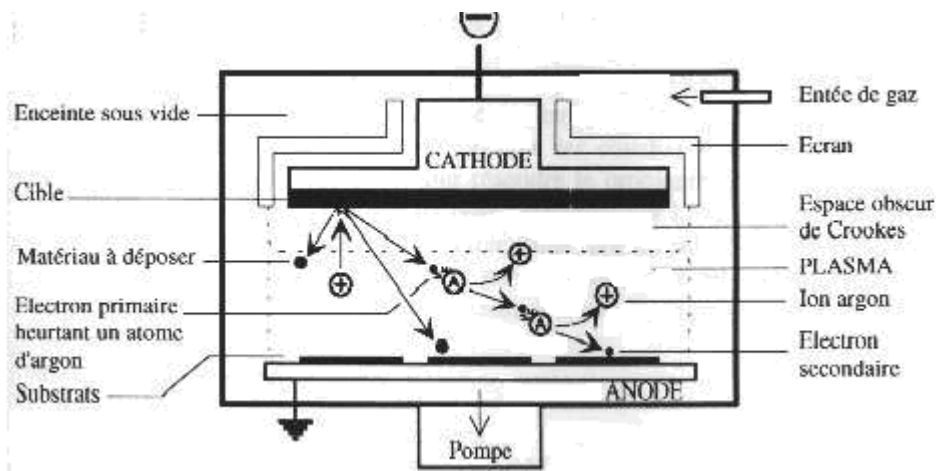


Figure III.7 - Principe de la pulvérisation

Le gaz neutre ou réactif est introduit dans l'enceinte de dépôt et en appliquant une tension électrique, une décharge se produit, ionisant les atomes de gaz. Les ions sont alors attirés par la cathode et viennent bombarder la cible dont les atomes sont éjectés et viennent se déposer sur un substrat placé en face. Les principaux paramètres influant sur la qualité du dépôt sont la pression du gaz utilisé dans l'enceinte, la puissance de l'alimentation qui va agir sur la vitesse de dépôt, et la température du substrat.

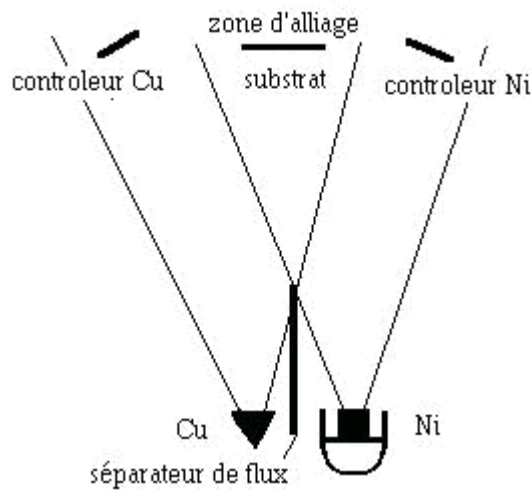
Afin de réaliser des films céramiques (oxydes, nitrures...) une espèce réactive, l'oxygène pour les oxydes et l'azote pour les nitrures, est ajoutée au gaz porteur, généralement de l'argon. La stoechiométrie des couches est en relation directe avec la pression partielle de gaz réactif introduit. La synthèse d'un revêtement stoechiométrique nécessite, souvent, la formation du composé à la surface de la cible. Le gaz réactif réagit avec les différentes surfaces présentes dans l'enceinte (cible, substrat, parois) et participe à la pulvérisation en modifiant les caractéristiques électriques de la décharge. Ceci peut se traduire par des phénomènes d'instabilités électrique et du régime de pulvérisation.

Une seconde procédure consiste à réaliser une codéposition en usant de deux sources d'évaporation dont on réglera le taux d'émission. Le système de la figure III.8 comporte deux évaporateurs asservis séparément en vitesse, ce qui conduit à des résultats moyens car les asservissements étant indépendants l'un de l'autre, il est évident qu'une perturbation sur l'un ne sera pas prise en compte par l'autre, ce qui se traduit par une anomalie locale de composition. On ne peut de ce fait espérer obtenir de composition définie à mieux que 3% près ce qui est souvent insuffisant pour les applications.

La caractéristique la plus intéressante de ce procédé de dépôt est son universalité. En effet, comme le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un processus mécanique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques [127]. Sur un plan plus technique, cette méthode est avantageuse puisqu'on peut réaliser des dépôts sans chauffer le matériau à déposer (comme c'est le cas avec la technique MOCVD).

Le principal avantage de ces techniques est leur relatif faible coût de mise en oeuvre associées au fait qu'elles sont utilisées depuis très longtemps pour la fabrication des couches minces, tant en recherche qu'en production [121]. Elles sont également bien adaptées au dépôt sur des substrats de grande surface.

L'inconvénient de cette technique est lié à l'utilisation de cibles sous forme de plaques, très coûteuses, qui s'usent de manière très localisée, ce qui entraîne un " gaspillage " d'une grande partie du matériau cible.

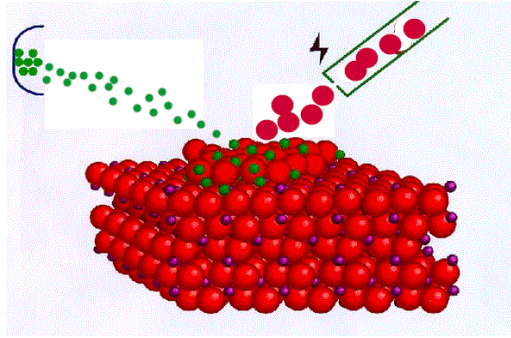


**Figure III.8** - Coévaporation asservie

### III.1.2.5 Dépôts par épitaxie par jets moléculaires

- Epitaxie par jets moléculaires (MBE) : La technologie de l'épitaxie par jets moléculaires a été développée au cours des années 70, et à la faveur des spécialistes en composants électroniques pour la croissance cristalline des semiconducteurs III-V, II-VI et du silicium [128]. Le principe est d'utiliser un faisceau électronique pour chauffer une source d'atomes dont la pression de vapeur restera très faible (vitesse de dépôt extrêmement réduite) et de chauffer presque à la même température le substrat. Les atomes qui s'y déposent ont alors une très grande mobilité et vont se positionner non plus statistiquement mais en continuant le réseau cristallin du substrat (épitaxie). Un des avantages de cette méthode repose sur le contrôle de la croissance en temps réel grâce à l'utilisation in situ de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante.

Cette technique (figure III.9) implique des conditions de vide très poussées ( $10^{-12}$  Torr) si l'on veut éviter la pollution de la couche par les gaz résiduels sachant que la vitesse de dépôt est très faible (on la caractérise en angström/minute, à la différence de l'évaporation par canon à électrons qui peut atteindre le micron par seconde). Il s'agit donc d'une technologie ultra-vide et ultra-propre ayant pour objectif principal les critères de pureté des semiconducteurs (concentration des impuretés non intentionnelles  $<0,1$ ppb). Cette préoccupation n'est pas celle des films minces d'oxydes supraconducteurs si bien que, faute d'avoir développé des machines spécifiques, les systèmes proposés par les constructeurs sont très chers et mal adaptés à l'objectif. La technique est voisine de la précédente mais les sources d'évaporation sont remplacées par des microfours dérivés de la cellule d'effusion de Knudsen. Le principal avantage de cette technique de in situ de la diffraction des Electrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED), ce qui permet la croissance de films présentant les plus basses rugosité et des hétérostructures définies au plan atomique près [129, 130]. Il est également possible de forcer des structures artificielles en introduisant un ou plusieurs plans atomiques parasites dans la structure normale des oxydes supraconducteurs [131-132]. L'épitaxie par jets moléculaires est limitée à une pression de travail voisine de  $10^{-5}$  Torr en raison des nombreux filaments chauffants qui sont généralement élaborés dans des matériaux qui ne supportent pas la haute température en atmosphère oxydante.



**Figure III.9** - Molecular Beam Epitaxy (MBE)

- Epitaxie par jets moléculaires en ablation laser : Cette technique résulte de l'association de l'épitaxie par jets moléculaires par plan atomique et de l'épitaxie par ablation laser pulsée. Les cellules d'effusion sont remplacées par des cibles de chacun des oxydes élémentaires constituant l'oxyde supraconducteur qui sont ablatées successivement de façon à reproduire la structure et la stoechiométrie du film mince visé. Ce développement original est le résultat du travail du Pr. T. Kawai de l'Université d'Osaka, il a été particulièrement utile pour la croissance en ablation laser pulsée des oxydes supraconducteurs de la famille du bismuth, qui sont difficiles à préparer par la technique globale [133, 134]. La méthode permet de s'affranchir des sources élémentaires chauffées par effet Joule et/ou par bombardement électronique, de la source d'oxydation par espèces réactives tout en conservant les possibilités d'analyses in situ de l'épitaxie par jets moléculaires [135].

- Epitaxie par jets moléculaires d'organométalliques : Cette dernière technique de croissance sous vide résulte également d'une association de deux techniques de croissance de couches minces l'épitaxie par jets moléculaires et l'épitaxie en phase vapeur par décomposition d'organométalliques (EPVOM). Ce développement résulte du même cheminement que celui qui est apparu au milieu des années 80 pour la croissance des semiconducteurs III-V. En théorie, cette méthode permet d'allier la possibilité de traiter des grandes surfaces et les avantages de l'épitaxie par jets moléculaires, les difficultés de mise en oeuvre sont celles de l'EPVOM, elles résident essentiellement dans la faible tension de vapeur et l'instabilité des précurseurs. En pratique, peu de résultats ont été publiés à ce jour. De plus la mise en oeuvre de cette technique étant très onéreuse elle devra faire la démonstration de sa supériorité pour pouvoir s'imposer par rapport aux techniques plus traditionnelles [136,137].

- Epitaxie par ablation laser pulsée : L'intérêt porté aux couches minces de supraconducteurs HTc a largement contribué au développement récent de cette technique de croissance. Comme dans le cas de la pulvérisation, le dépôt est effectué à partir d'un plasma, mais l'énergie est apportée par un faisceau laser qui sert à pulvériser la cible [138,139]. Les résultats obtenus par cette technique sont équivalents à ceux obtenus en pulvérisation, cependant il est plus difficile de traiter des grandes surfaces [140,141]. L'investissement est également légèrement supérieur car il faut utiliser un laser pulsé délivrant une densité de puissance élevée quelques centaines de  $\text{MW}/\text{cm}^2$ . Pour obtenir un bon état de surface l'émission du laser doit se situer dans l'ultra-violet ou le visible. Le plus souvent les lasers pulsés utilisés sont des lasers à excimères : ArF (193 nm), KrF (248 nm), XeCl (308 nm), mais il est également possible de travailler avec des lasers YAG doublés (532 nm), triplés (355 nm) ou quadruplés (266 nm) [142]. A énergie égale, le laser YAG représente un investissement légèrement supérieur à celui de l'excimère, en revanche son coût de fonctionnement est nettement moins élevé. La technique est relativement simple à mettre en oeuvre et le transfert de la stoechiométrie de la cible ne pose

généralement pas de problème, toutefois la maîtrise de la croissance de films sans défaut (micro-gouttelettes, micro-perforations, excroissances) n'est pas encore bien résolue à ce jour [143,144].

### III.1.3 Substrats

Les efforts pour réaliser des films supraconducteurs de grande qualité ne se limitent pas aux processus de dépôt. En effet, la méthode de croissance par épitaxie nécessite un substrat approprié, de structure cristalline compatible avec celle de la couche mince SHTC. Par conséquent, un bon accord de maille et une disposition des atomes dans le plan d'interface aussi voisine que possible sont requis. En outre, le substrat doit être monocristallin, isotropique et avoir une phase stable en température afin d'éviter la présence de mâcles. Il faut également qu'il supporte les contraintes mécaniques générées par la cryogénie et qu'il présente un coefficient de dilatation thermique adapté à celui du supraconducteur considéré.

Les spécifications électriques concernant le substrat sont une permittivité stable en fonction de la température et des pertes diélectriques très faibles. Nous pouvons noter que les matériaux diélectriques montrent une amélioration significative de leur tangente de pertes lors du refroidissement aux basses températures [145,146].

Le choix du substrat se fait selon plusieurs critères : l'état de surface et la morphologie, les paramètres de maille et le coefficient de dilatation thermique doivent être en accord avec celles du matériau déposé. Pour notre étude, nous avons utilisé le  $\text{SrTiO}_3$  qui présente en plus des transitions de phases ferromagnétiques.

## III.2 Techniques de caractérisation

Pour l'évolution des produits et l'optimisation de leurs propriétés ou la compréhension des mécanismes qui les régissent (distribution, répartition des phases ou précipités, évolution avec la température et le temps, morphologie,...) on a procédé à plusieurs caractérisations de nos échantillons. Ces informations sont indispensables à l'identification des mécanismes de synthèse et à la compréhension des propriétés physiques ou mécaniques.

### III.2.1. Analyse structurale

#### III.2.1.1 Diffraction des Rayons-X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation qui permet de déterminer d'une part la nature et l'organisation des phases cristallines présentes au sein d'un matériau, d'autre part, d'obtenir des informations sur sa microstructure. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins présentant les caractéristiques de l'état cristallin : un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

De manière générale, le principe de l'analyse est le suivant : l'échantillon à caractériser est irradié par un faisceau de rayons X. Si l'échantillon est cristallisé, il émet alors des ondes diffractées dont la distribution spatiale d'intensité renseigne sur la structure du matériau étudié. Les rayons X, outre le fait qu'ils traversent facilement la matière, interagissent de manière particulière avec la matière, ce qui permet de faire une analyse chimique et structurale d'un matériau donné.

Cette méthode consiste à bombarder l'échantillon (une poudre homogène isotrope ou un solide constitué de petits cristaux soudés entre eux) avec des rayons X, puis mesurer l'intensité des

rayons X diffusée selon l'orientation cristallographique du cristal dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux et présentent des maxima dans certaines directions : on parle alors de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $\theta$  du faisceau. Le montage le plus couramment utilisé est le diffractomètre Bragg – Brentano [147]. L'échantillon se présente sous forme de « plaquette » : une plaquette solide ou une coupelle remplie de poudre avec une surface bien plane. On distingue deux configurations :

- La configuration « $\theta$ - $\theta$ » : l'échantillon est horizontal et immobile. Le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement (figure III.10). Si l'angle  $2\theta$  est la déviation du faisceau, l'angle entre l'horizontale et le tube vaut donc  $\theta$  de même que l'angle entre l'horizontale et le détecteur d'où le nom du montage.

- La configuration « $\theta$ - $2\theta$ » : dans ce type de montage, le tube est fixe et ce sont l'échantillon et le détecteur qui se déplacent parce que le tube constitue la partie la plus lourde du dispositif. Le plan de l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident alors que le détecteur fait un angle  $2\theta$  avec le même faisceau (figure III.10).

Le décalage des pics par rapport à la position théorique peut créer des problèmes pour l'identification des phases, mais il peut parallèlement être une source d'information sur les caractéristiques physique de l'échantillon [148]. Il peut être causé par :

- Le mauvais réglage de l'appareil : il est nécessaire d'ajuster avec précision le zéro du goniomètre lorsqu'on modifie le dispositif (changement de pièces, modification de la configuration, ajout d'accessoires).

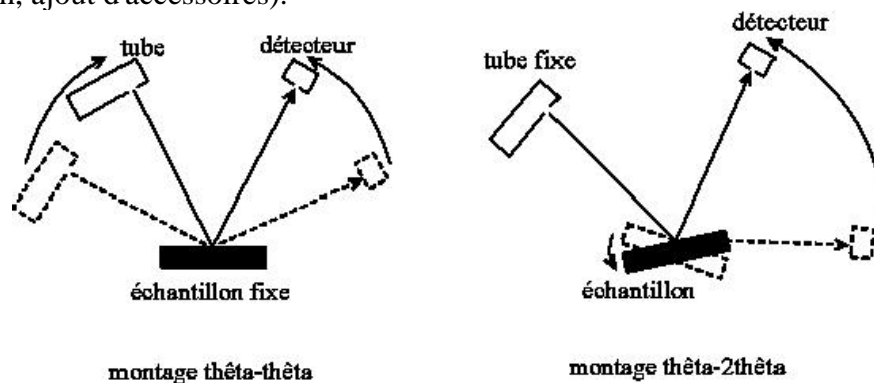


Figure III.10 - Différents montages de Bragg - Brentano

- le mal positionnement de l'échantillon par rapport à la surface de référence (figure III.11) : l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau diffère alors de l'angle calculé par l'appareil.

Les pics seront décalés d'une valeur  $\Delta 2\theta$  par rapport à leur position attendue et cet écart varie en fonction de l'angle de déviation lui-même. Cependant, il est difficile de distinguer si le décalage des pics est du à un problème de décalage du goniomètre ou à une mauvaise position de l'échantillon.

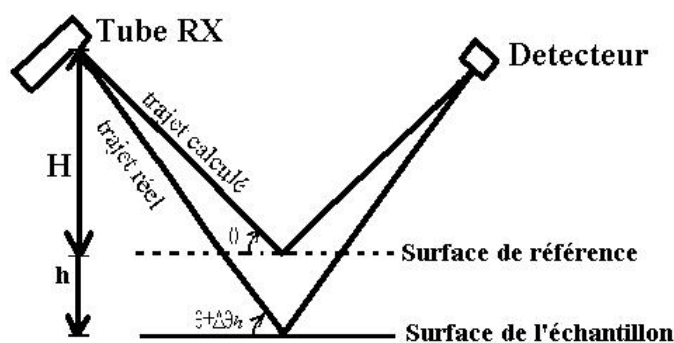


Figure III.11 - Ecart sur la position du pic lorsque l'échantillon n'est pas à la bonne hauteur



La surface des pics est proportionnelle au taux de présence d'une phase d'un mélange de plusieurs phases. La surface des pics ou "intensité intégrale" est la surface nette se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu (figure III.12).

Une analyse quantitative [149] de la composition de l'échantillon en % massique (1 % massique correspond à 10 mg de phase pour 1 g d'échantillon) peut être effectuée moyennant un étalonnage de l'appareil.

Si tous les échantillons absorbaient les rayons X de la même manière, on aurait une loi purement linéaire :

$$C_A = m_A \cdot I_A$$

- Où
- $C_A$  : Concentration massique de la phase A dans l'échantillon
  - $m_A$  : Coefficient d'étalonnage
  - $I_A$  : Surface du pic de la phase A considérée.

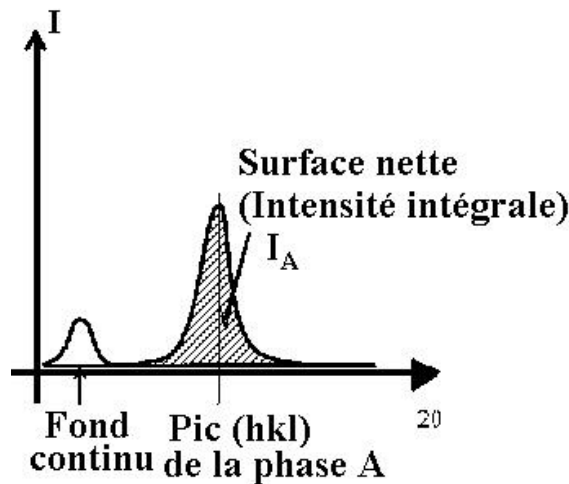


Figure III.12 - Surface nette (intensité intégrale) d'un pic

La position en  $2\theta$  d'un pic est imposée par la structure cristallographique. La surface nette du pic est imposée par la proportion de phase dans l'échantillon, l'absorption des rayons X par l'échantillon et l'orientation des cristallites. Mais pour une surface donnée, un pic peut être plus ou moins étalé. Le pic est caractérisé par sa largeur à mi-hauteur [150] : mi-chemin entre la ligne de fond continue et le sommet du pic (figure III.13).

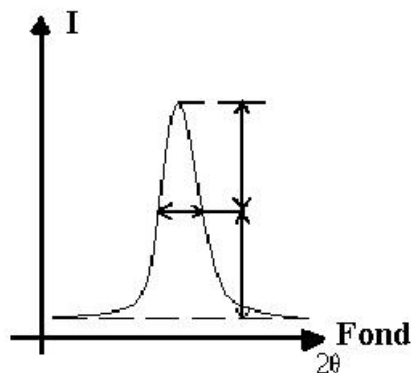


Figure III.13 - Largeur à mi-hauteur

Il est possible, en utilisant les diagrammes de diffraction de rayons X, de relier l'élargissement à mi-hauteur des raies à la taille moyenne des cristallites par la relation de Scherrer :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

- Où :
- D : taille moyenne des cristallites
  - $\lambda$  : longueur d'onde des rayons X
  - $\beta$  : élargissement réel de la raie de diffraction, différence entre les élargissements expérimental instrumental.
  - $\theta$  : angle de diffraction
  - K : constante ( $K = 0,9$  lorsque  $\beta$  est pris à mi-hauteur de la raie de diffraction)

Cependant, comme l'a montré Kaebler, le calcul ne donne une valeur précise que pour des microcristaux de taille comprise entre 25 et 500 nm. Au delà, nous n'obtenons qu'un ordre de grandeur ; il s'agit alors de mesures relatives. L'utilisation de logiciels tel que le D5000 permet d'accéder directement à B. L'identification des phases est effectuée par la comparaison avec des fiches JCPDS. Les paramètres cristallins sont calculés à partir des spectres de rayons X en fonction des indices de Miller hkl.

Le montage de Bragg-Brentano est couramment utilisé pour l'étude des couches minces polycristallines plus ou moins fortement texturées, même si son utilisation, dans ce cas-là, nécessite des temps d'acquisition importants. Cependant, il est bien moins adapté au cas des couches minces épitaxiées qui nécessite, en plus des temps d'acquisition longs, un système de positionnement très précis de l'échantillon.

### III.2.1.2 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

L'étude de la structure des alliages des matériaux (répartition, taille et forme des grains), des phases existantes au sein des matériaux, des phénomènes intergranulaires, de mise en évidence des défauts de surface et l'étude des corrosions, peuvent être effectués au moyen du microscope électronique à balayage M.E.B. [151].

Le MEB possède une résolution plus importante que d'autres techniques de caractérisation car l'une de ses caractéristiques est la profondeur de champ très importante qui donne la possibilité d'observer à des agrandissements élevés. Les appareils courants ont une résolution de l'ordre de 100 Å, ce qui correspond à un grossissement efficace allant jusqu'à  $10^5$ . Le microscope électronique à balayage (Figure III.14) comporte en général:

- Une colonne comprenant: une source de rayonnement (canon à filament de tungstène), une "optique" (diaphragme et lentilles électrostatiques ou magnétiques), un système de balayage, une platine "porte-objet" goniométrique et des détecteurs d'électrons.
- Un ensemble électronique composé : de dispositifs d'observation et d'enregistrement, de sources de tensions continues ou variables et de dispositifs de commande.
- Un système d'analyse et de traitement des données: un programme d'analyse qualitative, un programme d'analyse quantitative et de cartes de répartition des éléments.

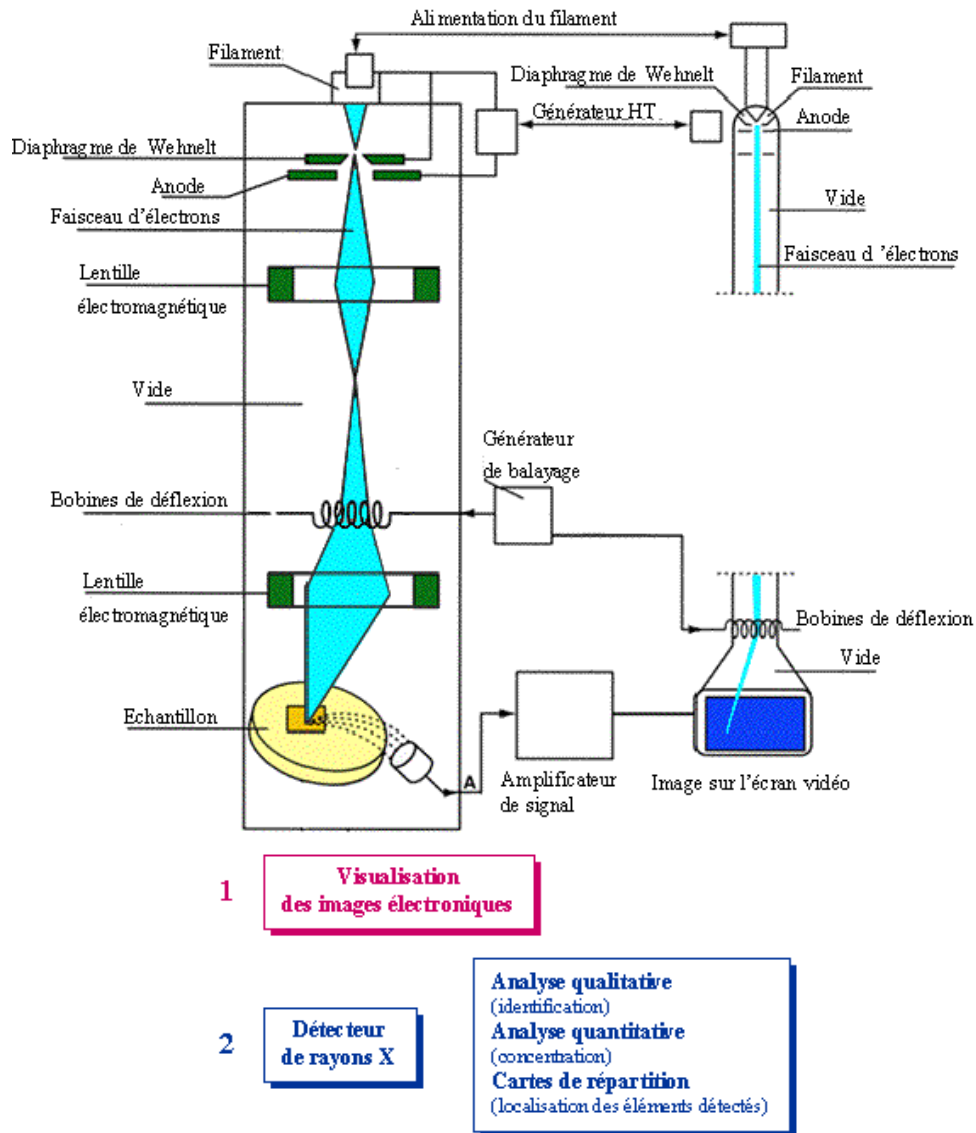
Les paramètres influant sur la résolution des images sont la tension d'accélération des électrons; le courant de sonde et la distance de travail qui donne une meilleure résolution.

Le canon à électrons permet, à l'aide d'un filament porté à haute température, d'obtenir un faisceau d'électrons énergétiques. Ce dernier passe à travers un système de lentilles électromagnétiques et tombe sur l'échantillon avec un diamètre et une énergie contrôlés. L'interaction électrons/matière donne naissance à divers rayonnements permettant de récolter des informations sur l'objet dont ils sont issus : électrons secondaires, rétrodiffusés, et des rayons-X.

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau des électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés qui proviennent des interactions élastiques et

des électrons secondaires provenant des interactions inélastiques émis par l'échantillon, sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Les électrons secondaires proviennent de l'arrachement d'électrons par ionisation sous l'impact du faisceau direct. Ils sont issus d'une couche superficielle de l'échantillon de quelques nanomètres d'épaisseur et possèdent une énergie faible. Ce type d'image possède la meilleure résolution.



**Figure III.14** - Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Les électrons rétrodiffusés, dus eux aussi aux électrons accélérés dans la colonne du microscope ayant pénétré dans l'échantillon, suivent un parcours plus ou moins important dans la matière, et sont détectés à la sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétrodiffusés peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne que celle obtenue avec les électrons secondaires.

L'échantillon doit répondre aux conditions suivantes: supporter le vide et le bombardement électronique intense; présenter une conductibilité superficielle de l'électricité pour écouler les charges; ce qui peut imposer une métallisation dans le cas des isolants. L'observation

d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice d'or ou de carbone transparente aux électrons. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des rayures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques seront écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. Les caractéristiques morphologiques des échantillons céramiques sont déterminées par un MEB à effet de champ (résolution 1.5 nm) dont la puissance peut varier de 0.5 à 30 keV.

### III.2.2 Analyses thermiques

Généralement, l'analyse thermique est définie comme la mesure de la variation de certains paramètres, de certaines propriétés physiques du matériau en fonction de la température. Les méthodes les plus souvent utilisées au laboratoire sont la dilatométrie, l'ATG et l'ATD ou la DSC. Ces techniques permettent de mettre en évidence les transformations physiques et chimiques subies par le matériau lors du traitement thermique.

#### III.2.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrie est la mesure de l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'un cycle thermique linéaire en fonction du temps. La manipulation se fait sous gaz inerte (argon, azote,...) ou sous oxygène. Les échantillons de masse de l'ordre de 100 mg à 1g, sont analysés sur une plage de température pouvant aller de 100°C à 950°C à des vitesses de l'ordre de 10 °C/min. A cet effet, la poudre est déposée dans des creusets en or ou en platine.

Le principe de mesure est schématisé à la figure III.15. Les manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque " SETARAM-type TAG24" qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre ou de barreau jusqu'à une température maximale de 1750°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 100°C/min. On peut de plus avec ce type d'appareil travailler sous atmosphère contrôlée.

#### III.2.2.2 Analyse thermodifférentielle. (ATD)

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction du temps. La figure III.15 montre le principe de la mesure.

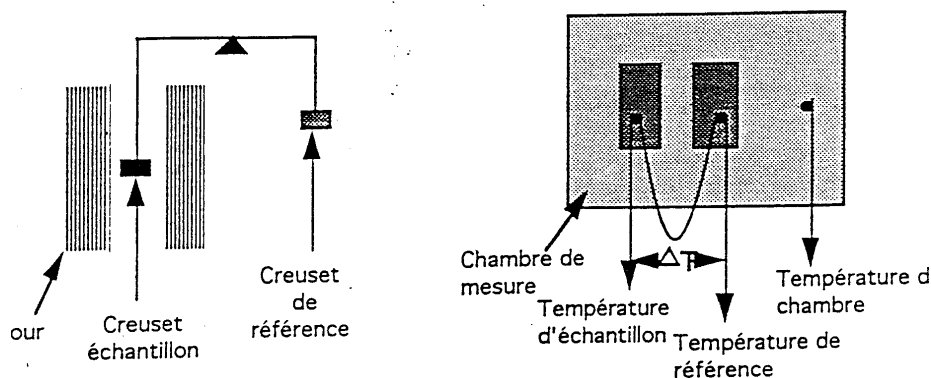


Figure III.15 - Principe de mesure de ATG et de ATD.

L'appareil utilisé est le même que celui utilisé en ATG, les mesures de pertes de masses et d'échanges de chaleurs étant réalisées simultanément. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon fait naître une différence de température avec le creuset de référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. L'ATD accuse la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonatations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux, les transformations allotropiques et d'une façon générale les néocristallisations.

Les poudres analysées en ATG/ATD sont placées en creuset de platine ou en creuset d'alumine.

### III.2.3 Analyses qualitatives ou EDS

La composition chimique des échantillons est analysée par EDS (Energy Dispersive X-ray System), associé au MEB. C'est un spectromètre en dispersion d'énergie de rayons X de marque Tractor.

L'analyse EDS utilise l'émission de rayons X obtenu lors de l'observation en MEB à partir de l'interaction entre les électrons incidents et la surface de l'échantillon balayé. Cette interaction excite en fait des électrons des couches profondes des atomes. Le processus de désexcitation de l'atome fait intervenir un électron d'une couche plus externe qui réoccupe le niveau libéré par l'électron profond. L'énergie émise par les photons X est caractéristique de l'atome car elle est liée à la différence d'énergie entre le niveau de départ et d'arrivée de l'électron, représentative de la nature et de la quantité de l'élément chimique soumis au faisceau d'électron. Ceci permet d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives.

### III.2.4 Propriétés physiques

#### III.2.4.1 Propriétés électriques

La mesure de  $R(T)$  permet de déterminer la température critique  $T_c$  et la largeur de la transition qui donne l'homogénéité du produit d'une part et la qualité des jonctions entre grains supraconducteurs d'autre part.

La méthode utilisée est celle des quatre pointes alignées. Quatre contacts à l'indium sont déposés sur l'échantillon par ultrasons (Figure III.16). Les échantillons à tester sont sous forme de barreaux. On choisit le courant suivant la résistivité de l'échantillon à l'ambiante, celui-ci varie de quelques mA à quelques centaines d'ampères. Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées en courant continu, entre 25 et 300 K, dans un cryostat de réfrigération (Leybold), dont la température est mesurée et réglée grâce à une diode silicium. Le système est piloté par un micro-ordinateur.

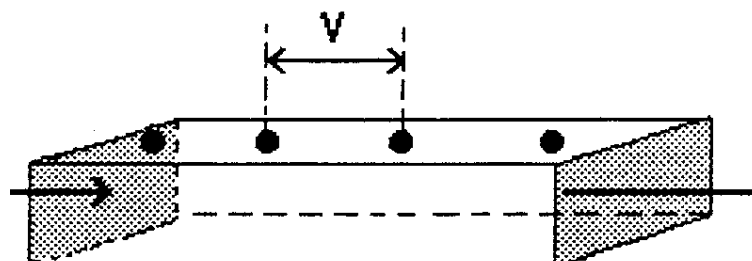


Figure III.16 - 4 contacts à l'indium assistés par ultrason

### III.2.4.2 Propriétés magnétiques

La mesure de la susceptibilité magnétique en fonction de la température permet d'évaluer également les paramètres du supraconducteur: le volume supraconducteur, la température critique  $T_c$ , la largeur de transition.

- La susceptibilité magnétique en fonction de la température : On peut distinguer deux effets différents selon la méthode utilisée pour mesurer la susceptibilité magnétique:

- en FC ( Field Cooling ) : l'échantillon est refroidi sous champ et la mesure se fait pendant le refroidissement. Cette mesure permet d'observer l'effet Meissner .Les flux qui pénètrent l'échantillon à  $T > T_c$  sont alors piégés et ne sont pas expulsés lorsque  $T < T_c$ .

- en ZFC ( Zero Field Cooling ) : l'échantillon est d'abord refroidi à 4,5 K, sans champ, les mesures sont faites en chauffant sous champ. La mise sous champ entraînant des courants à la surface de l'échantillon qui empêchent la pénétration du flux magnétique: c'est l'effet d'écrantage.

- Détermination de l'aimantation isotherme : Si on fixe la température, la mesure de la relation entre M et H permet d'obtenir deux types d'informations :

- En champ faible ( $H < H_{c1}$ ) : des ruptures de pente sur les courbes M(H) qui traduisent le passage du régime des supercourants circulant dans tout l'échantillon au régime de courant confiné autour des grains.

- en champ important ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ) : le supraconducteur est dans le régime correspondant à l'état mixte et on peut appliquer le modèle de Bean pour déduire la  $J_c$  intragranulaire.

Les propriétés magnétiques sont caractérisées principalement à l'aide d'un magnétomètre SQUID qui présente les caractéristiques suivantes :

- détection du moment magnétique avec une très bonne résolution  $10^{-8}$  emu
- régulation de la température entre 1.8 k et 700 k à  $\pm 10^{-2}$  K près
- régulation du champ magnétique entre 2g et 55kG grâce à une bobine supraconductrice.

### III.2.4.3 Propriétés acoustiques

La méthode de contrôle non destructive fait appel à la propagation d'ondes acoustiques générées à haute fréquence et utilise un transducteur piezo-électrique qui convertit une impulsion électrique en un signal acoustique. La mesure des propriétés acoustiques permet d'accéder aux paramètres : élasticité, viscosité, vitesses longitudinale, transversale et Rayleigh, module Young, coefficient de Poisson,....

#### III.2.4.3.1 Constitution du microscope acoustique

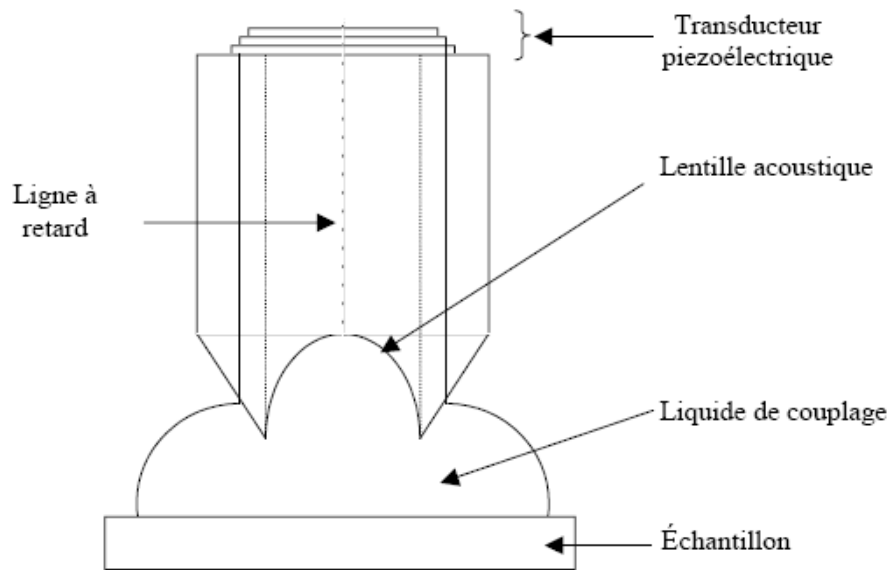
Historiquement, le premier concept du microscope acoustique à haute fréquence fut réalisé en 1949 par Sokolov [152] et a été développé par Quate et Lemons dans les années 1970 [153].

Le microscope acoustique (figure III.17).est constitué de trois parties essentielles [154].

- La partie acoustique : Partie émission et réception de l'onde acoustique. Elle est essentiellement composée d'un capteur du transducteur piézoélectrique (élément clé du microscope acoustique), de la ligne à retard et de la lentille acoustique.

- Le transducteur : Les matériaux piézo-électriques ont la particularité de subir une dilatation ou une compression sous l'influence de charges électriques. Inversement, ils produisent un champ électrique sous l'effet d'une traction ou d'une compression. C'est cette particularité qui fait qu'on utilise ces matériaux en acoustique, afin de convertir les signaux électriques en ondes acoustiques et réciproquement [155-156]. L'orientation cristallographique et la nature du matériau piézoélectrique soumis au champ électrique alternatif sont choisies de façon à

créer les différents modes de propagation des ondes. De plus, son épaisseur «e» est fonction de la longueur d'onde acoustique:  $\lambda/4 \leq e \leq \lambda/2$ .



**Figure III.17** - Schéma d'un capteur acoustique focalisé.

- La ligne à retard : Elle assure la propagation des ondes du transducteur vers la lentille. La longueur du barreau doit non seulement permettre la séparation temporelle des échos provenant des interfaces barreau/liquide et liquide/objet, mais aussi de se rapprocher de la longueur de Fresnel pour assimiler l'onde acoustique à une onde plane [157]. L'atténuation des ultrasons est proportionnelle à la fréquence, d'où le choix du matériau à utiliser pour la ligne à retard. Généralement, pour des fréquences élevées on utilise du saphir orienté suivant son axe C.

- La lentille acoustique : La base du microscope acoustique demeure la lentille acoustique. Cette lentille convergente est creusée à l'extrémité du barreau de saphir à l'opposé du transducteur, focalise le faisceau acoustique en surface ou en profondeur de l'échantillon. La lentille séparant deux milieux d'indices très différents (saphir, liquide), il y aura une réfraction très forte de l'onde acoustique. Ainsi, la lentille doit être taillée avec soin pour assurer la meilleure qualité d'image possible [158]. Différentes formes de dioptré peuvent être réalisées pour focaliser le faisceau acoustique selon les applications à envisager. Plusieurs types de lentilles sont utilisés :

- des lentilles cylindriques [159-160], pour la caractérisation des matériaux ayant des propriétés anisotropiques ;
- des lentilles coniques [161-162], pour l'obtention de signature acoustique en fréquence ;
- des lentilles asphériques [163] pour la correction des défauts d'aberrations.

Pour la signature  $V(Z)$ , seules les lentilles sphériques ont été utilisées avec un angle d'ouverture de  $10^\circ$  et  $50^\circ$ . Ce type de lentilles permet d'observer les modes longitudinale, transverse et de Rayleigh dans le cas des matériaux étudiés.

- Liquide de couplage : Les ondes acoustiques ultrasonores étant très rapidement amorties par l'air, on utilise un liquide de couplage pour transmettre celles-ci de la lentille jusqu'à l'échantillon. Le rôle du liquide de couplage détermine la résolution, la pénétration et la nature des objets qui peuvent être observés. L'atténuation dans le liquide détermine la fréquence maximale d'opération du microscope et par conséquent la meilleure résolution qui peut être obtenue [164-166]. Il existe plusieurs liquides de couplages, et pour obtenir une

bonne résolution il faut choisir des liquides ayant une impédance proche de celle des solides pour éviter la réflexion d'onde acoustique. Le mercure et l'eau sont les plus utilisés.

L'eau est le couplant le plus fréquemment utilisé pour ses bonnes propriétés physiques et également car elle ne présente aucune nocivité pour l'utilisateur.

- La partie électronique : Elle génère le signal électrique de haute fréquence (de l'ordre de MHz) qui est transformé par le transducteur en une onde ultrasonore de même fréquence. En récurrence, l'onde acoustique reçue de part de l'échantillon est transformée par le transducteur en un signal électrique, qui va ensuite être traité par un système d'acquisition et de traitement (figure III.18). Un filtre passe bande à 3% de la fréquence élimine la plupart des parasites ainsi que les harmoniques générées par le transducteur piézo-électrique. Il assure une fréquence fixe et mesurable qui sera prise en compte lors du traitement numérique des signatures acoustiques.

Le système d'intégration génère une porte temporelle, et dans cet intervalle de temps, il intègre l'enveloppe du signal détecté par le redresseur. Lors de l'acquisition d'une image acoustique, cette porte est fixe puisqu'il n'y a pas de déplacement en Z, tandis que pour une mesure quantitative, c'est à dire d'une signature acoustique, un compteur/visualisateur envoie au système de synchronisation de la porte un signal proportionnel au déplacement du moteur Z pour un suivi d'écho.

Une moyenne analogique est ensuite effectuée sur le signal qui est dirigé vers le convertisseur analogique/numérique 12 bits, puis vers l'ordinateur. Dans cette configuration, le nombre en sortie du convertisseur représente le module du signal acoustique multiplié par un facteur constant représentant le réglage des amplificateurs.

D'autre part, l'ordinateur synchronise l'acquisition du module du signal acoustique avec la position dans l'espace du capteur, par des interrogations successives de circuits comptant les impulsions de codage des moteurs. Vu la bande passante des amplificateurs et des caractéristiques de l'intégrateur, ce montage peut être utilisé dans une gamme de fréquences qui varie de quelques mégahertz jusqu'à 1 GHz.

- La partie mécanique : La partie mécanique est constituée de trois tables munies de moteur permettant de microdéplacement et de repositionnement d'une précision de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ . Lorsqu'on effectue une étude quantitative (signature acoustique  $V(z)$ ), les tables X et Y sont immobiles, par contre le système de commande, par l'intermédiaire des cartes de gestion et des modules de puissance, met en mouvement la table Z afin d'obtenir une courbe  $V(z)$ . Alors que pour une analyse qualitative (imagerie), les tables X et Y sont actives et quadrillent l'échantillon à étudier tandis que le capteur acoustique doit rester à une distance constante par rapport au plan XY.

- La partie du traitement de signal numérique : Lors de l'utilisation du microscope pour des microcaractérisations, des courbes d'amplitude du signal, en fonction de la défocalisation du capteur par rapport à l'échantillon, sont obtenues. Ces courbes qui sont caractéristiques à chaque matériau étudié sont appelées signatures acoustiques  $V(z)$ . Afin d'exploiter ces signatures, il est nécessaire de procéder à différents traitements numériques. La représente le schéma bloc du microscope.



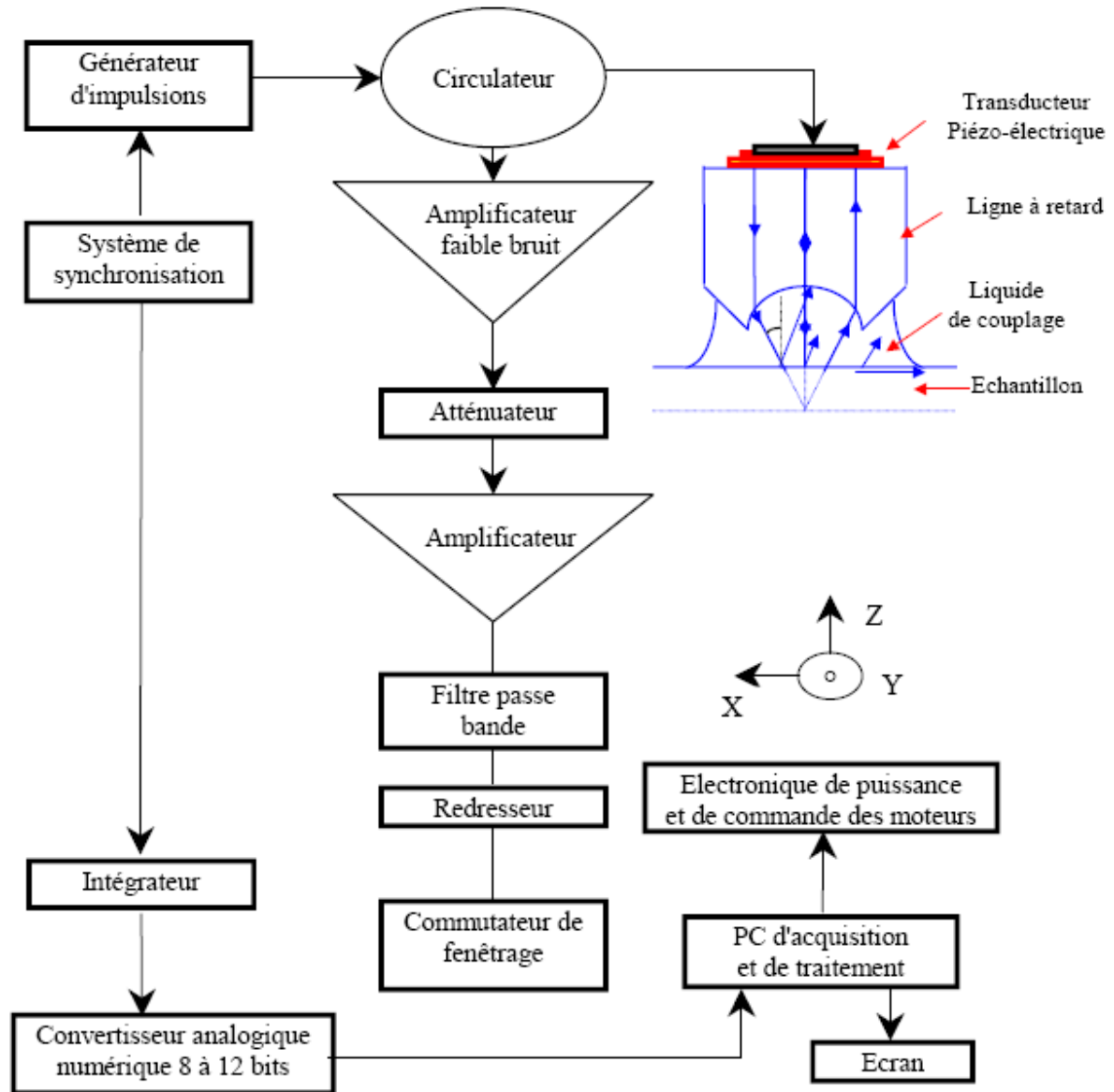


Figure III.18- Schéma bloc du microscope acoustique

### III.2.4.3.2 La Microscopie acoustique (imagerie et signal)

La microscopie acoustique peut être utilisée, d'une part pour la caractérisation (signature acoustique) et d'autre part en imagerie (surface, volume). En analyse qualitative, la microscopie acoustique fournit des « images » de la structure interne des matériaux opaques à la lumière mais transparents aux ultrasons (ou mise en évidence des phénomènes relatifs). Les images acoustiques obtenues fournissent des informations sur les propriétés mécaniques et élastiques (densité, élasticité, viscosité, porosité, etc.) et sur la structure (relief, micro-fissures, etc.). En microcaractérisation, les signatures  $V(z)$  permettent de déterminer les paramètres (ou mesure quantitatives des paramètres) élastiques et mécaniques du matériau.

### III.2.4.3.3 Imagerie de volume

La particularité de la microscopie acoustique est de permettre de visualiser des structures présentes à l'intérieur du matériau et non seulement l'étude de la surface de l'échantillon. Cet

avantage est dû au fait que les coefficients d'absorption des ondes acoustiques sont très inférieurs à ceux des ondes électromagnétiques. Dans un milieu solide homogène et à face rigoureusement plane, l'énergie de l'onde acoustique réfléchi est identique en tout point de ce matériau. Par contre, si le matériau est imparfait, l'amplitude du signal acoustique réfléchi est modifiée lorsque le faisceau d'onde ultrasonore focalisé rencontre des discontinuités. Cette variation se manifeste sur les images par un contraste de couleurs.

Ce type d'imagerie est réalisé sur des matériaux ayant une épaisseur importante, supérieure à la longueur d'onde d'investigation. On effectue alors une très forte défocalisation afin d'observer des structures profondes telles que: pores, microfissures, joints de grains, inclusions ...

Pendant, l'obtention des images en volume n'est possible que si la dimension des structures enterrées est supérieure à la résolution latérale à la profondeur considérée. Comme en optique, la résolution latérale, essentiellement due à la diffraction de Rayleigh [167], s'écrit sous la forme:

$$R = \frac{(0.61l\lambda)}{\sin \theta_{\max}} \quad \text{III.1}$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde dans le matériau.

Pour obtenir la meilleur résolution possible en profondeur, il est nécessaire de chercher un bon compromis entre la longueur d'onde  $l$  et le rapport d'impédances acoustiques du liquide de couplage utilisé et le matériau étudié [162].

#### III.2.4.3.4 Imagerie de surface

L'interprétation des images de surface obtenues par microscopie acoustique est beaucoup plus délicate que celle avancée pour les images fournies par un microscope optique.

La complexité réside dans le fait que ces images sont liées à la génération d'ondes de surface à l'interface liquide/matériau qui n'ont pas d'équivalent en microscopie optique [168-170]. L'onde de surface est dispersive et sa vitesse est fonction de la fréquence d'opération du microscope, de la nature du matériau, de son orientation et de son épaisseur.

Tout défaut, (empilements, ...) situé à moins d'une longueur d'onde acoustique sous la surface entraînera une variation de la vitesse de surface qui se manifestera par de forts contrastes sur l'image obtenue.

#### III.2.4.3.5 Signature acoustique V(Z)

La mesure quantitative est obtenue lorsqu'on défocalise légèrement le capteur. Le signal de sortie  $V$  reçu par le transducteur varie en fonction de cette défocalisation et dépend étroitement de la morphologie et/ou de la nature du matériau à étudier. Il en résulte une courbe que l'on nomme signature acoustique  $V(z)$ . Pour un substrat donné, elle dépend essentiellement de la structure du milieu (grains, joints de grains, porosité,...etc). Pour des couches sur substrat, cette signature est également fonction des couches et de leurs épaisseurs. La figure III.19 illustre les différents parcours des principaux rayons à l'intérieur de la lentille acoustique lorsqu'elle est défocalisée et schématise le modèle de raies (théorie des rayons). Le transducteur piézo-électrique ne détecte que l'énergie correspondant aux rayons en incidence normale, et par conséquent, seules deux parties du faisceau acoustique contribuent de manière significative au signal mesuré [171-172].

Dans la région centrale de la lentille, les ondes longitudinales représentées par le rayon B atteignent la surface de l'échantillon et sont directement réfléchies vers le capteur. La deuxième contribution au signal de sortie vient d'une partie du faisceau d'onde acoustique (rayon A) qui atteint la surface de l'échantillon sous incidence  $\theta_R$ .

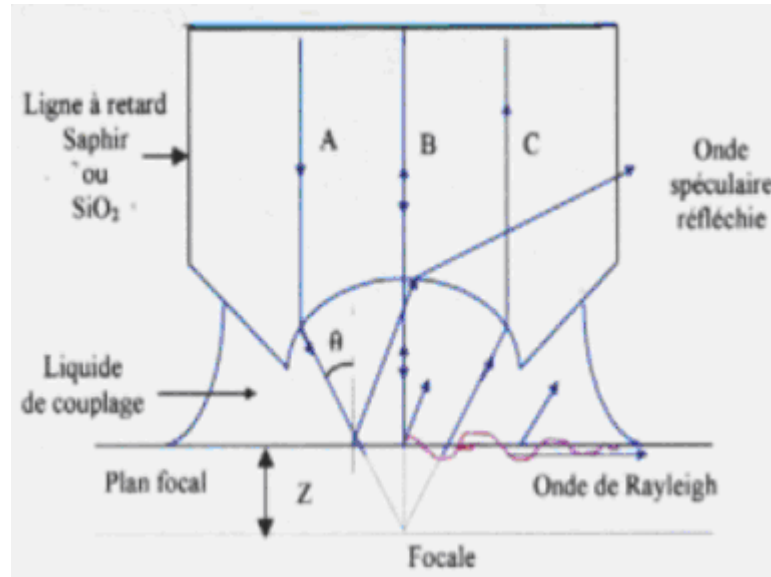


Figure III.19- Modèles des raies

Cette partie du faisceau incident est convertie en onde de surface, généralement onde de Rayleigh, qui se propage à l'interface liquide/matériau. Lors du trajet parcouru par les ondes de surface, une partie de l'énergie est réémise sous forme d'ondes longitudinales dans le liquide.

A la focale, tous les rayons récupérés par le transducteur sont en phase. Si on déplace la lentille vers l'échantillon, le chemin des ondes de surfaces augmente, tandis que le transducteur reçoit deux faisceaux acoustiques ayant subi des trajets assez différents qui vont interférer en donnant la signature acoustique  $V(z)$ . Ce qui donne une succession de maxima et de minima sur la courbe  $V(z)$  dû à l'alternance des interférences constructives et destructives.

#### III.2.4.3.6 Bases du modèle utilisé

Le second modèle de  $V(z)$  qu'on a utilisé pour le traitement numérique est celui de la théorie des ondes ou le modèle de Sheppard et Wilson[171]. L'expression à laquelle ils ont abouti est de la forme:

$$V(z) = \int_0^{\theta_{MAX}} P^2(\theta)R(\theta)\exp(2jk_0z\cos\theta)\sin\theta\cos\theta d\theta \quad \text{III.2}$$

$k_0$ : le nombre d'onde dans le liquide de couplage

$z$ : la défocalisation du capteur par rapport à la focale

$R(\theta)$ : le pouvoir réflecteur du matériau

$P(\theta)$ : la fonction pupille de la lentille.

La fonction pupille est assimilée à une gaussienne, elle représente la répartition de l'énergie avant le passage du dioptré de la lentille. Si l'angle d'ouverture est de  $50^\circ$ , la fonction pupille s'écrit:

$$P^2(\theta) = \exp\left\{-3.5 * 50^2 \left(\frac{\theta}{\theta_{max}}\right)^2\right\} \quad \text{III.3}$$

Le pouvoir réflecteur dépend essentiellement du matériau à examiner. C'est ce paramètre qui nous permettra de caractériser les propriétés élastiques des milieux poreux.

### III.2.4.3.7 Traitement de la signature acoustique V (Z)

V(Z) est formée de signaux périodiques. La figure III.20 montre une courbe typique de V(Z). La périodicité  $\Delta z$  des interférences donne des informations sur l'onde acoustique de surface [172]. Bertoni [173] a calculé la valeur de  $\Delta z$  en comparant la phase des rayons réfléchis par le matériau et celle de l'onde de surface (Rayleigh) et obtient:

$$\Delta z = \frac{\lambda_0}{\{2(1 - \cos \theta_R)\}} \quad \text{III.4}$$

Où : -  $\lambda_0$  : longueur d'onde de travail

-  $\theta_R$  : angle critique de propagation de l'onde de surface (Rayleigh).

D'après la loi de Snell - Descartes on a:

$$\sin \theta = \frac{V_{liq}}{V_r} \quad \text{III.5}$$

On obtient alors l'expression de la vitesse de propagation des ondes de surfaces (Rayleigh).

$$V_r = \frac{V_{liq}}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{V_{liq}}{2f\Delta z}\right)^2}} \quad \text{III.6}$$

Où :  $V_{liq}$  : vitesse du liquide de couplage,

f: fréquence du microscope acoustique.

L'approche simple, développée dans le modèle des raies, présente certains inconvénients :

- La propagation des ondes de la ligne à retard n'est pas prise en compte,
- Deux rayons seulement sont pris en considération pour générer le phénomène d'interférence, alors que la totalité des rayons interfèrent dans le phénomène.

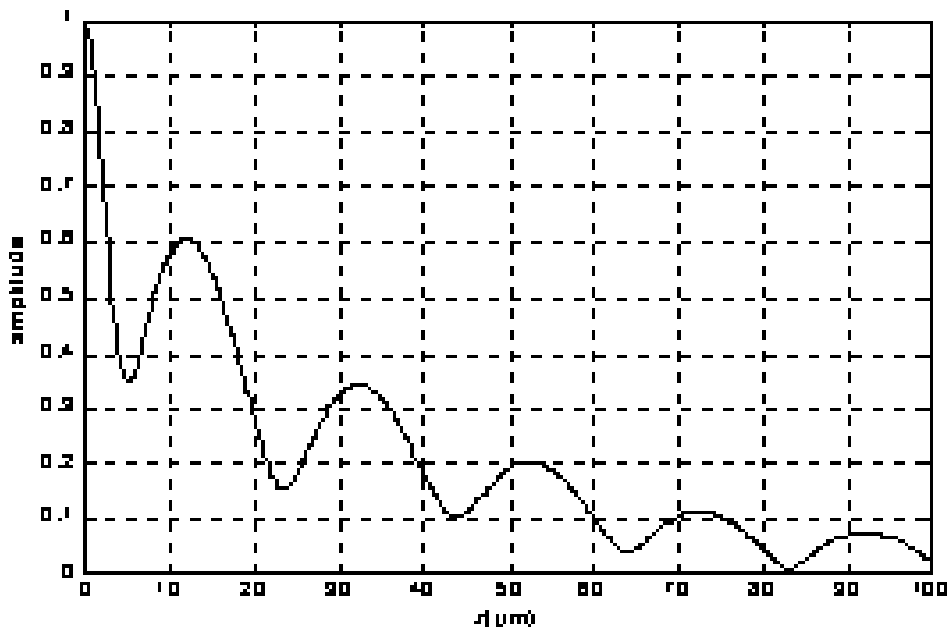
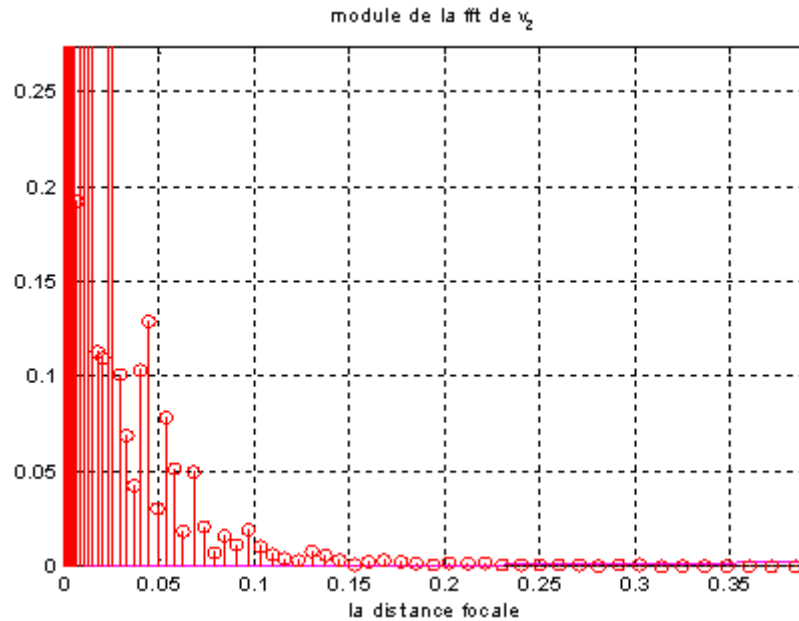


Figure III.20 - V (z) signature acoustique du système l'eau/Y123 à 30 MHz [174]

Pour déterminer la période des signaux, il est nécessaire de faire un traitement de signal par FFT (Fast Fourier Transformation), ou analyser les courbes par approximations successives. Dans le cas de la transformée de Fourier rapide, la position d'une raie dans le spectre de

fréquence spatiale (figure III. 21) permet de déterminer avec précision la valeur  $\Delta z$  correspondante. Par conséquent, on peut en déduire les vitesses des différents modes acoustiques qui interfèrent dans la signature acoustique.



**Figure III.21** - Spectre typique de FFT obtenu à partir de la courbe  $V(z)$  figure III.21.

La FFT peut être traitée de deux manières différentes:

- La signature acoustique  $V(z)$  peut être considérée comme la somme de la fonction de transfert du capteur, appelée réponse de la lentille  $V_L(z)$  et de la fonction caractéristique du matériau  $V_u(z)$  [175]. La courbe correspondant à la réponse de la lentille est liée directement à la diffraction et à l'ouverture de la lentille. Cette courbe est obtenue expérimentalement sur un échantillon parfaitement réfléchissant ne pouvant générer des ondes de surfaces. La fonction  $V_u(z)$  est obtenue par soustraction de la fonction de transfert à la signature expérimentale.

- La deuxième approche de traitement consiste à fenêtrer, par des fonctions, le signal  $V(z)$  avant le traitement de la FFT [176]. Plusieurs types de fenêtrage ont été testés [188], c'est celle de Blackman qui donne des résultats très proches de ceux obtenus par la soustraction de la fonction de transfert de la lentille. Ce traitement, d'une utilisation aisée car ne nécessitant pas de réponse de la lentille, permet une meilleure localisation des différents modes de propagation.

Ainsi, la réponse  $V(z)$  peut être quantifiée par la méthode de la transformée de Fourier rapide (FFT) qui fournit la période des pseudo-oscillations. La vitesse des différents modes d'ondes acoustiques est ensuite calculée par la formule :

$$V = V_0 \left[ 1 - \left( 1 - \frac{V_0}{2f\Delta z} \right)^2 \right]^{1/2} \quad \text{III.7}$$

où  $V_0$  est la vitesse dans le couplant,  $f$  la fréquence et  $\Delta z$  la période des pseudo-oscillations. Selon les caractéristiques du matériau de l'échantillon, de la lentille et du couplant, la vitesse longitudinale  $V_L$  et la vitesse de Rayleigh  $V_R$  peuvent être déduites par FFT de la signature acoustique. La vitesse transverse  $V_T$  s'obtient par la formule approchée de Viktorov [177] (en considérant que  $\nu$ , le coefficient de Poisson reste constant) :

$$V_R = V_T \left[ \frac{0.718 - (V_T/V_L)^2}{0.750 - (V_T/V_L)^2} \right] \quad \text{III.8}$$

Le module d'Young E, le module de cisaillement G et  $\nu$  le coefficient de Poisson peuvent être calculés à partir de  $V_L$ ,  $V_T$  et de la masse volumique  $\rho$  (6, 7) :

$$E = \left[ \frac{3 - 4(V_T/V_L)^2}{1 - (V_T/V_L)^2} \right] \rho V_T^2 \quad \text{III.9}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{III.10}$$

$$\nu = \frac{2(V_T/V_L)^2 - 1}{2[(V_T/V_L)^2 - 1]} \quad \text{III.11}$$

Ce traitement de la signature acoustique peut être représenté d'une manière schématique par l'organigramme ci-dessous (figure III.22).

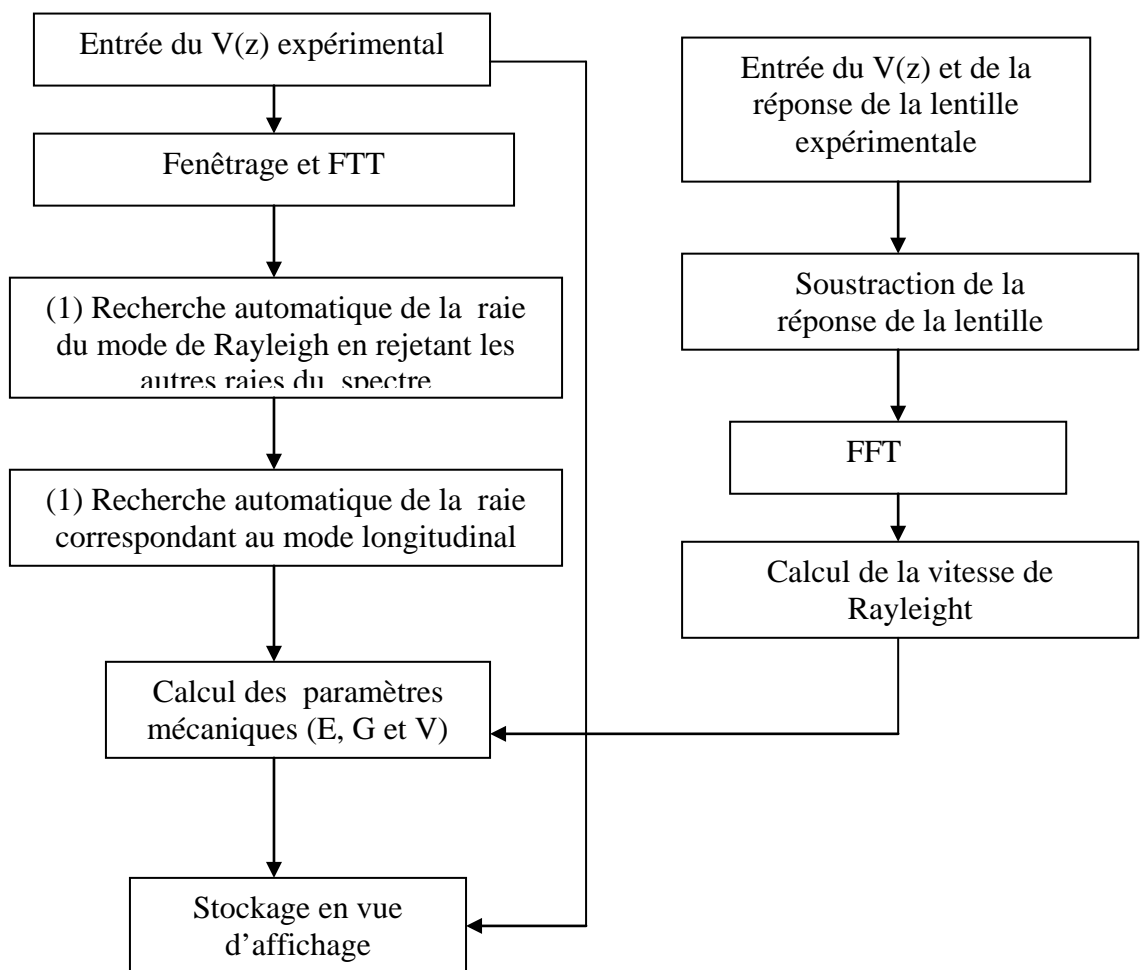


Figure III.22 - Organigramme de traitement des données signature acoustique  $V(z)$ .

## Conclusion

Après la présentation des différentes méthodes d'élaboration des céramiques ainsi que les moyens expérimentaux les plus couramment utilisés pour déposer les films, nous avons utilisé les techniques CVD (Chemical Vapor Deposition) et ablation laser pour réaliser les couches YBCO/PBCO. En plus, la technique de dépôt par CVD est en cours de réalisation avec celle de l'arc pour élaborer des nanotubes de carbone par les équipes de recherche du laboratoire LEREC.

La microscopie acoustique est une technique de caractérisation non destructive qui permet de déterminer les paramètres et phénomènes relatifs élastiques des matériaux. On a montré le rôle capital du pouvoir réflecteur à l'interface liquide de couplage et matériau et introduit les bases du modèle de  $V(z)$  à partir de l'équation de Shepard-Wilson pour le traitement de  $V(z)$ .

## Introduction

Dans ce chapitre sont présentés, d'une part, les méthodes suivies pour l'élaboration des phases Y-123 (YBCO) et Pr-123 (PBCO) et les conditions d'obtention de la phase pure et homogène, à partir des deux voies (carbonate et nitrate), et d'autre part, les deux techniques de dépôt des couches YBCO/PBCO/SrTiO<sub>3</sub> ainsi que les résultats obtenus.

En deuxième étape, une approche théorique de la signature acoustique basée sur le modèle Sheppard et Wilson (développée au laboratoire LEREC), utilisant les densités du liquide de couplage (l'eau) et les vitesses  $V_L$  et  $V_T$ , sera appliquée pour les jonctions Josephson bicouches et tricouches.

Les poudres et les céramiques ont été élaborées au laboratoire LEREC, université de Annaba tandis que les couches minces orientées avec l'axe a perpendiculaire à la surface des substrats SrTiO<sub>3</sub>(100) et SrTiO<sub>3</sub>(110) ont été élaborées au laboratoire ISMRa, France par ablation laser et par CVD. Selon la qualité cristalline et morphologique, l'épaisseur et la nature du dépôt, on a utilisé des conditions expérimentales spécifiques. Ces deux techniques sont très adaptées aux dépôts multicouches (épitaxies) sous ultra vide ou sous atmosphère contrôlée.

### IV.1 Elaboration de Y-123, Pr-123

La complexité du diagramme ternaire explique qu'on obtienne difficilement une phase pure et une céramique homogène avec la morphologie désirée. Ainsi, il est important d'étudier la physico-chimie de la synthèse afin de pouvoir optimiser les paramètres tels que le mélange, broyage, la cinétique de montée en température, la durée des paliers, l'atmosphère...etc. Nous avons élaboré des échantillons par voie de la réaction à l'état solide (solid state reaction). La décomposition lente du carbonate de baryum impose des cycles de calcination de longue durée ou à des températures élevées (> 950 °C) combinés à des opérations répétées de broyage calcination. L'homogénéité de la poudre finale est obtenue par des séries successives de calcination inter - coupées de broyage. Cette méthode d'élaboration est largement utilisée dans l'industrie, malgré qu'elle présente quelques inconvénients : la réaction est rarement complète, la poudre calcinée est généralement inhomogène en composition, une dispersion de la taille des grains, apparition des impuretés dues au broyage, une faible réactivité des poudres au frittage et une difficulté de reproductibilité.

#### IV.1.1 Choix des précurseurs

Les caractéristiques des composés synthétisés dépendent des caractéristiques des produits de départ, de la taille des particules et l'homogénéisation du mélange, des conditions de calcination (température, atmosphère, ...etc.). Le choix des précurseurs dépend du degré de pureté car les impuretés ont des effets sur les propriétés. Pour limiter la présence des phases indésirables, les matériaux de départ doivent pouvoir être décomposés facilement. La nature de la poudre de départ et sa granulométrie sont des facteurs importants. Une poudre fine permet d'obtenir un produit final, pur et plus dense, à plus basse température.

Dans ce travail deux voies principales ont été suivies :

- la voie carbonate : c'est la voie classique la plus utilisée, mais elle présente plusieurs inconvénients principalement à cause de la température élevée de la décomposition de BaCO<sub>3</sub>.
- la voie nitrate: cette voie utilise les nitrates qui ne mettent pas en jeu de groupements susceptibles de s'éliminer sous forme de CO<sub>2</sub>.



### IV.1.2 Analyse des précurseurs

Les précurseurs de départ jouent un rôle capital dans l'obtention d'une phase pure Y/Pr123. Si les produits de départ contiennent peu ou pas tout d'impuretés, la probabilité de formation de la phase désirée, non entachée par la présence de phases secondaires, est plus grande.

L'analyse par diffraction de rayons X des produits de départ ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{CuO}$ ) permet de définir leur structure et leur pureté (figures IV.1 – IV.5).

Les caractéristiques cristallographiques de chaque précurseur ont été également déduites (Tableau IV.2).

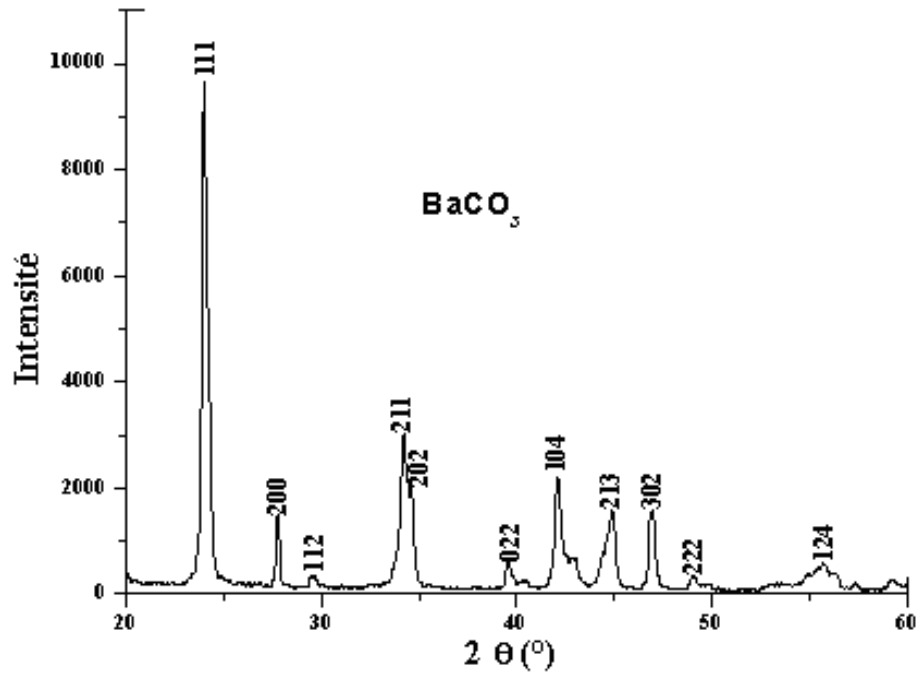


Figure IV.1 - Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{BaCO}_3$

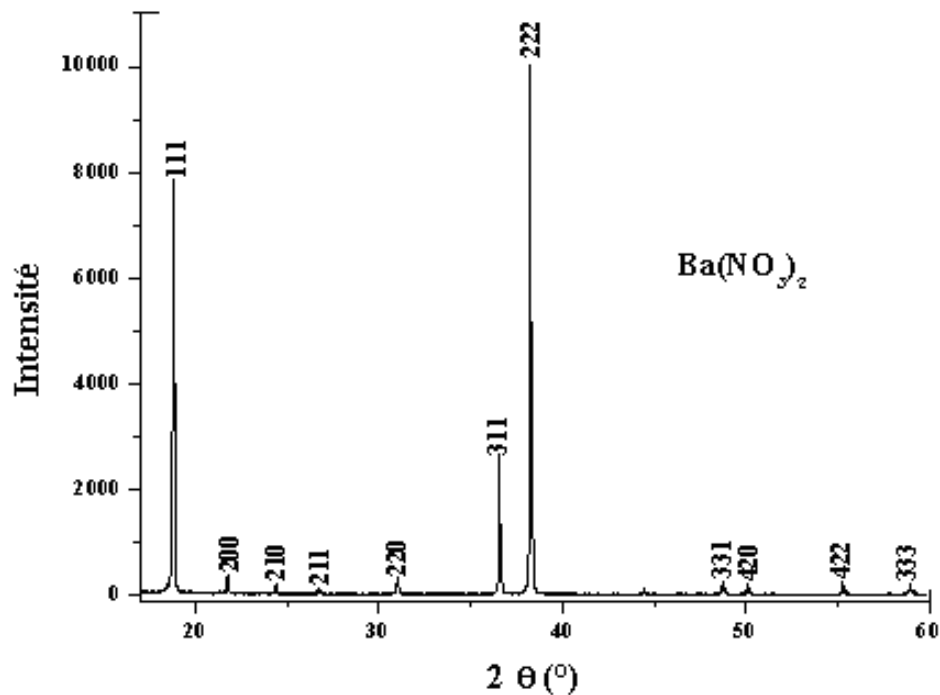


Figure IV.2 - Analyse par diffraction de rayons X de  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

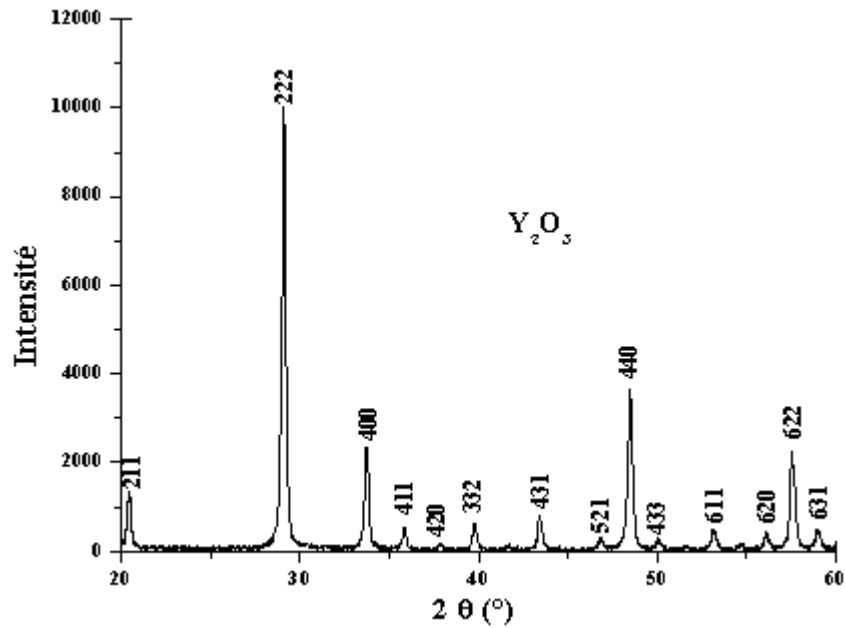


Figure IV.3 - Analyse par diffraction de rayons X de  $Y_2O_3$

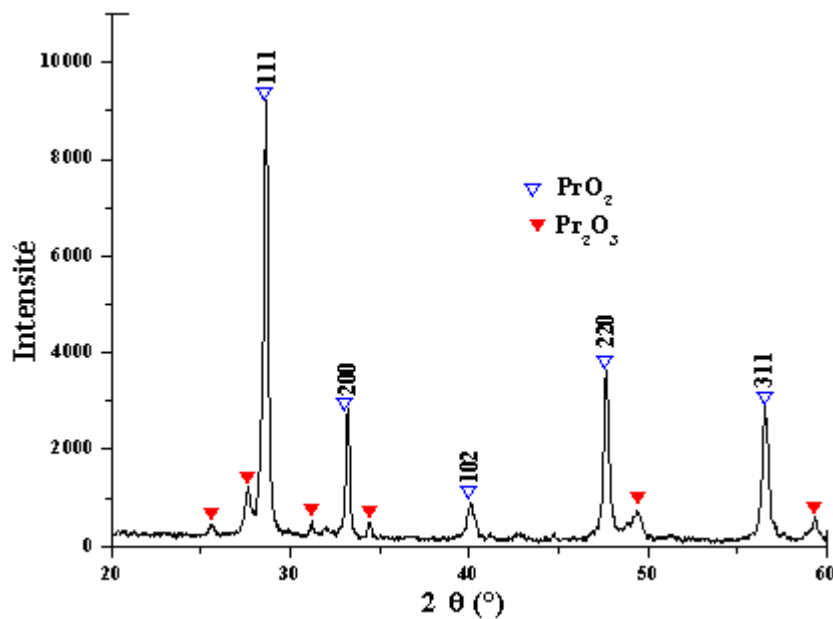
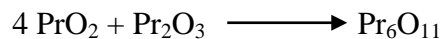


Figure IV.4 - Analyse par diffraction de rayons X de  $Pr_6O_{11}$

L'indexation des spectres s'est faite à l'aide des fiches JCPDS. Il est à noter que le spectre du composé  $Pr_6O_{11}$  ne correspond pas avec le spectre théorique de ce composé. L'indexation du spectre du produit analysé fait apparaître que les pics les plus intenses appartiennent au composé  $PrO_2$  et les pics de moindre intensité coïncident avec ceux du composé  $Pr_2O_3$ . Au vu de ces résultats, nous avons conclu que le précurseur  $Pr_6O_{11}$  est obtenu à partir du mélange selon la réaction :



Les caractéristiques des précurseurs (tableau IV.2), déduits à partir des spectres obtenus, sont concordants avec les résultats obtenus par d'autres équipes de recherche [178-184].

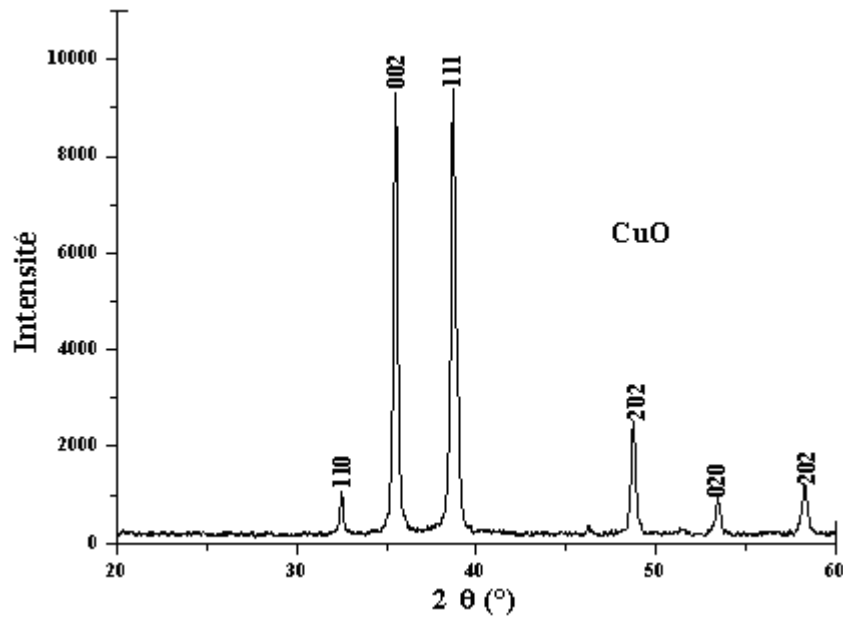


Figure IV.5 - Analyse par diffraction de rayons X de CuO

Tableau IV. 1a - Caractéristiques cristallographiques des précurseurs

Précurseur	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	CuO
Marque et Pureté	Aldrich 99,99%	Aldrich 99,99%	Alfa Aesar 99,95 %	Berkshir 99,935%	Alfa Aesar 99,7 %
Couleur de la poudre	blanche	noire	blanche	blanche	noire
Structure cristalline	Cubique	Cubique	Cubique	Rhomboédrique (T < 811°C) Hexagonale (T > 811°C) Cubique (T ≈ 980°C)	Monoclinique
Groupe d'espace	Ia3	Fm3m	P2 <sub>1</sub> 3	Pnma	Cc
Masse molaire (g/mol)	225,817	1021,46	197,347	261,348	79,549
Point de fusion (°C)	2410	2415	590	1300	1336

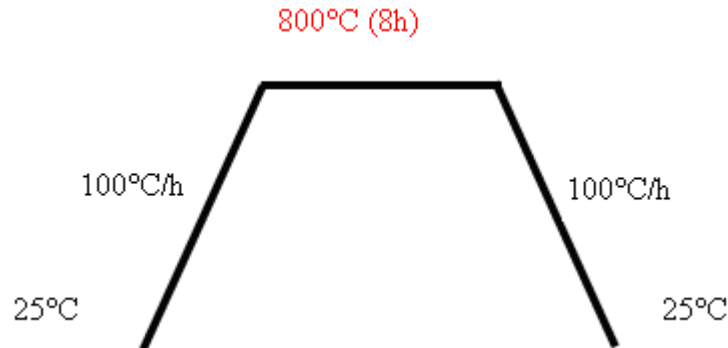
Tableau IV. 1b – Paramètres de maille des précurseurs

Précurseur	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCO <sub>3</sub>	CuO
a (Å)	10.604	5.388	8.123	6.41	4.681
b (Å)	10.604	5.388	8.123	5.27	4.681
c (Å)	10.604	5.388	8.123	8.82	4.681

### IV.1.3 Préparation de Pr-123 (PBCO)

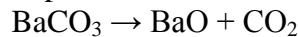
Les poudres de départ, pesées dans les proportions stœchiométriques PrBaCu :1-2-3 et broyées, ont subi une série de traitements thermiques sous air dans le but de l'obtention de la phase Pr-123.

- Le premier cycle thermique (figure IV.6) : une montée en température avec une vitesse de 1,7°C/min (ou 100°C/h) à partir de la température ambiante jusqu'à T = 800 °C, un maintien à 800 °C pendant 8h et puis un refroidissement jusqu'à l'ambiante avec une vitesse de 1,7°C/min.



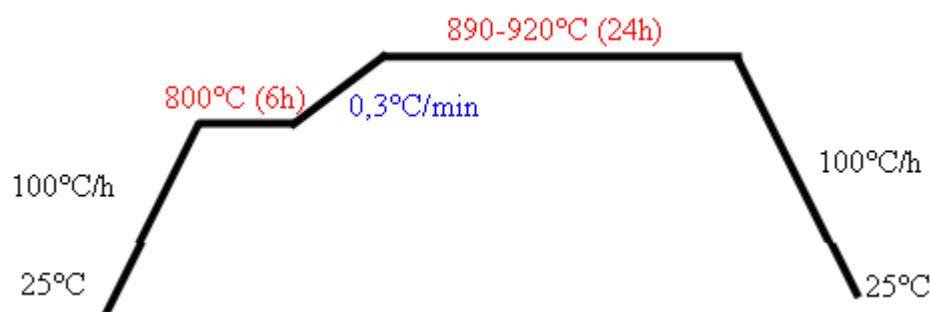
**Figure IV.6-** Premier cycle thermique du composé Pr-123

Ce cycle a pour but principal la décomposition du carbonate de baryum selon l'équation :



Bien que, BaCO<sub>3</sub> pur est stable jusqu'à T = 1015°C sous une pression d'oxygène de 10 mbar, on observe lors de ce premier cycle, la décomposition de BaCO<sub>3</sub> à partir de 750 °C qui se manifeste par une perte de masse du mélange de départ causée par la présence des autres précurseurs. Ce cycle favorise les réactions entre les produits de départ vers 750 °C.

- Le deuxième cycle thermique après un broyage intermédiaire de 2h(figure IV.7) : consiste en une montée en température avec une vitesse de 1,7°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à T = 800°C, un maintien à 800 °C pendant 6h, un second chauffage à une vitesse très lente de 0,3°C/min jusqu'à une température comprise entre 890-920°C, un palier à la température requise pendant 24h et puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante à la vitesse de 1,7°C/min.

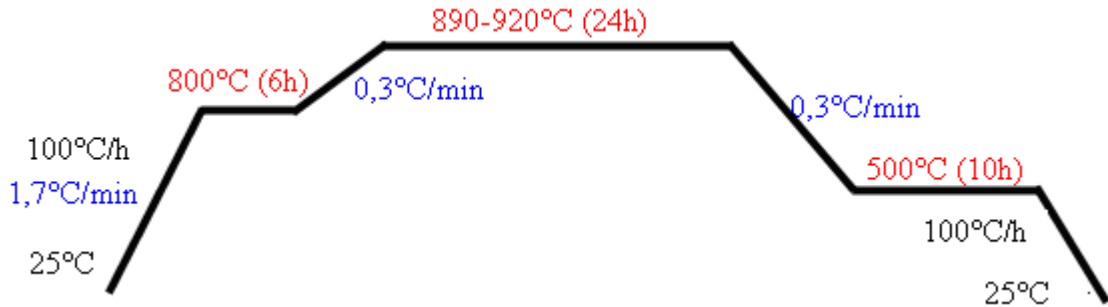


**Figure IV.7-** Deuxième cycle thermique du composé Pr-123

Ce cycle a pour objectif non seulement l'élimination complète des oxydes et des carbonates mais aussi l'amorçage de la réaction de formation de la phase Pr123 par la formation de ponts entre les grains qui favorisent la cinétique de diffusion.

- Le troisième cycle thermique (figure IV.8) : ce cycle ne diffère du précédent que lors du refroidissement qui s'effectue en deux étapes : une première descente très lente avec une

vitesse de  $0,3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $500^{\circ}\text{C}$ , un maintien de 10 h à ce palier et une descente lente de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jusqu'à l'ambiante. Ce cycle sert à éliminer les phases secondaires et les impuretés.



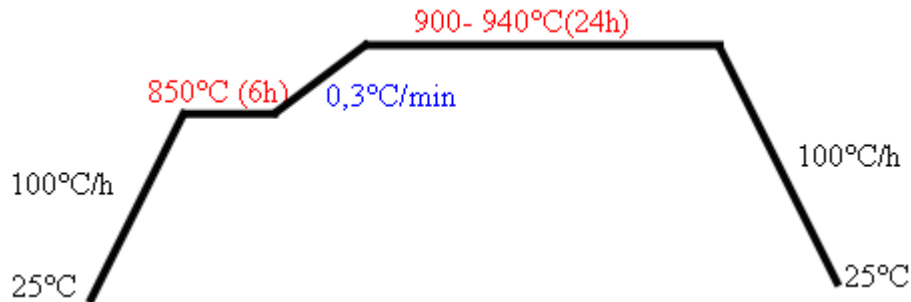
**Figure IV.8** - Troisième cycle thermique du composé Pr-123

Dans la voie carbonate, afin de s'assurer de l'élimination totale des carbonates, les échantillons subissent un quatrième cycle identique au troisième. La température d'obtention de la phase est comprise entre  $900^{\circ}\text{C}$  et  $920^{\circ}\text{C}$ .

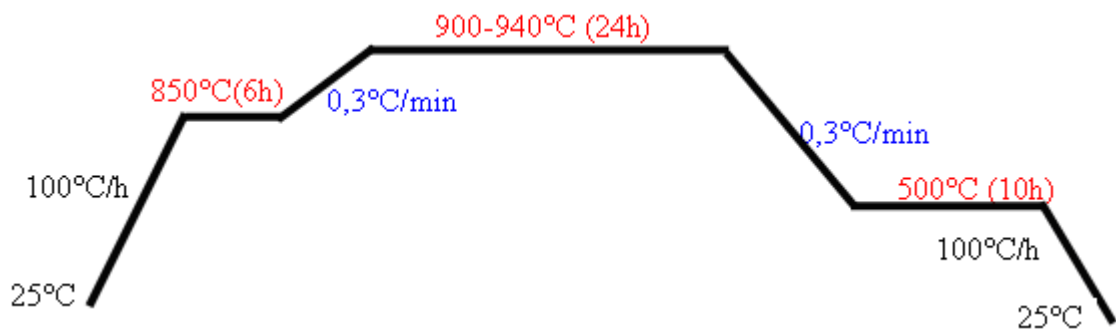
Quant à la voie nitrate, la température d'obtention de la phase est comprise entre  $890^{\circ}\text{C}$  et  $910^{\circ}\text{C}$ , car la température de fusion du nitrate est inférieure à celle du carbonate (Tableau 1), de plus la cinétique de la réaction est meilleure.

#### IV.1.4 Préparation de Y-123 (ou YBCO)

Les mêmes étapes ont été suivies que pour la préparation PBCO, sauf que les températures des paliers des cycles thermiques ont été modifiées à cause de la température de fusion élevée de Y123 par rapport au Pr123 et sachant que la phase à synthétiser se forme toujours à une température juste inférieure à la température de fusion du composé considéré. Les cycles thermiques utilisés sont représentés par les figures IV.9 et IV.10.



**Figure IV.9** - Premier cycle thermique du composé Y-123



**Figure IV.10** - Deuxième cycle thermique du composé Y-123

Par ailleurs, le cycle thermique Pr123 se fait sous air, tandis que celui de Y123 se fait sous oxygène, on fait insérer lentement l'oxygène dans la phase. Le but de ce cycle est l'oxygénation ainsi que l'homogénéisation des échantillons.

#### IV.1.5 Oxygénation des échantillons

L'effet de l'oxygénation influe sur les propriétés des produits synthétisés. Le cycle d'oxygénation (sous flux d'oxygène) de l'échantillon est constitué d'une montée en température de l'ambiante jusqu'à 500°C à la vitesse de 1,7 °C/min, d'un premier maintien de 1h à ce palier, puis d'un refroidissement à 400°C à la vitesse de 0,8°C/min, d'un deuxième maintien 0,01h à 400°C, d'une descente en température à 300°C à la vitesse de 0,16°C/min, d'un troisième maintien de 0,01h à 300°C et enfin d'une descente libre de la température du four pendant 10h jusqu'à la température ambiante (figure IV.11).

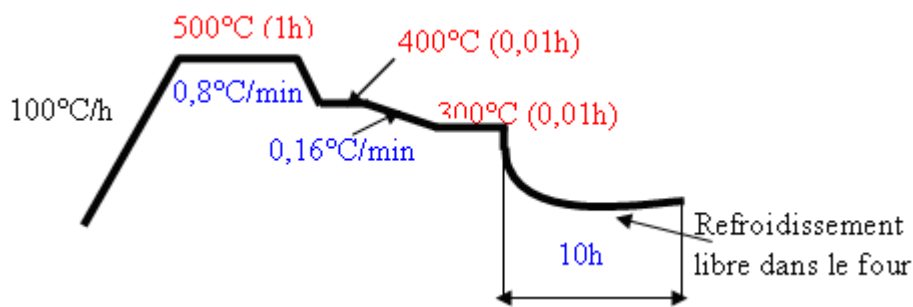


Figure IV.11 - Cycle thermique d'oxygénation

#### IV.1.6 Etude des mécanismes de refroidissement

Pour l'étude de l'effet des conditions de refroidissement sur les propriétés cristallographiques et physiques des composés, deux échantillons ont été synthétisés en utilisant les poudres comme produits de départ : le premier échantillon est refroidi dans le four avec une vitesse très lente sous flux d'air tandis que l'autre a subi une trempe à l'air libre.

Les deux échantillons sont soumis aux mêmes cycles thermiques sauf pour le refroidissement. La température maximale des cycles thermiques atteinte est de 950°C. Cette température est choisie de manière à purifier l'échantillon par l'élimination des phases secondaires.

Les étapes de la préparation des échantillons consistent en une pesée des quantités stœchiométriques des précurseurs, un séchage à 100°C pour éliminer l'humidité, un broyage servant à minimiser la taille des grains des produits de départ et à augmenter les surfaces de contact entre les grains et ainsi les rendre plus réactifs, un premier cycle thermique (figure IV.12) servant simultanément à la décomposition des produits de départ et la formation de la phase, un broyage intermédiaire pour supprimer les agglomérats produits lors du 1<sup>er</sup> cycle thermique, ensuite un deuxième cycle thermique (figure IV.13) à une température relativement plus élevée pour purifier la phase et enfin la répétition du dernier cycle avec un broyage intermédiaire pour obtenir l'homogénéisation des échantillons.

Après broyage intermédiaire et désagglomération les poudres ont été pressées uniaxialement à une tonne sous forme de pastilles de 13 mm de diamètre.

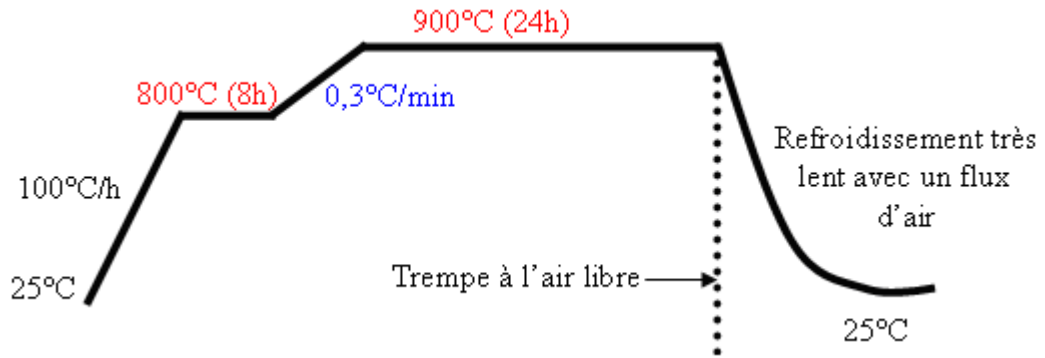


Figure IV.12- Premier cycle thermique de refroidissement

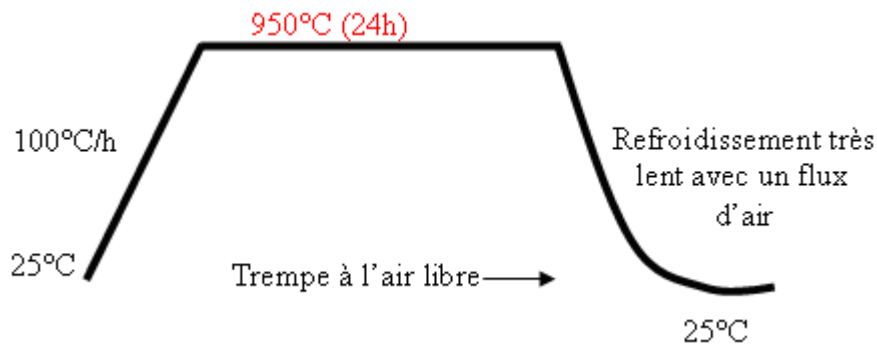


Figure IV.13- Deuxième cycle thermique de refroidissement

## IV.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée sur le mélange des précurseurs  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{CuO}$  dans la stœchiométrie 123 pour déterminer l'intervalle du domaine de température de leur décomposition et le domaine où l'échantillon prend de l'oxygène (figure IV.14).

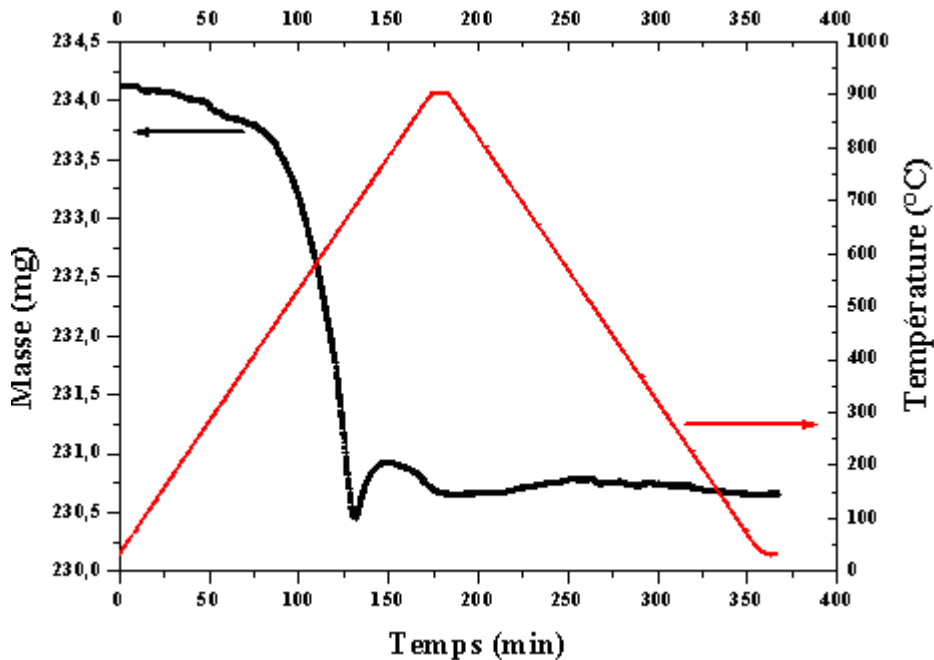
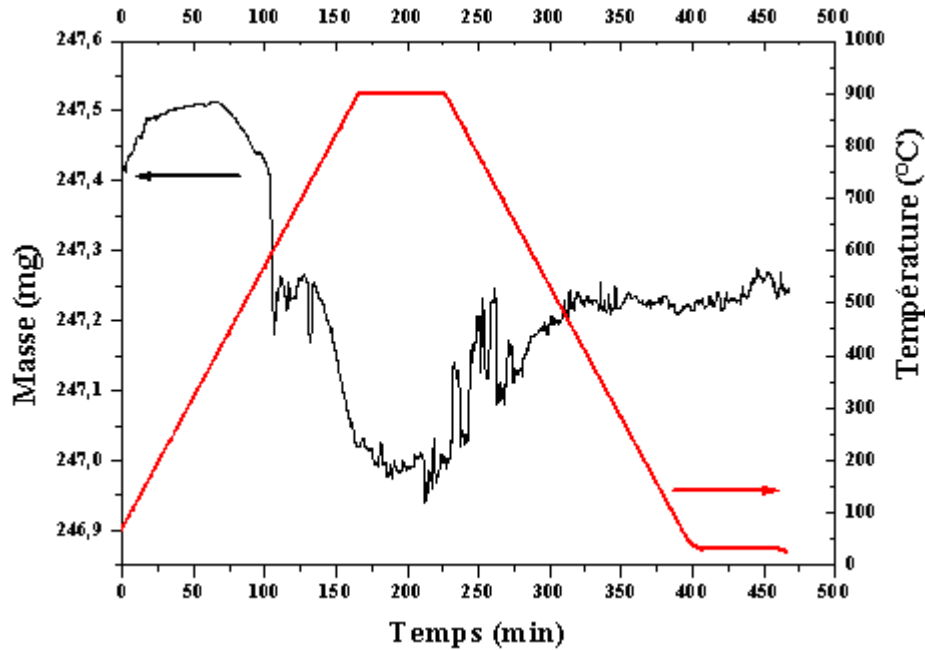


Figure IV.14 - Analyse thermogravimétrique du mélange des précurseurs Pr-123

Il a été constaté, pour le mélange des précurseurs au chauffage, une importante perte de masse jusqu'à la température de 700°C, qui correspond principalement à la décomposition de  $\text{BaCO}_3$ . Dans l'intervalle de température 700°C-800°C, il y a un léger gain de masse qui correspond à la transition tétra-ortho pendant laquelle l'échantillon absorbe de l'oxygène. Au delà de 800°C et au début du refroidissement, est observée une nouvelle mais faible perte de masse. La poursuite du refroidissement n'influe pratiquement nullement sur la masse de l'échantillon et les variations de celle-ci deviennent négligeables.

La même analyse a été également effectuée sur l'échantillon synthétisé. La figure IV.15 montre le résultat de cette analyse.



**Figure IV.15** - Analyse thermogravimétrique de l'échantillon synthétisé Pr-123

On constate que le composé synthétisé Pr-123, sous forme de poudre, présente une importante perte de masse lors du chauffage jusqu'à la température du palier (900°C) ainsi que pendant le maintien isotherme. Au début du refroidissement, il est observé un léger gain de masse qui tend à se stabiliser vers 500°C. A partir de cette température, la masse ne varie plus. Le gain de masse observé, pendant le refroidissement, est dû probablement à l'absorption de l'oxygène. Il est donc intéressant d'effectuer les différents traitements thermiques sous une atmosphère enrichie en oxygène notamment pendant le refroidissement.

La comparaison entre les variations de masse du mélange des précurseurs et du composé synthétisé nous conduit à conclure que l'augmentation de masse est beaucoup plus importante dans le premier cas (0,7 mg) que dans le second (0,2 mg). Ainsi, pour assurer l'oxygénation maximale des échantillons, il est plus intéressant de travailler sous oxygène dès les premiers cycles de calcination.

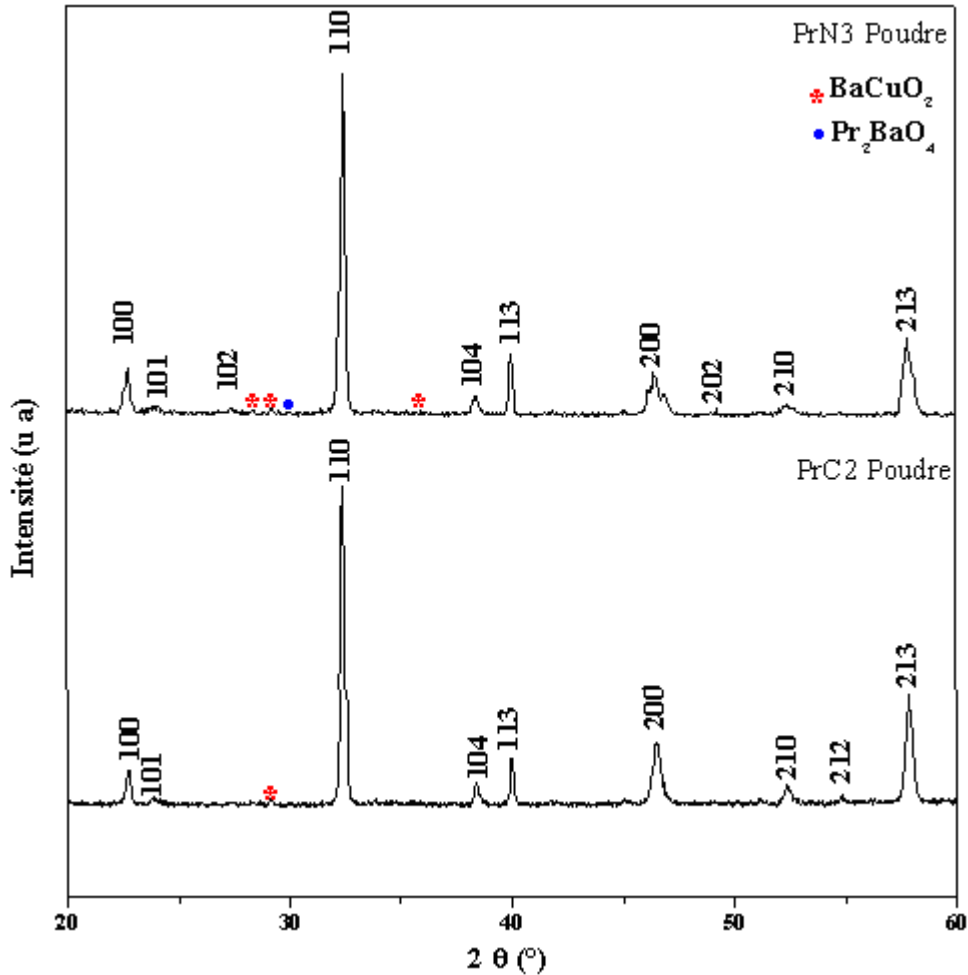
### IV.3 Analyse des échantillons Pr-123 synthétisés sous air statique

Les échantillons Pr123, préparés sous air statique, ont été analysés par les rayons X. Les spectres obtenus sont caractéristiques d'une structure tétragonale (quadratique) de groupe d'espace  $P4/mmm$  ( $D_{4h}^{1/4}$ ). Les spectres montrent que les composés synthétisés sont monophasés. On observe uniquement des différences dans les intensités des pics.



### IV.3.1 Influence du précurseur de baryum

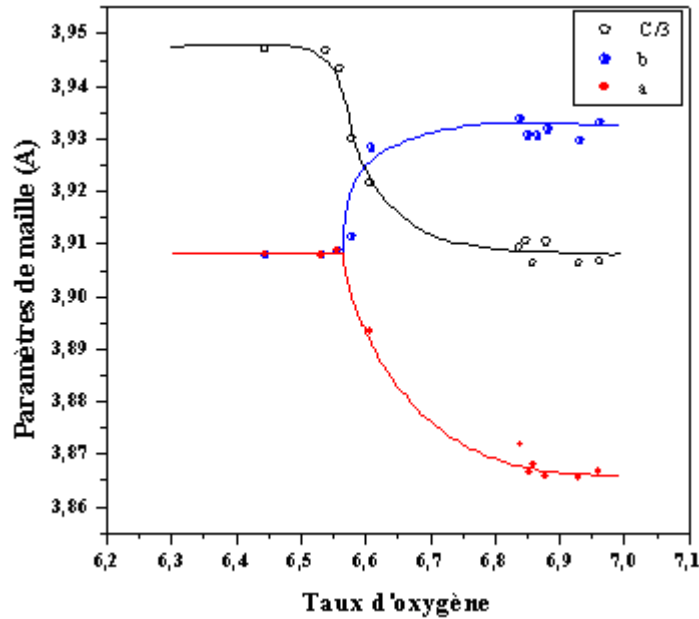
Pour la préparation de Pr123 deux précurseurs différents de baryum ont été utilisés : les nitrates de baryum et les carbonates de baryum. Les spectres de rayons X (figure IV.16) montrent que ces échantillons sont monophasés et possèdent une structure tétragonale avec un groupe d'espace P4/mmm. L'indexation des spectres est faite à l'aide des fiches JCPDS.



**Figure IV.16** - Analyse par diffraction de rayons X des échantillons sous forme de poudre

Les paramètres cristallins calculés à partir des spectres de rayons X sont affinés en utilisant le logiciel CELREF (version 3) basé sur la méthode des moindres carré.

D'autres auteurs ont montré que le taux d'oxygène peut être estimé à partir des résultats de la diffraction des rayons X en étudiant les variations des paramètres de maille en fonction du taux d'oxygène (figure IV.17) [185]. Il est à remarquer que pour les mêmes conditions de synthèse, le taux d'oxygène est plus important dans les échantillons de la voie nitrate que ceux de la voie carbonate. La diffusion de l'oxygène est donc plus facile dans les échantillons de la voie nitrate que dans ceux de la voie carbonate. L'oxygénation difficile des échantillons de la voie carbonate peut être expliquée par la décomposition de  $\text{BaCO}_3$  qui s'effectue à une température proche de celle de la transition de phase tétra-ortho. Il s'ensuit que la quantité d'oxygène qui, en se combinant pour contribuer à la formation de  $\text{CO}_2$ , diminue localement [186]. La décomposition complète de  $\text{BaCO}_3$  ne s'effectue pas en une seule fois, mais en plusieurs étapes. Il est observé à chaque cycle une décomposition partielle qui se traduit par une perte de masse.



**Figure IV.17** - Variations des paramètres de maille en fonction du taux d'oxygène [185].

Sur les spectres de la diffraction des rayons X sont observés l'existence de pics additionnels que l'on a attribué aux phases secondaires :  $\text{BaCuO}_2$  (011) et  $\text{Pr}_2\text{BaO}_4$  (210). L'analyse quantitative des spectres de la diffraction des rayons X permet de déterminer la proportion des différentes phases existantes dans l'échantillon et d'estimer ainsi la pureté de la phase synthétisée.

La proportion des phases secondaires dans l'échantillon synthétisé par voie nitrate est plus importante que celle dans l'échantillon synthétisé par voie carbonate, principalement la phase (011) dont la présence dépend du comportement de  $\text{BaCO}_3$  et  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (Tableau IV.2).

**Tableau IV.2** : Proportion des phases secondaires dans les échantillons PrN et PrC

Nom de l'échantillon	La phase 123 (%)	$\text{BaCuO}_2$ (%)	$\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ (%)
PrN	99,96	0,035	0,005
PrC	99,976	0,024	0

Si l'échantillon est élaboré avec  $\text{BaCO}_3$ , qui possède une température de fusion élevée ( $1300^\circ\text{C}$ ), la phase (123) se forme juste après la décomposition de  $\text{BaCO}_3$  et ce avant toutes les autres phases. La phase (011) n'est détectée qu'après une longue période de la réaction. S'il est élaboré avec  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , ayant un point de fusion bas autour de  $650^\circ\text{C}$ , après sa décomposition il conduit à la formation de la phase  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+\delta}$  (023). La phase (023) est la première formée dans le mélange binaire  $\text{BaO-CuO}$ . A  $700^\circ\text{C}$ , la phase (023) commence à se décomposer partiellement en  $\text{BaCuO}_2$  (011). Les deux phases (011 et 023) coexistent alors en équilibre thermodynamique jusqu'à  $830^\circ\text{C}$ . A partir de  $830^\circ\text{C}$ , la phase (023) se décompose complètement et la phase (011) reste l'unique phase dans le mélange. Avec la présence de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , la phase (023) se transforme en phase (123) phase majoritaire accompagnée de la phase (011) phase minoritaire. Pour une température supérieure à  $800^\circ\text{C}$ , il est observé dans l'échantillon synthétisé par voie nitrate une plus grande proportion de la phase (011) que dans celui synthétisé par voie carbonate. Cette phase reste stable jusqu'à  $950^\circ\text{C}$  parce que la

cinétique de la transformation de la phase (011) à (123) est très lente. Mais la phase (011) se combine avec CuO résiduelle pour former la phase  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ .

### IV.3.2 Influence de la température

Pour étudier l'effet de la température sur les propriétés cristallographiques et sur la présence des phases secondaires, les températures du dernier palier des cycles thermiques ont été modifiées pour les deux voies.

L'analyse par la diffraction des rayons X montre que l'ensemble des échantillons sont monophasés et de structure tétragonale (figures IV.18, IV.19). L'affinement des paramètres cristallins montre que la température n'a pas d'effet sensible sur la structure cristallographique.

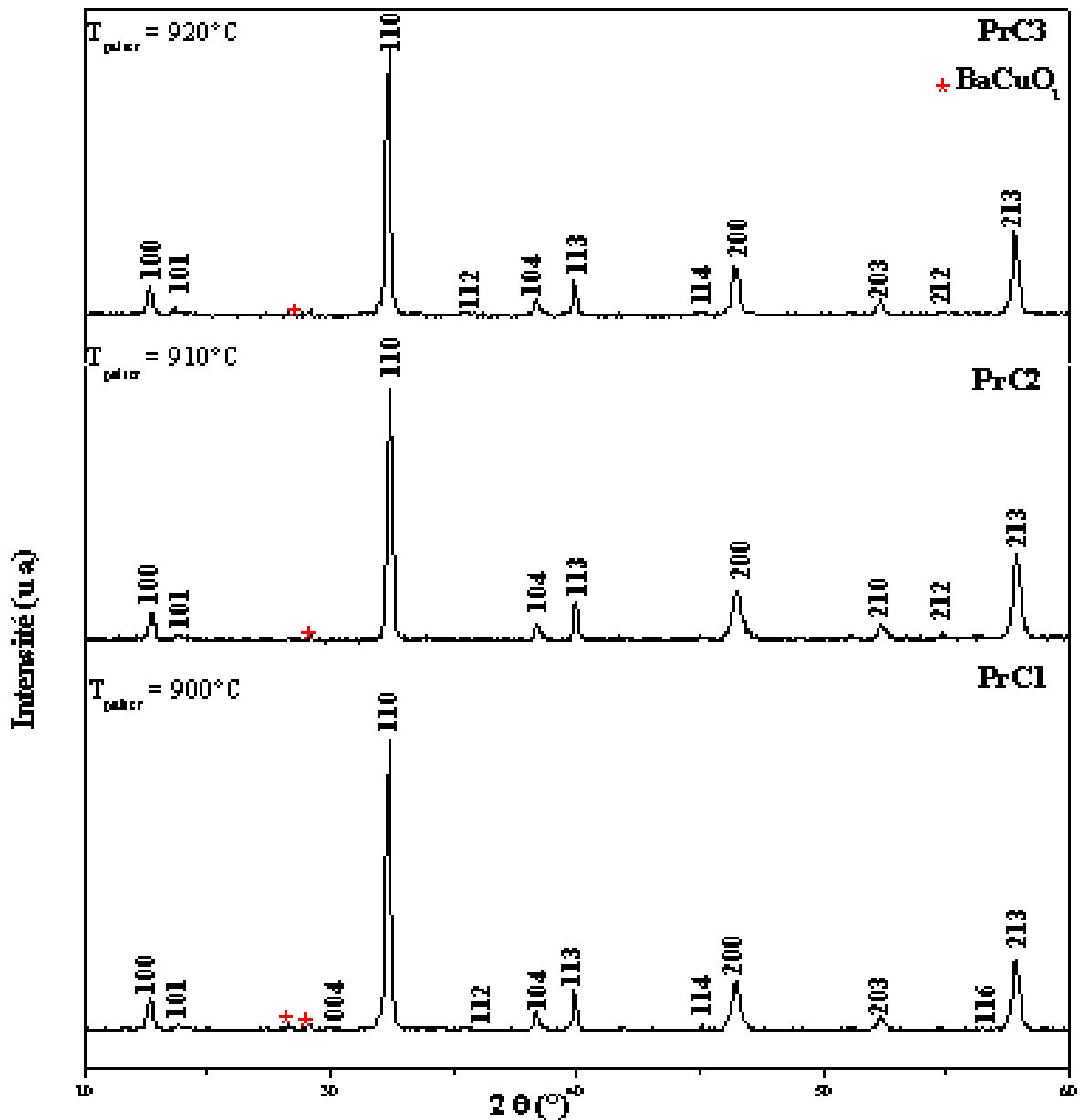
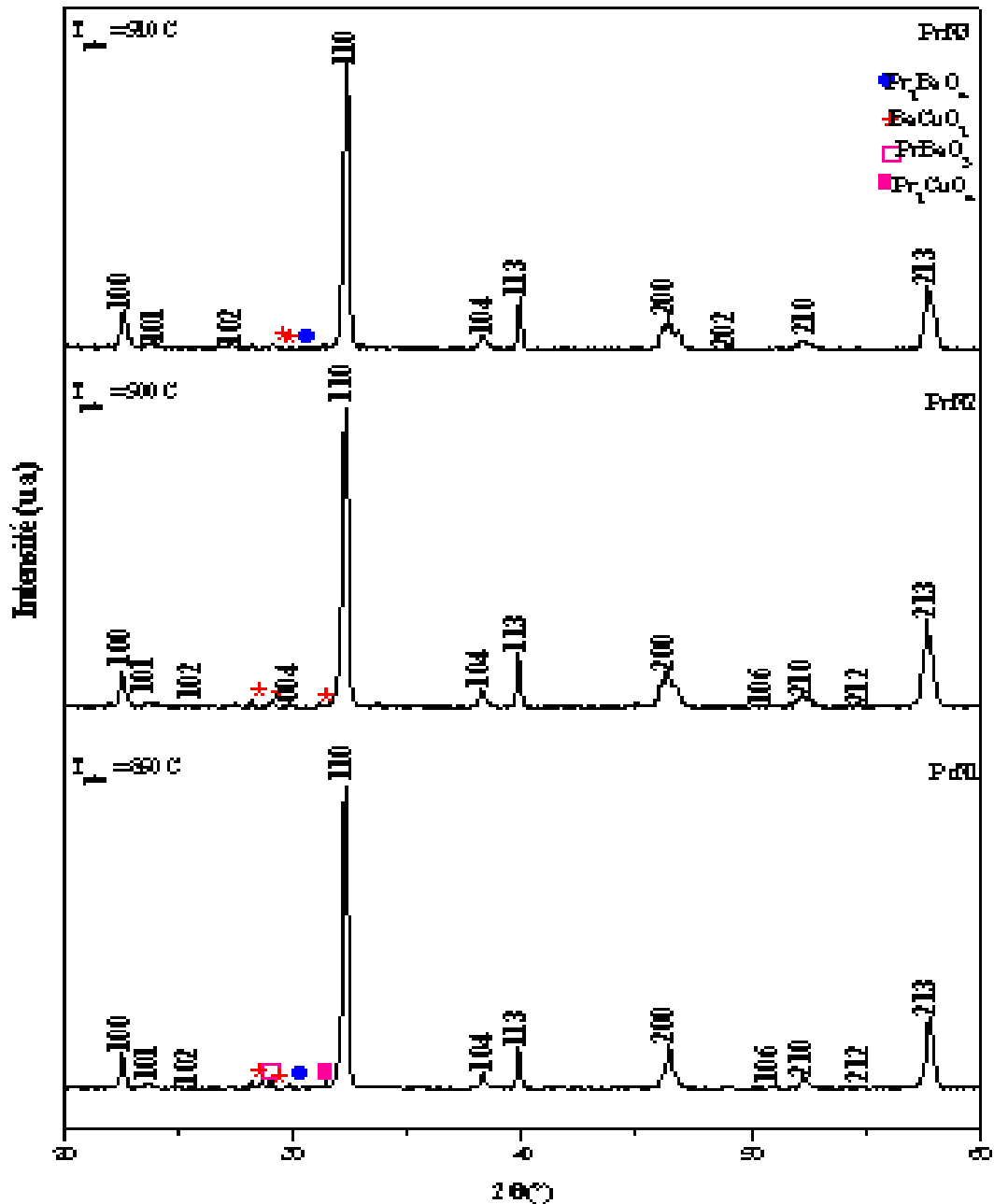


Figure IV.18 : Evolution des diffractogrammes des échantillons (voie carbonate) pour différentes températures de recuit.



**Figure IV.19** - Evolution des diffractogrammes des échantillons (voie nitrate) pour différentes températures de recuit.

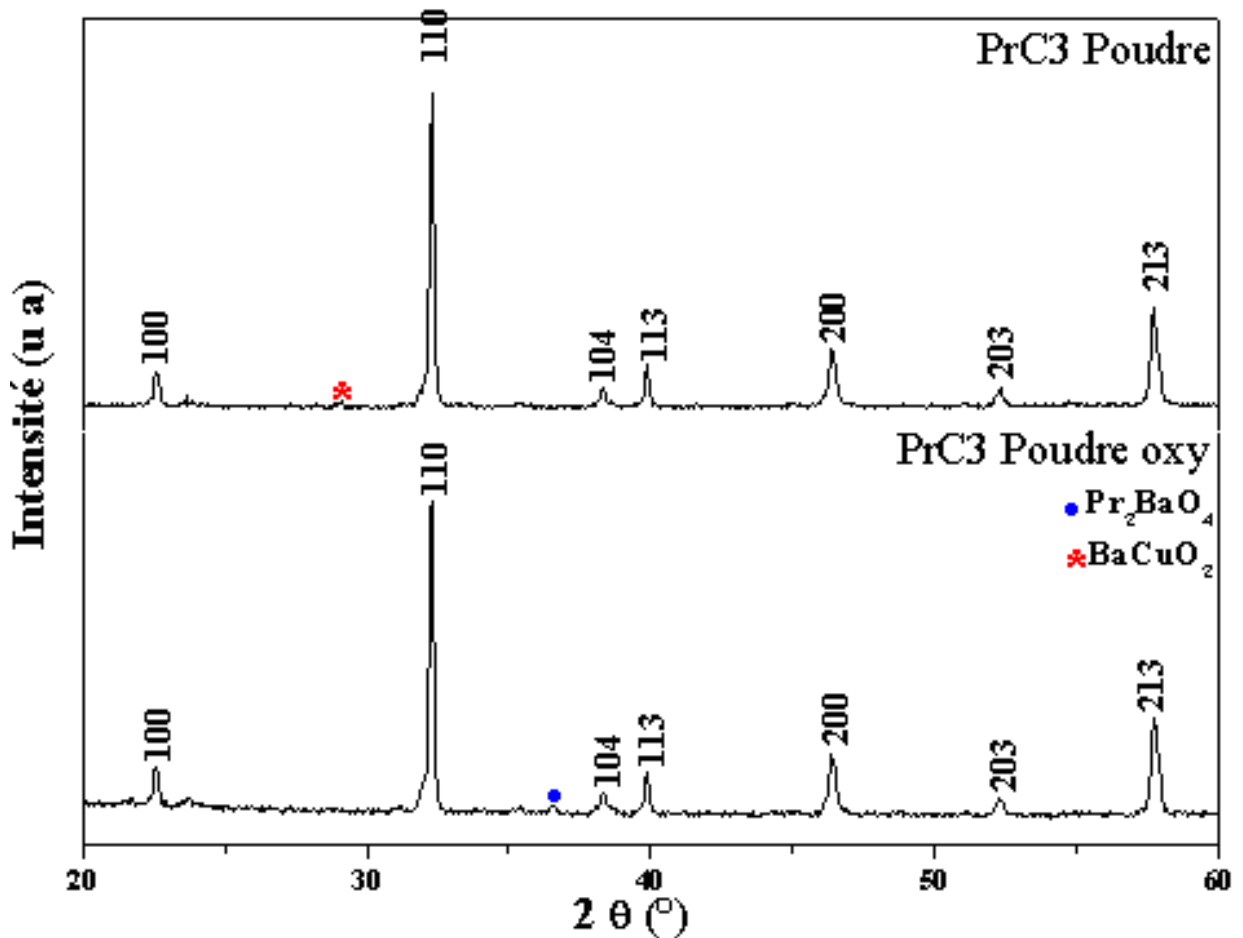
L'estimation du taux d'oxygène montre que les échantillons de la voie nitrate sont toujours plus oxygénés que ceux élaborés par la voie carbonate et que la température n'a pas d'effet remarquable sur le taux d'oxygène car son augmentation est liée directement à la transition de phase tétragonale–orthorhombique qui a lieu à basse température et à forte pression d'oxygène. La concentration des phases secondaires diminue avec l'augmentation de la température dans les deux voies (Tableau IV 3), mais les échantillons de la voie carbonate sont toujours purs que ceux préparés à partir des nitrates. De plus, les échantillons de la voie nitrate présentent d'autres phases secondaires en plus de celle (011) qui sont :  $\text{PrBaO}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  et  $\text{Pr}_2\text{BaO}_4$ . Il est à noter l'absence de traces résiduelles des précurseurs utilisés et de l'Al qui peut résulter de la contamination à partir des barquettes utilisées lors de la calcination.

**Tableau IV.3:** Concentration des phases secondaires dans les échantillons

Nom de l'échantillon	La phase 123 (%)	BaCuO <sub>2</sub> (%)	PrBaO <sub>3</sub> (%)	Pr <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub> (%)	Pr <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> (%)
PrC1 (900°C)	99,96	0,04	0	0	0
PrC2 (910°C)	99,976	0,024	0	0	0
PrC3 (920°C)	99,98	0,02	0	0	0
PrN1 (890°C)	99,93	0,03	0,02	0,01	0,01
PrN2 (900°C)	99,95	0,05	0	0	0
PrN3 (910°C)	99,96	0,035	0	0,005	0

### IV.3.3 Influence de l'Oxygénation

Pour l'étude de l'effet de l'oxygénation sur la structure cristallographique les échantillons ont été traités : un premier a subi un recuit sous oxygène (PrC3) et un second une ATG sous oxygène (PrN2). L'analyse des spectres de diffraction des rayons X montre que ces deux échantillons gardent toujours la même structure tétragonale avec les mêmes paramètres de maille (figures IV.20 et IV.21).

**Figure IV.20** - Spectres de l'échantillon PrC3 avant et après l'oxygénation

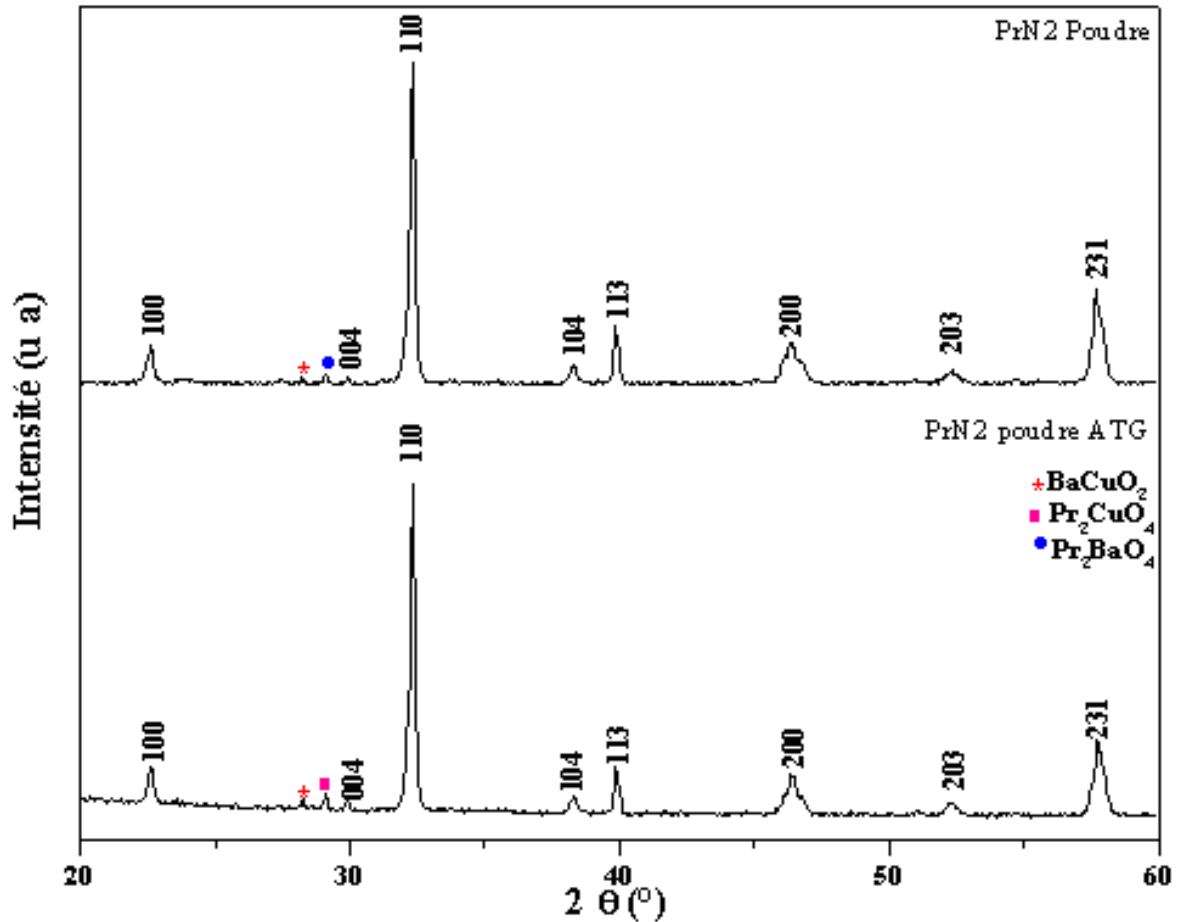


Figure IV.21 - Spectre de l'échantillon PrN2 avant et après l'oxygénation

#### IV.4. Analyse des échantillons Y-123

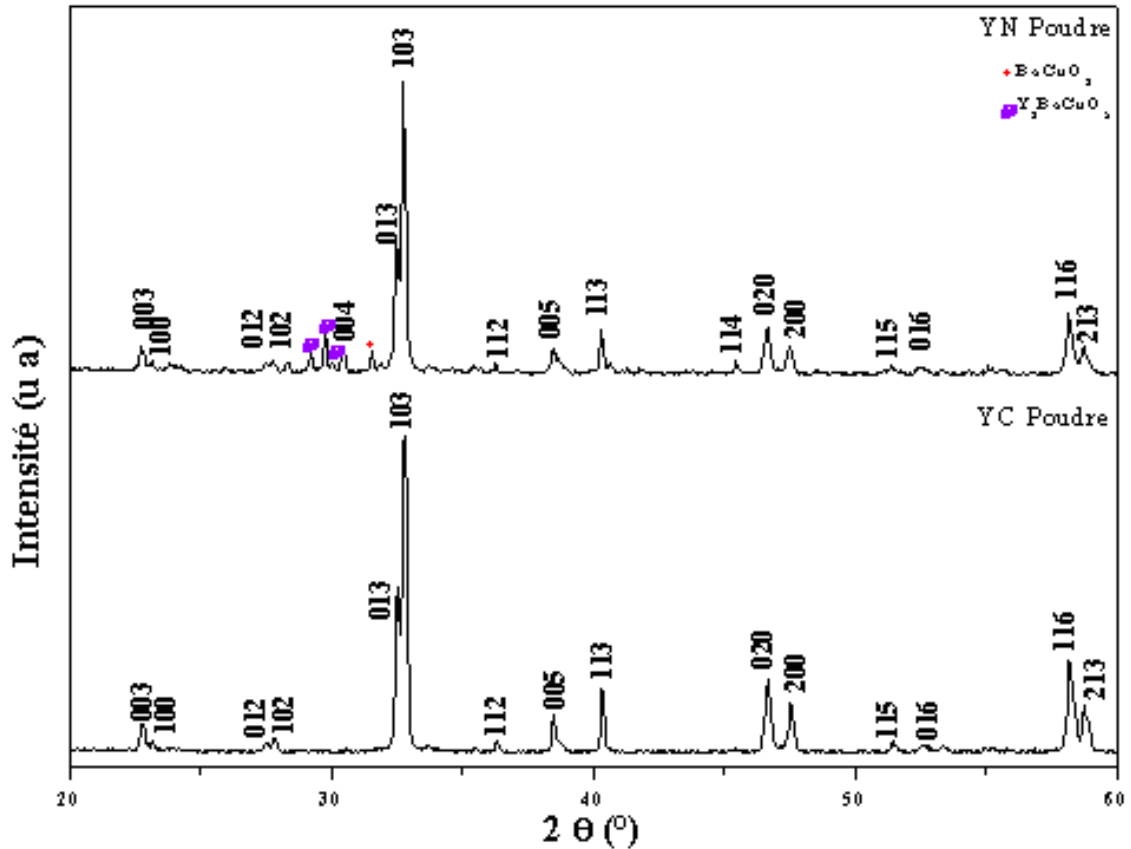
##### IV.4.1 Propriétés structurales

Pour l'élaboration des échantillons Y123, les deux voies ont été utilisées. Les spectres de diffraction des rayons X montrent que les échantillons sont monophasés et de structure orthorhombique (figure IV.22). Malgré les mêmes conditions d'élaboration des échantillons Pr123 et Y123, ces derniers présentent une structure orthorhombique avec un taux d'oxygène plus élevé, ce qui indique une diffusion beaucoup plus facile de l'oxygène dans le composé Y123 que dans le composé Pr123 [186, 187].

Comme dans le cas des échantillons Pr-123, l'échantillon Y-123 préparé par la voie carbonate est pur que celui synthétisé par la voie nitrate (tableau IV.4).

Tableau IV.4 : Concentration des phases secondaires dans les échantillons YN et YC.

Nom de l'échantillon	La phase Y123 (%)	BaCuO <sub>2</sub> (%)	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> (%)
YN	99,88	0,05	0,15
YC	100	0	0



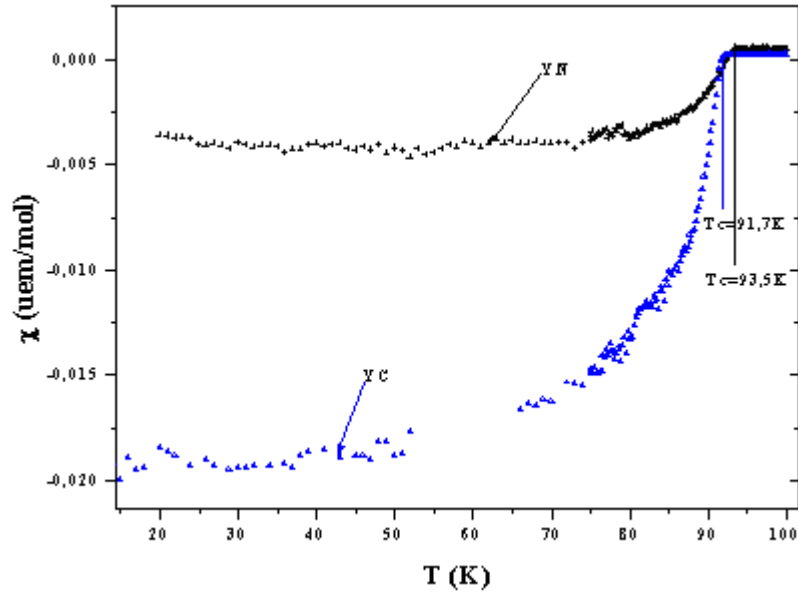
**Figure IV.22** - Spectres de diffraction des rayons X des échantillons YN et YC

Il est à noter la présence de la phase verte (211) comme phase secondaire dans l'échantillon YN et que dans la voie nitrate, la poudre de départ se présente sous forme d'un mélange des oxydes  $3 \text{ CuO} - 1/2 \text{ Y}_2\text{O}_3$  et du nitrate  $2 \text{ Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Or il a été vérifié expérimentalement la dissolution de  $\text{CuO}$  dans le milieu de nitrate de baryum fondu [200]. Donc, dès que  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  commence à se décomposer vers  $650^\circ\text{C}$ , il réagit avec  $\text{CuO}$  dissous pour former l'oxyde  $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+\gamma}$  (023), ceci implique que  $\text{BaCuO}_2$  (011) ne peut pas se former par réaction directe entre  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{CuO}$ . A partir de  $700^\circ\text{C}$  et avec la présence de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la phase (023) commence à se décomposer pour former l'oxyde ternaire  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et la phase (011). Autour de  $800^\circ\text{C}$  l'oxyde d'yttrium, non encore réagi, se combine avec  $\text{BaCuO}_2$  pour former la phase verte  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (211) [188].

#### IV.4.2 Propriétés magnétiques et électriques

Pour déterminer la température critique de transition des échantillons YC et YN, des mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité électrique en fonction de la température (figure IV.23) ont été effectuées.

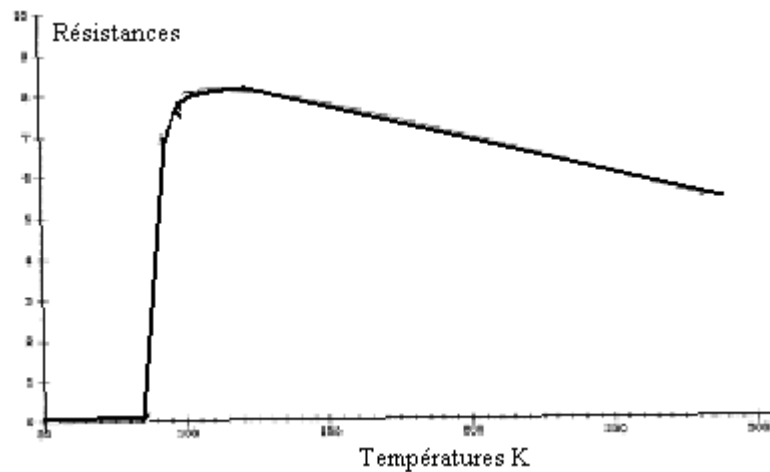
Les mesures montrent que la susceptibilité magnétique devient négative à partir d'une certaine température qui correspond à la température de la transition supraconductrice, ce qui indique que les échantillons YN et YC sont supraconducteurs à haute température critique. Il est à remarquer que volume diamagnétique est plus élevée pour l'échantillon YC (93,5 K) que pour l'échantillon YN (91,7 K) ; cette différence est due principalement au taux d'oxygène plus élevé dans YN.



**Figure IV.23** - Variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température des échantillons YN et YC

La résistivité électrique mesurée en fonction de la température en courant continu entre 25 et 300 K montre une transition supraconductrice nette et abrupte à  $T_c=92\text{K}$  indiquant le comportement supraconducteur, et, un comportement semiconducteur à l'état normal (figure IV.24).

Ces résultats obtenus avec ceux des rayons X confirment la pureté des phases synthétisées et sont en bon accord avec les données de la littérature.



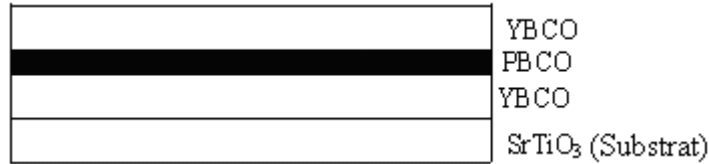
**Figure IV.24** – Résistance en fonction de la température de l'échantillon YC

## IV.5 Elaboration des jonctions YBCO/ PBCO/YBCO

### Introduction

Plusieurs travaux [189-190] ont confirmé le couplage Josephson existant dans la jonction tricouche  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7\pm\delta}$  avec différentes structures (IV.25). La fabrication de ces jonctions dépend essentiellement de la température et de la pression de dépôt, des épaisseurs de la barrière et des deux films YBCO et du type de substrat.





**Figure IV. 25** – Structure d’une tricouche YBCO/PBCO/YBCO

D'énormes progrès ont été réalisés pour la synthèse de ces tricouches orientées axe-a et axe-c. D'autres chercheurs [191-193] ont proposé des structures des jonctions épitaxiées YBCO/PBCO dans le but de contrôler l'orientation des films YBCO en raison de l'anisotropie de la longueur de cohérence. Les jonctions tricouches YBCO/PBCO/PBCO orientées axe-c possèdent une anisotropie dans le plan comparées aux films orientés axe-a.

Y. OKABE et al [193] ont expliqué les mécanismes de l'effet de proximité dans la jonction PBCO/YBCO orientée axe-c. L. Kiejn et al [193] ont, de leur côté, étudié la jonction Josephson en préparant le film YBCO (40-200 nm) sur un substrat bicristallin MgO (désorientation 24°) à 750-770°C par coévaporation. Le substrat MgO sous forme bicristallin, comparativement aux substrats bicristallins SrTiO<sub>3</sub>, YSZ, NdGaO<sub>3</sub> et La AlO<sub>3</sub> (aluminat de lanthane), convient pour les applications en hautes fréquences (techniques des microondes) en raison de ses faibles valeurs de la constante et de la perte diélectrique.

Après avoir élaboré les poudres YBCO et PBCO par réaction à l'état solide, nous avons procédé à la déposition in situ de films minces YBCO d'épaisseur 100-200 nm sur deux substrats SrTiO<sub>3</sub> (110) et SrTiO<sub>3</sub> (100) (Tableau IV-5) de dimensions 10x10x0.5 mm<sup>3</sup> à 680°- 750°C par ablation laser et CVD sous atmosphère contrôlée. L'interface de la jonction est caractérisée par la mesure de R(T), par microscopies électronique et acoustique (quantitative) en vue de déterminer la morphologie, l'état de surface et les vitesses longitudinale transversale et de Rayleigh et les paramètres élastiques [ V<sub>L</sub>, V<sub>T</sub>, V<sub>R</sub>, E, G,...]. Ces mesures nous permettent de voir l'influence de la surface du substrat sur la croissance cristalline et l'orientation en contrôlant essentiellement la température et la pression.

**Tableau IV.5** : Paramètres caractéristiques des composés

Composé	Capacité calorifique (Cal/mole)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Conductivité théorique $\Omega^{-1}m^{-1}$	T° de fusion °C	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SrTiO <sub>3</sub>	0.9228	3.5837	0.2000	3127	3,905	--	--
YBCO	0.8424	5.9850	0.0267	1373	3,823	3,887	11,67
PBCO	--	5.2300	--	1300	3.901	3,901	11,84

#### IV.5.1 Dépôt de YBCO/ PBCO/YBCO

##### IV.5.1.1 Dépôt par ablation laser

Les échantillons poudres et massifs (cibles) sont préparés selon la procédure indiquée au début de ce chapitre. On a pu transférer des composés polycationiques supraconducteurs à trois cations différents de la cible au substrat.

Nous avons utilisé un laser de puissance YAG-Nd ( $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ ) connecté à un dispositif de dépôt sous ultravide, constitué d'une enceinte de dépôt (quartz, porte substrat chauffant, porte cibles, 10<sup>-7</sup> mbar ou quelques centaines de mbar d'oxygène), un chauffage jusqu'à 800°C, mesure épaisseur, entrée des gaz, multicibles (jusqu'à quatre matériaux) et une enceinte sous

vide secondaire (atmosphère contrôlée). Le faisceau diaphragmé est focalisé avec une incidence de  $35^\circ$  sur la cible (pastille frittée). Le matériau, évaporé selon la normale à la cible, est collecté sur un substrat monocristallin  $\text{SrTiO}_3$  (100) ou  $\text{SrTiO}_3$  (110), placé à environ 38 mm, qui peut être chauffé jusqu'à  $800^\circ\text{C}$ . Une fois les liens des atomes de la cible brisés, les atomes sont éjectés perpendiculairement à la surface en direction du substrat  $\text{SrTiO}_3$ . Les atomes éjectés de la cible forment un plasma. Les atomes formant le plasma sont absorbés en partie par le substrat. La cible doit contenir habituellement la stoechiométrie exacte de la structure cristalline de la couche mince recherchée. Ce processus d'ablation est effectué pendant 20 min sous une pression d'oxygène de 140 mTorr pour un dépôt total d'environ 400 nm et plus.

En ajustant la vitesse de dépôt, la température du substrat et grâce à une pression de l'ordre de  $10^{-11}$  Torr, on a pu faire croître des couches minces épitaxiales continues sous atmosphère régulée d'oxygène. Le chauffage avec laser permet à l'oxygène de diffuser dans l'échantillon dépendant de la concentration ambiante de l'oxygène. Les conditions de dépôt des films étudiés ainsi que leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau IV.6

**Tableau IV.6** - Paramètres de dépôt et caractéristiques des films

Film / Substrat	1 / (110)	2 / (100)	3 / (110)	4 / (100)
Vitesse de déposition	0.1 nm/sec	0.1 nm/sec	0.2 nm/sec	0.2 nm/sec
Vitesse de croissance	3 nm/min	3 nm/min	3 nm/min	3 nm/min
Pression d'Oxygène	140 mTorr	140 mTorr	140 mTorr	140 mTorr
Température Substrat	$650^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$	$650^\circ\text{C}$	$700^\circ\text{C}$
Température de dépôt	$720^\circ\text{C}$	$750^\circ\text{C}$	$720^\circ\text{C}$	$750^\circ\text{C}$
Pression de dépôt	$10^{-11}$ Torr	$10^{-11}$ Torr	$10^{-11}$ Torr	$10^{-11}$ Torr
Pression Refroidissement	$4.10^{-6}$ Torr	$410^{-6}$ Torr	$410^{-6}$ Torr	$410^{-6}$ Torr
Épaisseur des films	100 nm	150 nm	165 nm	200 nm
Tc (R = 0)	72 K	74 K	76 K	74 K
Fréquence du laser	3 Hz	3 Hz	3 Hz	3 Hz
Densité d'énergie du laser	$2 \text{ J/cm}^2$	$2 \text{ J/cm}^2$	$2 \text{ J/cm}^2$	$2 \text{ J/cm}^2$

La pression de gaz proche du substrat est  $10^{-2}$  Torr pendant le dépôt. La vitesse de dépôt est 0.1 nm/s. Température de dépôt de Y-123 (100) sur  $\text{SrTiO}_3$  est  $750^\circ\text{C}$ .

La température du substrat  $\text{SrTiO}_3$  varie entre  $650^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$  pour une vitesse de dépôt constante égale à 0.10 nm/s puis changée à 0.2 nm/s en vue de déterminer les conditions optimales pour la croissance axes (110) et (100).

Nous avons obtenu les films suivants :

Film 1: Pr-123 comme couche barrière, épaisseur 15 nm et Y-123 avec épaisseur 42.5 nm.

Film 2: Pr-123 comme couche barrière, épaisseur 15 nm et Y-123 avec épaisseur 67.5 nm.

Film 3: Pr-123 comme couche barrière, épaisseur 15 nm et Y-123 avec épaisseur 75 nm.

Film 4: Pr-123 comme couche barrière, épaisseur 15 nm et Y-123 avec épaisseur 92.5 nm.

Après dépôt, l'échantillon est refroidi sous atmosphère d'oxygène, celui-ci diffuse à l'intérieur du film, accompagné par une transition de phase tétragonale à orthorhombique, pour former la phase orthorhombique.

L'anisotropie de la vitesse de croissance des cuprates donne la possibilité de croître des films avec différentes orientations, avec l'axe (c) perpendiculaire à la surface, dit film orienté axe-c, ou l'axe (a) perpendiculaire à la surface, dit film orienté axe-a.

Il est préférable de fabriquer des couches avec une orientation cristalline le long des directions a ou b (100) et (110). En effet, la supraconductivité est située dans les plans  $\text{CuO}_2$  de la

structure des oxydes supraconducteurs. La délocalisation électronique dans l'état supraconducteur est plus importante dans la direction parallèle aux plans  $\text{CuO}_2$ . Donc, on peut établir un couplage Josephson et tunnel dans la direction des plans  $\text{CuO}$ :  $\xi_c < C \xi(a,b)$ . Pour cette raison  $\text{SrTiO}_3$  est orienté (100) ou (110).

Il est bien établi que selon les conditions de dépôt, le film YBCO en contact avec le substrat  $\text{SrTiO}_3$  peut présenter deux orientations privilégiées (110) et (103). Les plans  $\text{CuO}$  de la jonction sont parallèles à la direction (001) du substrat  $\text{SrTiO}_3$  (110).

La croissance préférentielle (110) est obtenue pour une température de dépôt plus basse ou une pression d'oxygène plus élevée que la croissance (100).

Bicouche Pr-123/ $\text{SrTiO}_3$  (100) : Croissance du film entre  $650^\circ\text{C}$ - $680^\circ\text{C}$  à  $0.1\text{nm/s}$  (vitesse de croissance). Avec la vitesse  $V= 0.1\text{nm/s}$  correspond à une pure croissance axe-a de Pr-123. La vitesse de croissance influence l'orientation de la couche car il est connu [194] que Pr-123 croît sur  $\text{SrTiO}_3$  suivant un mécanisme 2D dû au bon accord des mailles (voir Tableau VI.6).

Les meilleures conditions pour une croissance Pr123 axe-a correspond à de bonnes vitesses de diffusion superficielle (ou basse température) et ainsi à une pauvre cristallinité. L'astuce est d'augmenter doucement la température du substrat pendant la croissance du film en vue de garder l'avantage des couches axe-a et la vitesse de diffusion à haute température. Dans notre cas, on augmente de  $650^\circ$  à  $700^\circ\text{C}$  (voir Tableau IV.6).

Bicouche Pr-123/ $\text{SrTiO}_3$ (110) : Les conditions de croissance sont les mêmes que celles de la croissance (100). Il y a une compétition entre les orientations (110) et (103). Si les grains orientés (103) sont présents, leur axe sera perpendiculaire aux plans (100) de  $\text{SrTiO}_3$ . La croissance épitaxiale de cette bicouche est seulement orientée (110) sans mélange avec les phases (103). Certains auteurs [195] ont observé une croissance en colonne de haute qualité dans la bicouche orientée (110). Des plans atomiques continus sont vus du substrat en passant par la couche jusqu'au sommet de la surface. Très peu de dislocations d'interface sont observées, comme prévu par le bon accord entre Y-123 et Pr-123(voir Tableau IV.5).

Bicouche Y-123/Pr-123 : A l'intérieur de cette couche le paramètre d'ordre existe à l'interface entre Y-123 et Pr-123. En fait, la bicouche a une bonne interface car il n'y a aucune résistance d'interface significative (ou résistance interfaciale significative). Ceci est dû au fait qu'il n'y a aucun indice de déficience d'oxygène – désordre à l'interface alors que l'expansion thermique de Pr-123 axe-c est similaire à celle de Y-123. Y. Suzuki et al [196] ont montré que la résistivité Pr-123 est dominée par la conduction des chaînes  $\text{CuO}$  dans Pr-123. M. Varela et al [197] ont montré que  $T_c$  est directement reliée à la séparation des bicouches  $\text{CuO}_2$ .

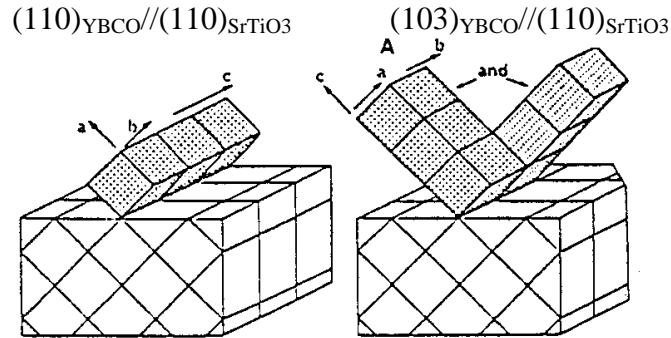
D'après S.J Kim et al [195] la bicouche Pr-123/ $\text{SrTiO}_3$ (100) montre une orientation mixte (100) et (110) pour les films croissants entre  $615^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$  à  $0.21\text{ nm/s}$ . La rugosité varie de  $4.7\text{ nm}$  à  $2.0\text{ nm}$  avec des vitesses de dépôt de  $109\text{ nm/h}$  pour une température égale  $48.4\text{K}$ .

Dans notre cas pour les mêmes conditions d'élaboration, la rugosité pourrait être comprise entre  $2.3$  et  $3.1\text{ nm}$  pour la tricouche YBCO/PBCO/YBCO d'épaisseur  $165$  à  $200\text{ nm}$ , respectivement.

H.AKOH et al. [198] ont utilisé le substrat  $\text{SrTiO}_3$  avec l'orientation (110) pour la fabrication par coévaporation, de la tricouche orientée (103). La température du substrat est fixée à  $720^\circ\text{C}$ , les vitesses de déposition de YBCO et PBCO sont égales à  $0.1\text{ nm/s}$ , les épaisseurs de YBCO (électrode de base), PBCO (barrière) et de YBCO (contre électrode) sont égales à  $140$ ,  $45$  et  $70\text{ nm}$ , respectivement. Pour éviter les réactions chimiques durant le processus de fabrication de la jonction, une couche d'or ( $100\text{ nm}$ ) est déposée in situ sur la surface de la tricouche au dessous de  $120^\circ\text{C}$  (Dimensions des jonctions fabriquées:  $20 \times 20\text{ nm}^2$  et  $30 \times 30$

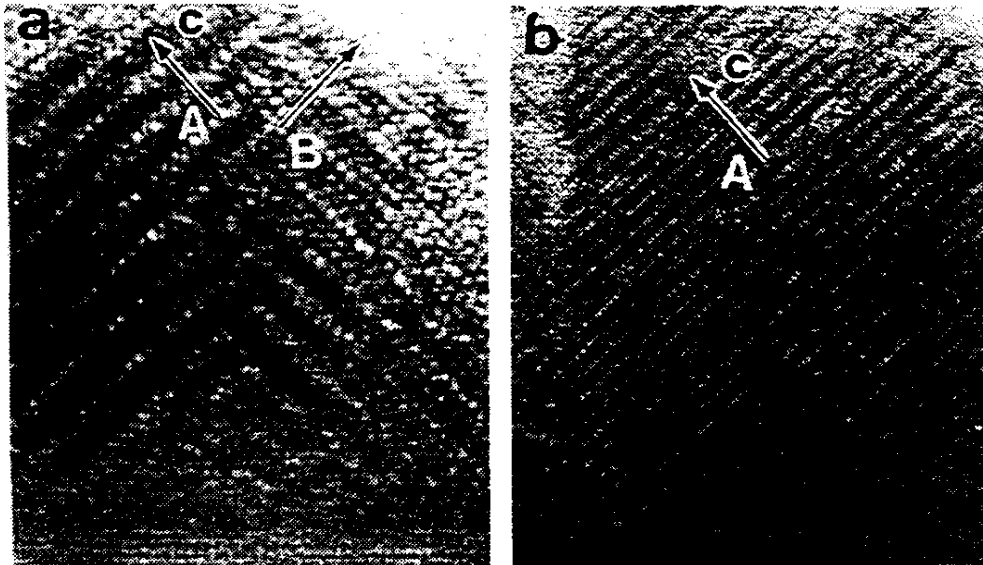
$\text{nm}^2$ ). Les résultats obtenus confirment que l'effet Josephson anisotrope de la jonction provient de l'anisotropie des propriétés magnétiques du film YBCO orienté (103).

Certains chercheurs [199] utilisant le RHEED (Diffraction électronique sous incidence rasante); qui permet de différencier les deux orientations (110) et (103) selon que l'observation se fait suivant la direction (100) ou (110) du  $\text{SrTiO}_3$  ainsi que la diffraction de rayons X en mode du cristal oscillant, qui apporte des informations sur les relations épitaxiales, permet de différencier l'orientation (110) de la (103) et d'observer l'influence d'un substrat à surface vicinale, c'est-à-dire avec une désorientation par rapport à sa normale; ont montré que les films minces déposés sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$  ont une croissance (103) (figure IV.26).



**Figure IV.26** - Représentation des relations épitaxiales entre  $\text{SrTiO}_3$  (110) et YBCO [200].

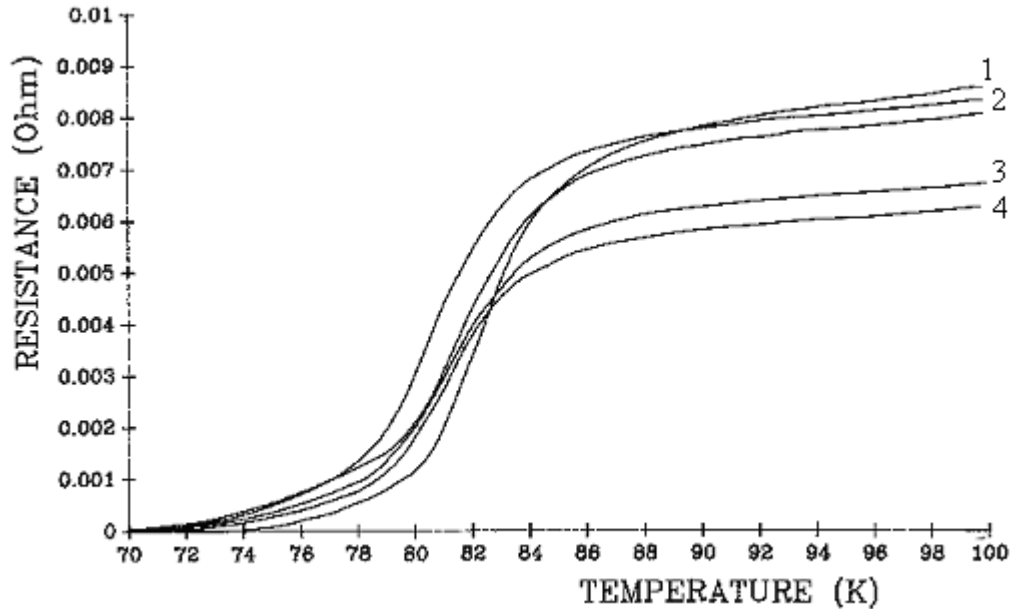
Ce résultat est vérifié par microscopie électronique en transmission (figure IV.27). Sur le cliché figure 2b on peut voir la prédominance d'un domaine (A) par rapport à l'autre (B) [200]. Il faut souligner qu'une particularité de "orientation (103) est la présence de deux types de domaines A et B correspondant à des croissances à  $90^\circ$  l'une de l'autre des plans CuO, tout en conservant la même orientation perpendiculairement au plan de l'échantillon.



**Figure IV. 27** - Observation par microscopie en transmission de la section des films: présence préférentielle d'un domaine sur le film déposé [200].

La figure IV.28 montre les courbes de résistivité en fonction de la température d'une multicouche constituée d'un film de PBCO de 80 nm pris en sandwich entre deux films de YBCO de 40 nm d'épaisseur. Bien que la couche en surface soit une couche isolante, on

observe un comportement supraconducteur avec une chute de la résistivité à 84 K. Il est important de noter que le film de YBCO situé en surface ne présente pas de discontinuité et devient nulle à 84 K. La mesure ne prend en compte que l'épaisseur de la couche extérieure qui est isolante (à savoir 40 nm), mais il est très probable que les lignes de force pénètrent dans la couche supraconductrice ce qui expliquerait l'allure de la courbe de résistivité.



**Figure IV.28 :** Courbes de résistivité en fonction de la température des films YBCO/PBCO/PBCO élaborées par ablation laser

L. Ranno et al. [201] ont étudié l'intercroissance dans les films de  $\text{BiSrCaCuO}$  déposés in situ par ablation laser. Ainsi des couches de  $\text{BiSrCaCuO}$  ont été synthétisées in situ par ablation laser. La croissance s'est faite sur  $\text{MgO}$  (100) à une température de  $660^\circ\text{C}$  et sous une atmosphère de 0,1 à 0,5 mbar de d'oxygène]. L'intercroissance, mailles 2201 intercalées dans une structure 2212 par exemple, se traduit par une disparition de la périodicité suivant l'axe c. Malgré cela les films diffractent toujours, mais les pics (002.1) sont déplacés et élargis. L'intercroissance des trois principales phases de la famille au Bi, (2201, 2212 et 2212) a été étudiée par simulation des spectres de diffraction de rayons X obtenus, le taux de fautes d'empilement mesuré a été relié à l'écart à la stoechiométrie idéale, mesuré par RBS.

D'autres chercheurs [202,203] ont élaboré des couches minces de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  déposées par ablation laser sur des substrats monocristallins de  $\text{MgO}$ . Parmi les paramètres entrant en jeu, la pression d'oxygène pendant le dépôt a été particulièrement étudiée. Les pressions donnant les meilleures températures critiques sont élevées (0.6-0.8 mbar) lorsque la température du substrat est choisie quelques degrés en dessous de la température de décomposition des couches. Cependant, une meilleure cristallisation des films (mesurée sur les diffractogrammes de rayons X ou observée au microscope électronique en transmission) est obtenue lorsqu'une pression moins élevée d'oxygène est utilisée. Le problème clef consiste donc à obtenir des couches à relativement basse pression d'oxygène, afin d'obtenir une excellente cristallisation, et à trouver une voie pour augmenter l'oxydation des dépôts.

#### IV.5.1.2 Dépôt par CVD (Chemical vapor deposition)

Le schéma du réacteur CVD que nous avons utilisé s'agit d'un réacteur cylindrique en quartz, les sources sont constituées par quatre fours, qui assurent un gradient thermique (inférieur au degré sur plusieurs centimètres de longueur). A l'intérieur de chacun d'entre eux, se trouvent les différents précurseurs organométalliques solides (yttrium, praséodyme, cuivre et baryum) contenus dans des barquettes d'alumine. Un gaz vecteur, injecté à l'entrée de chaque source, transporte les vapeurs des précurseurs jusqu'à une chambre de mélange, puis vers le réacteur (le contrôle des débits de gaz dans les lignes s'effectue à l'aide de débitmètres massiques). L'oxygène est injecté séparément au voisinage du substrat, qui est fixé sur un disque d'acier inoxydable perpendiculaire au flux de gaz et placé dans un cylindre en inconel chauffé par induction HF. Un système de vannes chauffées à 230 °C (pour éviter la condensation des précurseurs dans les lignes) permet d'alterner entre Y et Pr. Plusieurs paramètres ont été volontairement figés (pression dans le réacteur : 6,67 hPa, pression partielle d'oxygène 2,6 hPa, débits des gaz vecteurs et cycle de refroidissement). Les films sont refroidis in situ sous 013 hPa d'oxygène jusqu'à 200 °C pendant une heure. Seules les températures de dépôt (750-900 °C) et des sources ont été modifiées. Dans ces conditions, les vitesses de croissance s'élèvent à 300 nm/h sur des substrats monocristallins de SrTiO<sub>3</sub> (100), SrTiO<sub>3</sub> (110) et MgO (100).

Nous avons réalisé quelques essais sans pouvoir les caractériser. Seulement le dépôt des couches a été réalisé. Nous reporterons les résultats dans d'autres études ultérieures.

## IV.6 Traitement V(Z)

En se basant sur le modèle de Shepard-Wilson, une simulation a été effectuée pour traiter numériquement la signature acoustique V(z).

**Tableau IV.7-** Paramètres élastiques des composés

Composés	V <sub>L</sub> m/s	V <sub>T</sub> m/s	V <sub>R</sub> m/s	E (GPa)	G (GPa)	ρ (g/cm <sup>3</sup> )
Pr 123	3489	2179 m/s	1983m/s	59.4	25.2	5.23
Y123	4076m/s	2550 m/s	2320 m/s	85.5	34.2	5.51

Ces signatures permettent de donner connaissant les vitesses longitudinales et transversales et les propriétés élastiques (E, G, ν) du matériau. A partir de ces signatures nous pouvons par une méthode classique prédire le Δz de ces signatures qui permet de donner le V<sub>R</sub> en fonction de la vitesse du liquide couplant. Δz représente la distance entre pics, elle nous permet de déterminer les différentes valeurs de la propagation des ondes de surface et du mode transversal et longitudinal.

Pour de plus amples informations, la transformée de fourrier ou FFT (voir chapitre III) nous permet également de déterminer les paramètres (V<sub>R</sub>, V<sub>L</sub> et V<sub>T</sub>) des différents composés en fonction des pics.

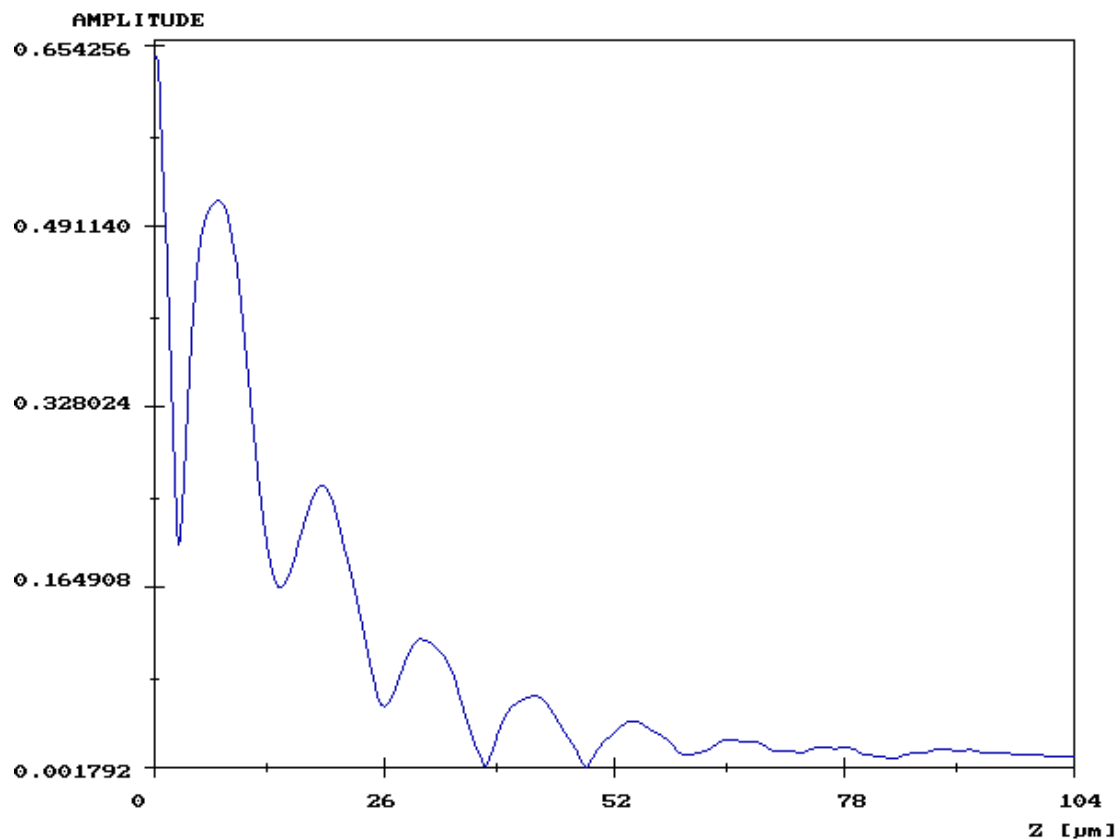
D'après les courbes des figures IV.29 et IV.30, nous remarquons que les signatures acoustiques V(Z) sont différentes, ce qui nous permet de dire que les vitesses de propagation des ondes de surfaces sont différentes.

La figure IV. 31 montre la différence entre les signatures V(z) des deux composés massifs YBCO et PBCO.

Les figures IV.32 et IV.33 montrent la variation de la phase et la variation de l'amplitude des composés YBCO et PBCO massifs.

La figure IV.34 montre les signatures acoustiques de la bicouche YBCO/PBCO ont des oscillations pseudo-périodiques avec des maxima et des minima étroits qui indiquent une périodicité de ces arches, ceci est dû probablement à la bonne qualité de la surface.

La figure IV.35 montre les signatures acoustiques  $V(Z)$  de la tricouche YBCO/ PBCO/YBCO. On remarque sur cette figure, une évolution sensible de la signature acoustique avec l'état de surface. On peut relever entre autre que le nombre d'arches augmente au fur et à mesure que l'état de surface augmente, ce qui entraîne une diminution  $d\Delta z$  (période) des pseudo oscillations.



**Figure IV.29** – Signature acoustique  $V(Z)$  du composé YBCO massif

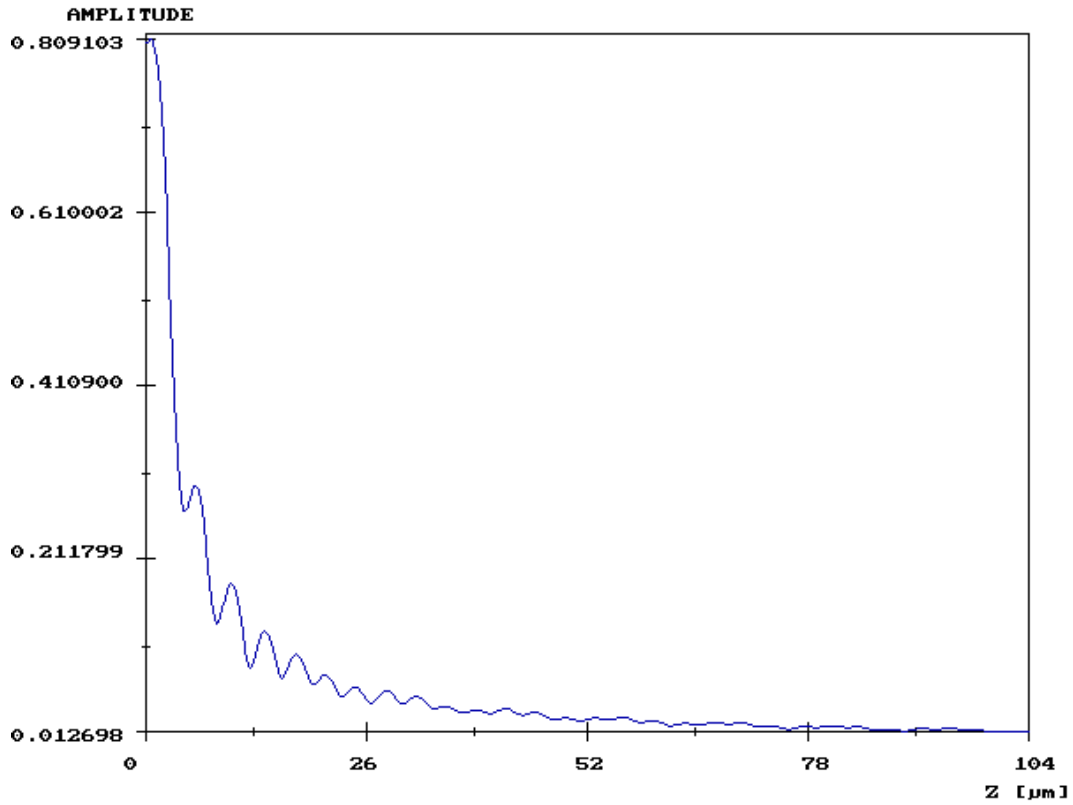


Figure IV.30 – Signature acoustique  $V(Z)$  du composé PBCO massif

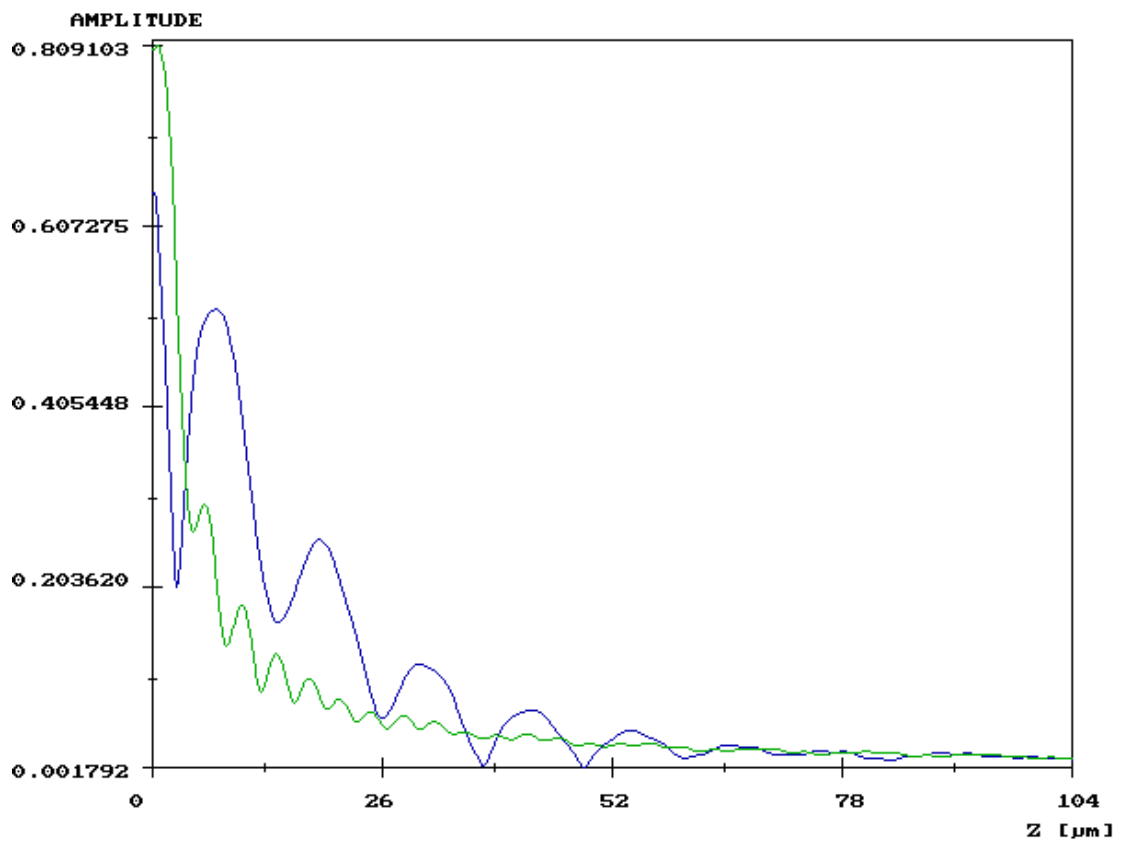


Figure IV.31 – Signature acoustique  $V(Z)$  du composé YBCO et PBCO massif



A partir de la courbe du changement de phase, nous pouvons obtenir l'angle de propagation des ondes longitudinales et de surfaces donc les vitesses  $V_L$ ,  $V_R$  et  $V_T$ .

De la figure IV. 32, nous trouvons l'angle de réflexion  $\theta_R$  pour:

Y-123  $\theta_R = 40,527^\circ$  et Pr-123  $\theta_R = 49,553^\circ$ .

En utilisant les lois de Snell-Descartes qui régissent la propagation des ondes acoustiques on peut déterminer la vitesse  $V_R$  à partir de la courbe du changement de phase et la relation suivante :

$$V_R = \frac{V_{liq.}}{\sin \theta_R}$$

D'où pour : Y-123  $V_R = 2308.38$  m/s et Pr-123  $V_R = 1971.07$  m/s.

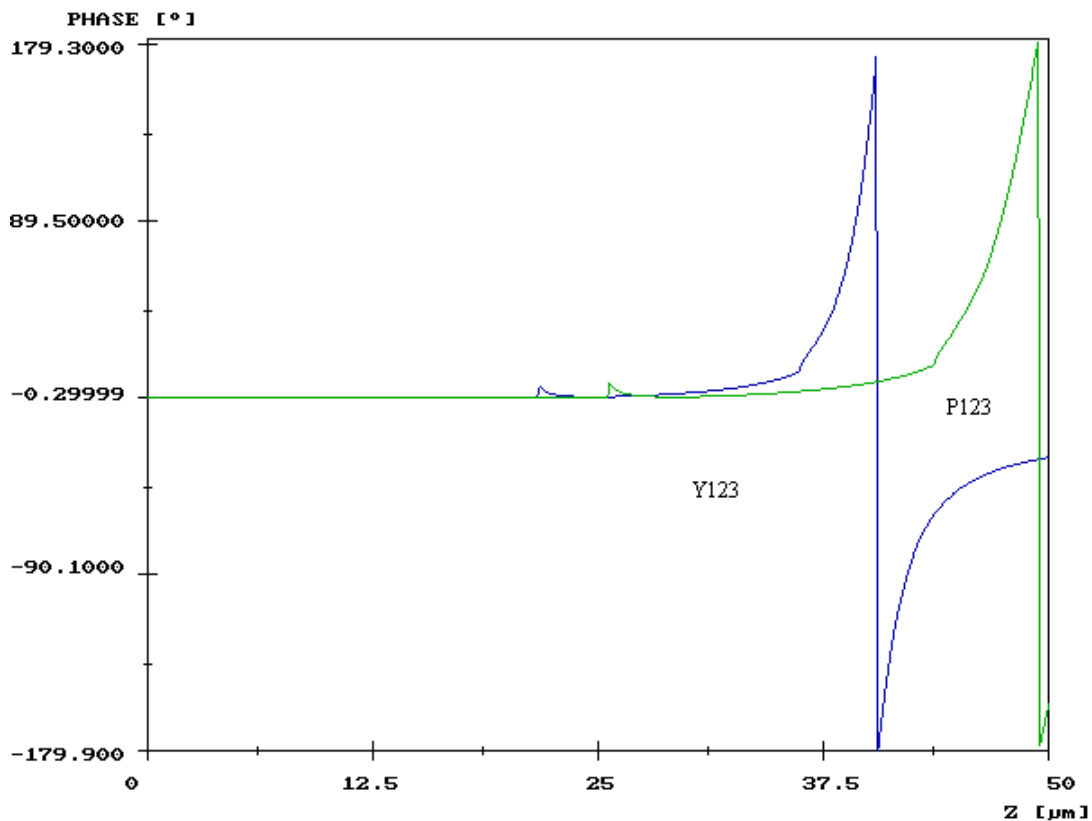
De même, nous pouvons déterminer la vitesse  $V_L$  pour :

Y-123  $V_L = 4025.24$  m/s et Pr-123  $V_L = 3437.51$  m/s

Les valeurs de  $V_T$  sont déterminées à partir de la relation  $V_R = 0.91 V_T$  d'où pour :

Y-123  $V_T = 2536.68$  m/s et Pr-123  $V_T = 2166.01$  m/s

Le calcul de la vitesse de Rayleigh se fait à partir de la signature acoustique sur les figures la périodicité  $\Delta Z$  des interférences est évaluée, en substituant cette valeur dans l'équation de  $V_R$ . A partir de la FFT, le mode de Rayleigh est déterminé à partir du pic le plus important en amplitude. Le calcul de la vitesse longitudinale se fait à partir de la figure, la fréquence spatiale de la raie correspondante au mode longitudinal est :  $\Delta Z = \frac{1}{f_R}$  ce qui nous permet de trouver après calcul la valeur de la vitesse longitudinale.



**Figure IV.32** – Variation de la phase du composé YBCO et PBCO massif

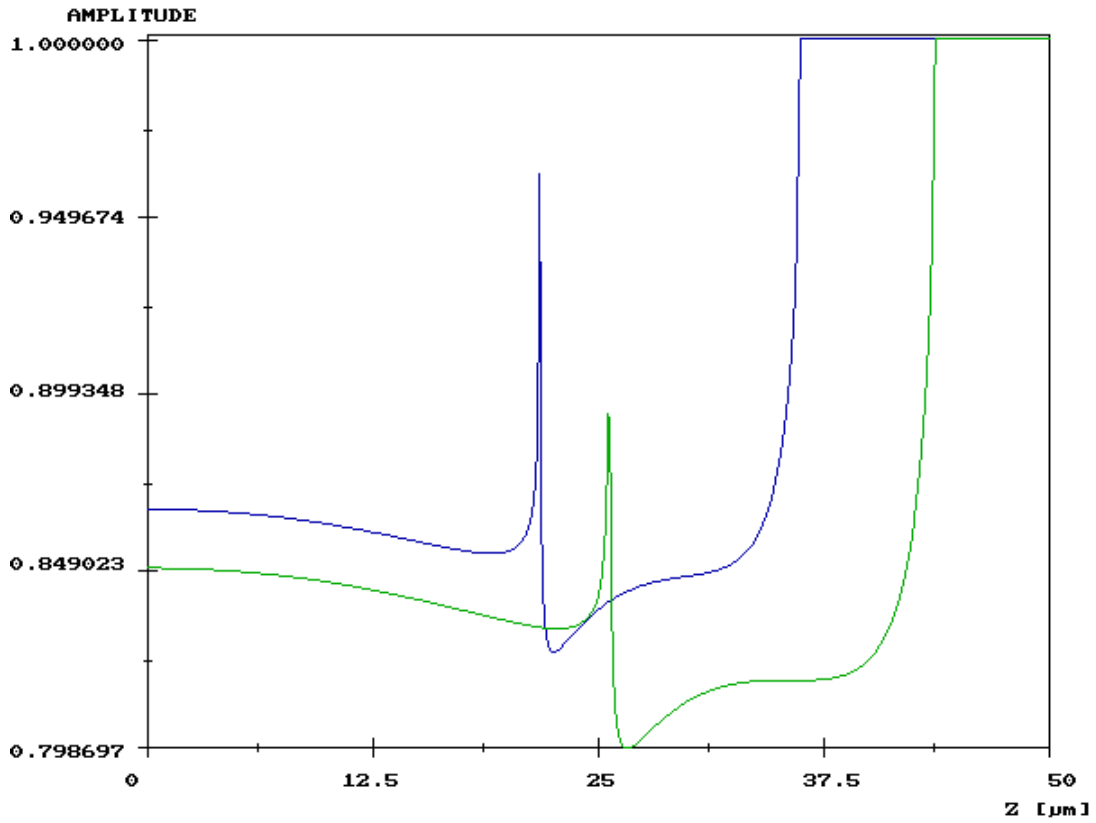


Figure IV.33 – Variation de l'amplitude du composé YBCO et PBCO massif

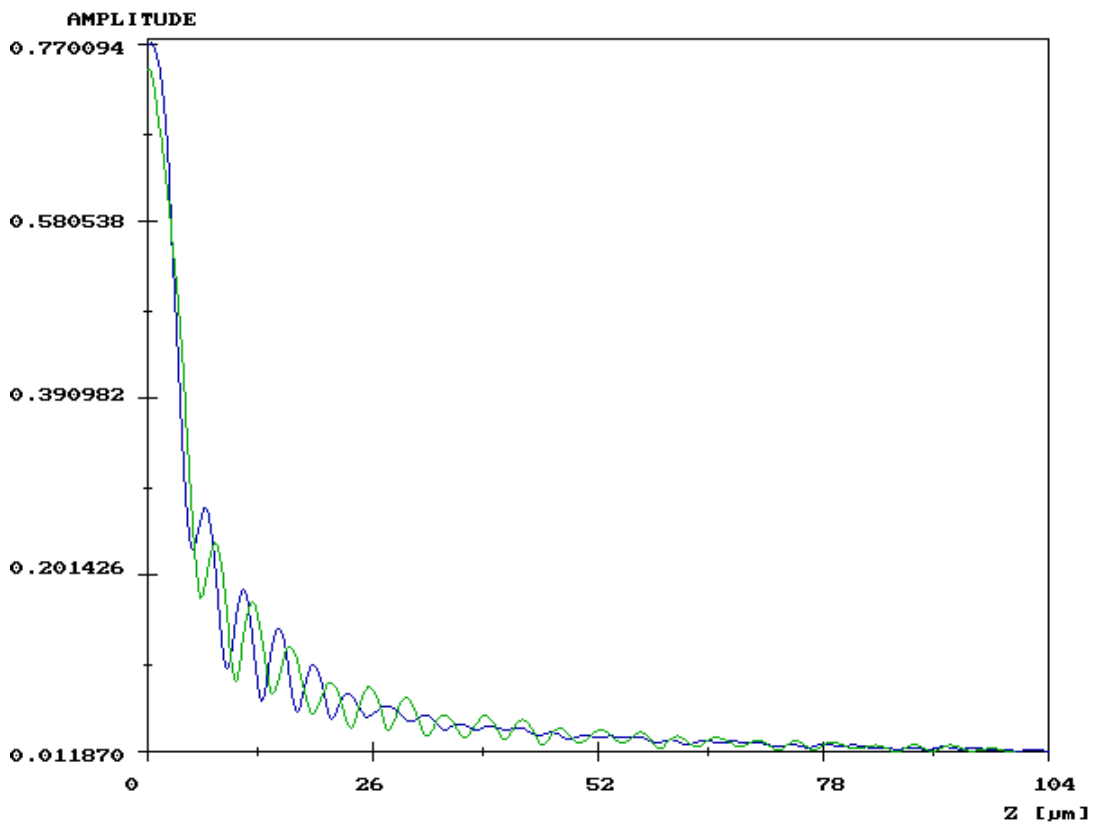
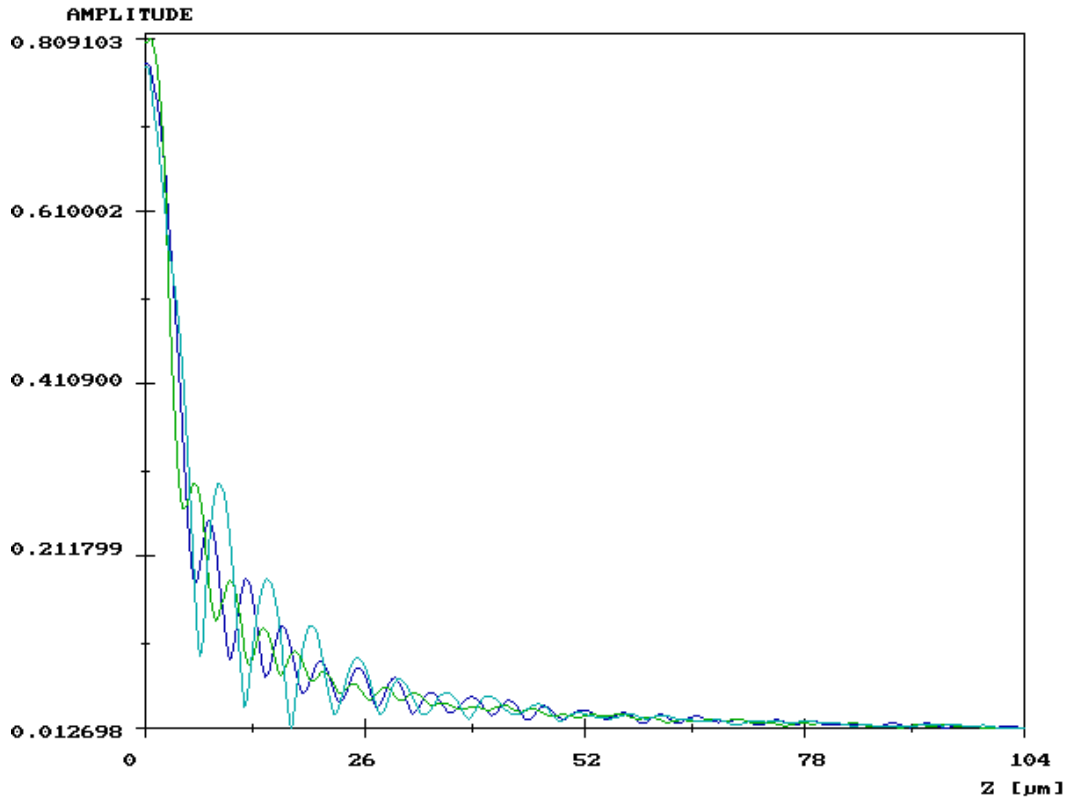


Figure IV.34 – Signature acoustique  $V(Z)$  du composé film YBCO/ PBCO



**Figure IV.35** – Signature acoustique  $V(Z)$  du composé massif YBCO/ PBCO/YBCO

## Conclusion

Les applications en micro-électronique nécessitent l'élaboration de couches minces. Cette mise en forme permet d'exploiter l'anisotropie de conduction. En effet, selon le substrat et les conditions de dépôt choisies, il est possible de favoriser une direction d'épitaixie. La croissance avec l'axe cristallin (c) perpendiculaire au substrat (orientation type (001)) est la plus favorable à l'obtention de haute  $T_c$  et de courants critiques élevés dans l'état supraconducteur.

La méthode de synthèse utilisée pour obtenir les composés YBCO et PBCO est la technique de la réaction à l'état solide par voie carbonate et nitrate. En faisant varier divers paramètres, nous avons obtenu des échantillons purs et homogènes. De plus, la phase Y123 est pure par rapport à celle de Pr123, qui présente de plus des phases magnétiques ( $\text{PrBaO}_3$ ). L'influence de l'oxygénation dans la préparation des céramiques R123 a été aussi étudiée. Par ailleurs, nous avons constaté que les échantillons Y123 sont supraconducteurs à des températures critiques 93K et 92K. Les échantillons Pr123 ne présentent pas la transition supraconductrice mais ils sont paramagnétiques avec une température de transition vers l'ordre antiferromagnétique à base température ( $T_N = 12.5\text{-}17\text{K}$ ).

En raison de leurs paramètres de maille très proches, il a été possible de réaliser des structures épitaixiées formées d'empilements de couches d' YBCO et de PBCO. Il s'agit donc de candidats naturels pour fabriquer des jonctions Josephson supraconducteur-isolant-supraconducteur. Les couches minces d'oxydes supraconducteurs orientées avec l'axe-a perpendiculaire à la surface du substrat  $\text{SrTiO}_3$  (100) ont été élaboré par ablation laser pulsé et par CVD. Selon la qualité cristalline et morphologique l'épaisseur et la nature du dépôt, on a

utilisé des conditions expérimentaux spécifiques. Ces deux techniques sont très adaptées aux dépôts multicouches (épitaxiées) sous ultra vide ou sous atmosphère contrôlée. On a pu faire croître des couches minces épitaxiales continues sous atmosphère régulée d'oxygène. Ces résultats ont montré :

- Une bonne orientation cristalline de la structure
- Des propriétés de la jonction particulièrement la résistance dépend de l'épaisseur du film et de l'état des interfaces (ou morphologie des interfaces).
- Des couches minces de bonne qualité épitaxiales (non amorphes) et présentant une rugosité faible (de hauteur atomique).

La découverte des supraconducteurs à haute température critique permet d'envisager une grande diversité d'applications allant de l'électronique à courant faibles aux machines électriques et au transport de l'énergie électrique. Néanmoins, malgré de moindres contraintes cryogéniques, cette expansion est freinée en raison de difficultés technologiques de réalisations de jonctions idéales. L'analyse de l'applicabilité des matériaux supraconducteurs dans des applications spécifiques à la commande des machines électriques est d'un intérêt certain.

Les propriétés des matériaux supraconducteurs sous forme de films minces sont très supérieures à celles obtenues sur les matériaux massifs. L'élaboration de multicouches présente un grand intérêt sur le plan fondamental. L'empilement de couches d'épaisseur variable permet, en modifiant le couplage entre les couches supraconductrices, d'obtenir des informations sur les mécanismes de la supraconductivité. Cependant il est nécessaire de conserver une croissance épitaxiale à travers toute la multicouche, la phase isolante doit pouvoir s'épitaxier sur le supraconducteur. A ce titre,  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (qui est une des phases non supraconductrices des systèmes  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) apparaît comme le matériau idéal puisqu'il a une structure cristalline très proche des conditions optimales de dépôt voisines de celles des films d'  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . De plus, il présente l'avantage de passer d'un supraconducteur à un isolant en ne modifiant qu'un seul élément tout en conservant la même structure cristalline.

La méthode de synthèse utilisée pour la préparation de nos poudres est basée sur la technique de la réaction à l'état solide en faisant varier divers paramètres dans le but d'obtenir des échantillons purs et homogènes. La phase Y123 est pure par rapport à celle de Pr123, qui présente en plus des phases magnétiques ( $\text{PrBaO}_3$ ). Il en ressort de ces études, que les propriétés physiques de ce matériau sont très sensibles à la méthode et aux conditions d'élaboration.

Parmi les différentes méthodes d'élaboration et de déposition de films supraconducteurs à haute température critique ablation Laser et CVD et ont été utilisées pour notre dépôt. Nous avons réalisé avec succès des empilements à ablation laser, en tenant compte des nombreuses contraintes technologiques associées à la réalisation de multicouches :

- les interfaces ne doivent pas présenter de défauts, ce qui implique que chacune des couches soit exempte de précipités
- l'épaisseur de chaque couche doit être parfaitement maîtrisée, ce qui nécessite une diffusion très limitée aux interfaces. C'est le point le plus délicat à satisfaire pour les supraconducteurs à haute température critique.
- Couches de bonne qualité, c'est-à-dire avec une rugosité de hauteur atomique et croissance épitaxiales.

Les jonctions ou films réalisés sont supraconducteurs avec des températures critiques variant entre 70 et 80 K.

L'analyse des signatures acoustiques nous montre que si pour un matériau massif la détermination des vitesses de propagation des ondes longitudinale et transversale, et par suite les propriétés mécaniques, est relativement facile à traiter, il n'en est pas de même pour une couche déposée sur un substrat.

Pour bien traiter ce problème, il est nécessaire de bien comprendre le problème direct et par suite, d'étudier l'influence de chacun des paramètres physiques mis en jeu dans la modélisation de la signature acoustique  $V(z)$ . L'analyse du problème direct peut être faite par des modèles habituellement utilisés (Sheppard et Wilson, Atalar).

On a obtenu des courbes  $V(z)$  avec des oscillations pseudo élastiques dépendant des modes de propagation, qui varient en fonction de l'épaisseur, des interfaces et de la morphologie ou état de surfaces des couches.

Cette étude est en cours pour l'observation de la jonction avec les techniques de caractérisation :

- TEM (Microscope électronique à transmission).
- AFM (Microscope à force atomique) pour voir le relief et l'état de surface de la jonction.
- Mesure de  $i(V)$  pour observer les marches ou escaliers de Shapiro.
- Modélisation de  $V(z) : V_R$  en fonction de l'épaisseur et de la taille de la rugosité

L'objectif final est de fabriquer des transistors supraconducteurs à base de jonctions Josephson qui pourront être utilisés dans les circuits de commande des machines électriques et ainsi augmenter les performances dynamiques des convertisseurs de moyenne et forte puissance et d'étendre ainsi leur champ d'application.

## Etude complémentaire

### Introduction

Lors de notre recherche, on s'est intéressé au frittage de la céramique, car on utilise dans certains cas pour les dépôts de couches minces des céramiques frittées.

Ce travail a examinée la caractérisation de l'état de microstructure et de son évolution pendant le traitement thermique de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . L'analyse dilatométrique a été employée pour étudier le mécanisme de rétrécissement pendant l'agglomération. La microstructure des échantillons agglomérés a été caractérisée en termes de distribution de pores et densité apparente par le porosimètre à mercure.

Afin de comparer les résultats, on a utilisé les techniques de caractérisation ultrasonique pour déterminer les vitesses longitudinales et transversales de la céramique. D'un point de vue ultrasonique, ces dispositifs microstructuraux agissent en tant qu'inhomogénéités, alors les paramètres ultrasoniques mesurés dépendent de l'arrangement géométrique de la microstructure (les pores ont un effet sur le module de Young et l'atténuation).

### I. Techniques de caractérisations

#### I.1 Analyse dilatométrique

La dilatométrie est une méthode d'investigation qui permet de suivre au cours d'un cycle thermique la variation de longueur d'un échantillon en fonction de la température ou du temps. Les analyses dilatométriques permettent principalement d'observer les transformations physico-chimiques du matériau d'une part, et de caractériser les différents stades du frittage des céramiques d'autre part.

La mesure se fait par contact mécanique entre un poussoir en alumine de diamètre 4mm et l'échantillon déposé sur une cale également en alumine. L'autre extrémité du poussoir est reliée à un ressort à lame qui assure une pression variable qui se transmet ainsi à l'échantillon. Cette extrémité du poussoir en alumine est de plus reliée à un rayon de fer doux qui peut se déplacer librement dans une bobine inductive. Lorsque l'échantillon prend du retrait, l'extrémité de la tige d'alumine qui le touche transmet le déplacement au noyau de fer doux qui génère ainsi un courant induit dans la bobine. Un système de convertisseurs préalablement étalonnés permet de convertir le signal induit en retrait direct, l'acquisition du message se faisant par ordinateur.

Un traitement informatique permet de tracer des courbes de retrait relatif en fonction de la température ou du temps de palier ainsi que les courbes dérivées correspondantes.

Un des problèmes majeurs de ce type de dilatomètre vient du fait que la pression sur l'échantillon est exercée par un ressort et n'est donc pas constante. Cette pression de la forme :  $F = k \cdot x$  doit être estimée au préalable avant l'expérience en fonction du retrait escompté; il faut choisir la pression de telle sorte qu'en fin de frittage celle-ci soit quasiment nulle afin d'influencer le moins possible les mécanismes du retrait, l'idéal étant de réaliser un échantillon le plus petit possible afin d'obtenir un déplacement de la tête de mesure le plus faible possible permettant une tension du ressort peu élevée en début d'expérience. Il faut donc trouver un compromis entre une courte longueur d'échantillon permettant une charge faible et une longueur d'échantillon suffisante pour admettre un déplacement du poussoir significatif.

Plusieurs essais préliminaires nous ont conduit à adopter une longueur d'échantillon que nous nous sommes efforcés de garder constante les échantillons utilisés se présentent sous forme de barreaux cylindriques pressés uniaxialement à 1 et 2 T/cm<sup>2</sup>, de diamètre initiale 6mm et de longueur comprise entre 5 mm et 6 mm.

## I.2 Mesure de la surface spécifique ( BET)

Ce type de mesure est très utilisé sur des poudres et permet de contrôler la surface totale (grains et pores) et nous renseigne sur la réactivité des poudres car les réactions en phase solide dépendent beaucoup de ce paramètre.

Le principe de la mesure est basée sur la possibilité pour une surface d'un solide d'adsorber physiquement ou chimiquement des gaz (par exemple l'azote) qui sont mis en son contact.

## I.3 Analyse granulométrique

Le granulomètre permet d'apprécier de façon quantitative la répartition granulométrique des poudres (Figure A.1). Les mesures de répartitions granulométriques sont effectuées à l'aide d'un granulomètre laser de marque MAL VERN qui permet de mesurer la taille des particules de  $0.1\mu\text{m}$  à  $300\mu\text{m}$ . Des valeurs de surfaces spécifiques seront aussi déduites des mesures de répartitions granulométriques. Compte tenu du modèle, des approximations utilisées pour ce calcul (les particules sont notamment supposées sphériques), il ne peut s'agir que d'un ordre de grandeur de valeur de surfaces spécifiques. Elles ne peuvent remplacer des mesures de surface spécifique par B.E.T, beaucoup plus précises.

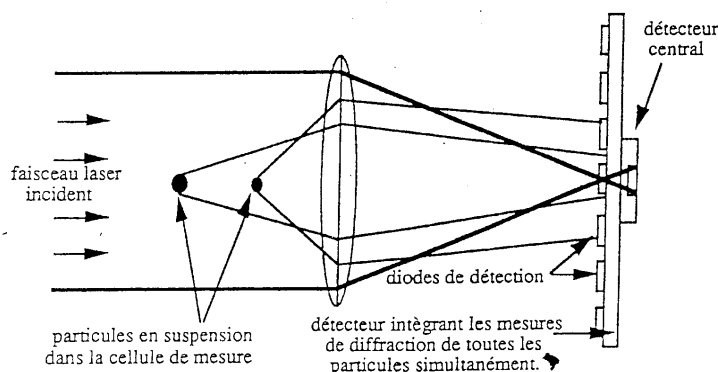


Figure A.1 - Principe de mesure du granulomètre

## 4. Porosimètre à mercure

L'appareil ("micromeritics porosizer") permet d'une part de mesurer la dimension et la répartition des pores intergranulaires (entre  $300\mu\text{m}$  et  $0.06\mu\text{m}$ ) et d'autre part de calculer la densité réelle (sans tenir compte de la porosité intragranulaire). Les cellules utilisées permettent de travailler sur poudre ou sur céramique frittée.

La mesure est basée sur les phénomènes de capillarité liés à un liquide non mouillant ( $\theta > 0^\circ$ ). Dans le cas du mercure (non-mouillant) si on suppose que les pores sont sous forme cylindriques la loi de capillarité s'écrit alors:

$$d = - 4 \sigma \cos \theta / p$$

où :

d : diamètre du pore

$\sigma$  : tension de surface liquide /solide, égale à  $485 \text{ dynes/cm}^2$

$\theta$  : angle de contact liquide/solide

Le mercure est un des liquide qui mouille le moins les solides ( $\theta = 130^\circ$ ), avec une tension de surface qui varie très peu ( $\sigma = 485 \text{ dynes/cm}^2$ ) quelles que soient les substances solides avec



lesquelles il est mis en contact. Dans la pratique, le volume des pores est mesuré par un transducteur capacitif. Le volume de mercure qui pénètre la substance est mesuré directement par un capacimètre en fonction de la pression appliquée. Ceci permet de tracer la variation de  $(d)$  en fonction du volume des pores, soit en courbe cumulative soit en courbe incrémentale. On peut calculer le volume massique de l'échantillon  $V_m$  connaissant la densité du mercure et le volume de la cellule. On peut donc en déduire soit la densité apparente  $d_a$  :

$$d_a = M / V_m$$

où :

$M$  est la masse de l'échantillon.

Soit la densité réelle  $d_r$  en faisant la soustraction entre  $V_m$  et le volume des pores ouverts par unité de masse de l'échantillon  $V_p$ .

$$d_r = M / (V_m - V_p)$$

où :

$V_m$  est le volume des pores intergranulaires.

La densité théorique  $d_t$  du matériau est donnée par :

$$d_t = M / (V_m - V_p - V_f)$$

où :

$V_f$  est le volume de la porosité fermée (par unité de masse de l'échantillon).

Connaissant la densité théorique, on a :

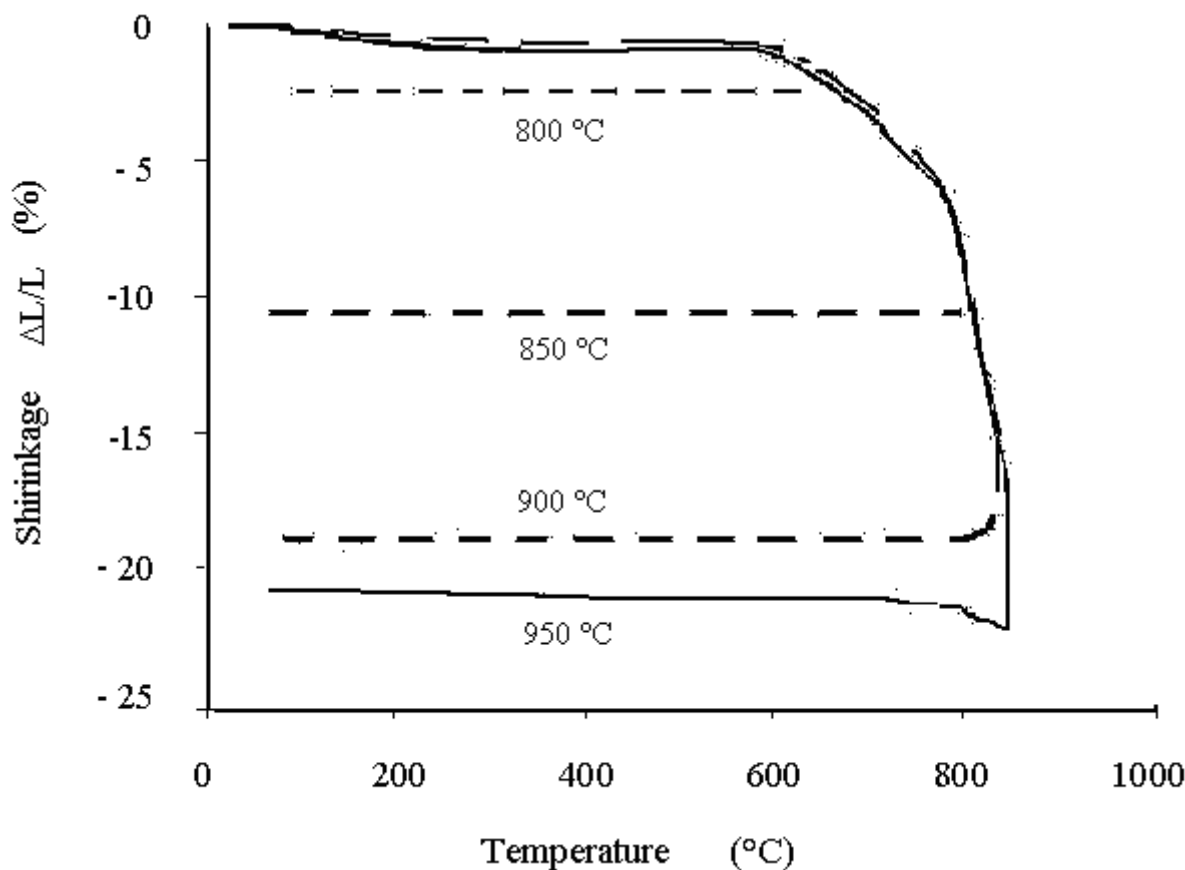
$$\begin{aligned} P_o &= V_p / V_m = 1 - d_r / d_t \\ P_f &= V_f / V_m = d_r / d_t - d_a / d_t \\ P_t &= P_f + P_o = 1 - d_a / d_t \end{aligned}$$

$P_o$ ,  $P_f$  et  $P_t$  représentent la porosité ouverte, fermée et totale, respectivement.

## II. Résultats et discussions

L'analyse dilatométrique a été faite sous oxygène afin d'étudier le mécanisme de retrait pendant le frittage. Les courbes dilatométriques en fonction de la température sont montrées par la figure A.2. Elle indique que le retrait commence à 600°C et augmente au fur et à mesure que la température augmente. Au-dessus de 970°C, les échantillons sont déformés. Le retrait maximum obtenu ici est de 21 % qui correspond à une densité relative finale de 96 %. La surface de rupture des échantillons frittés, observée par MEB, montre une porosité à la température ambiante 750°C - 800°C et les grains commencent à se développer entre 800°C - 900°C, ce qui, implique que la porosité est réduite. Entre 900°C - 950°C les gros grains se forment et deviennent, de plus en plus, facettés. La densification complète est réalisée, avec une température de frittage près du point de fusion des matériaux.

Du point de vue microstructural, l'augmentation des dimensions des particules varie en fonction de l'augmentation de la température. La densité relative augmente et reste constante à 950°C. C'est une évidence structurale indiquant que la phase Y123 est faite de grains sous forme de lamelles aléatoirement orientés et distribués. Les observations par MEB et les mesures de densité confirment l'évolution microstructurale à 800°C, à 900°C et à 950°C. Les échantillons frittés avec 96 % de densité théorique montre un grain moyen de 13  $\mu\text{m}$ .

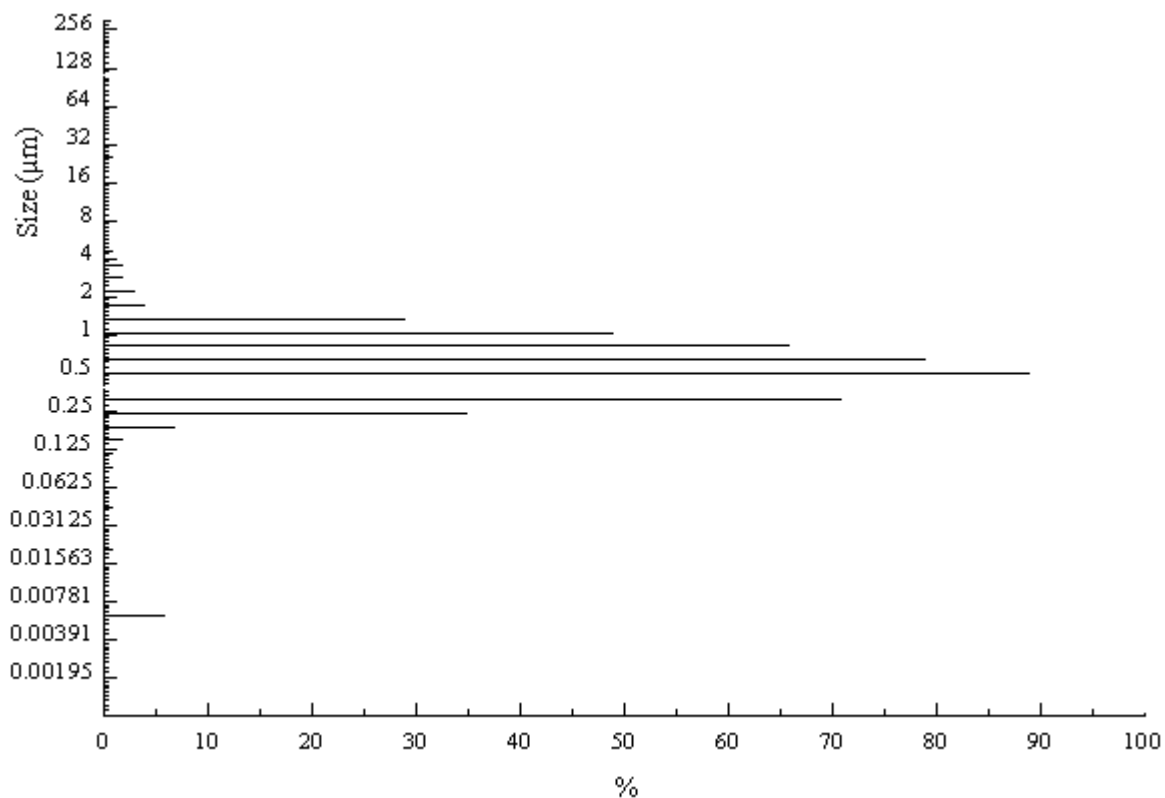


**Figure A.2** - Dilatométrie de Y123 (1h, 2t<sup>2</sup> de centimètre)

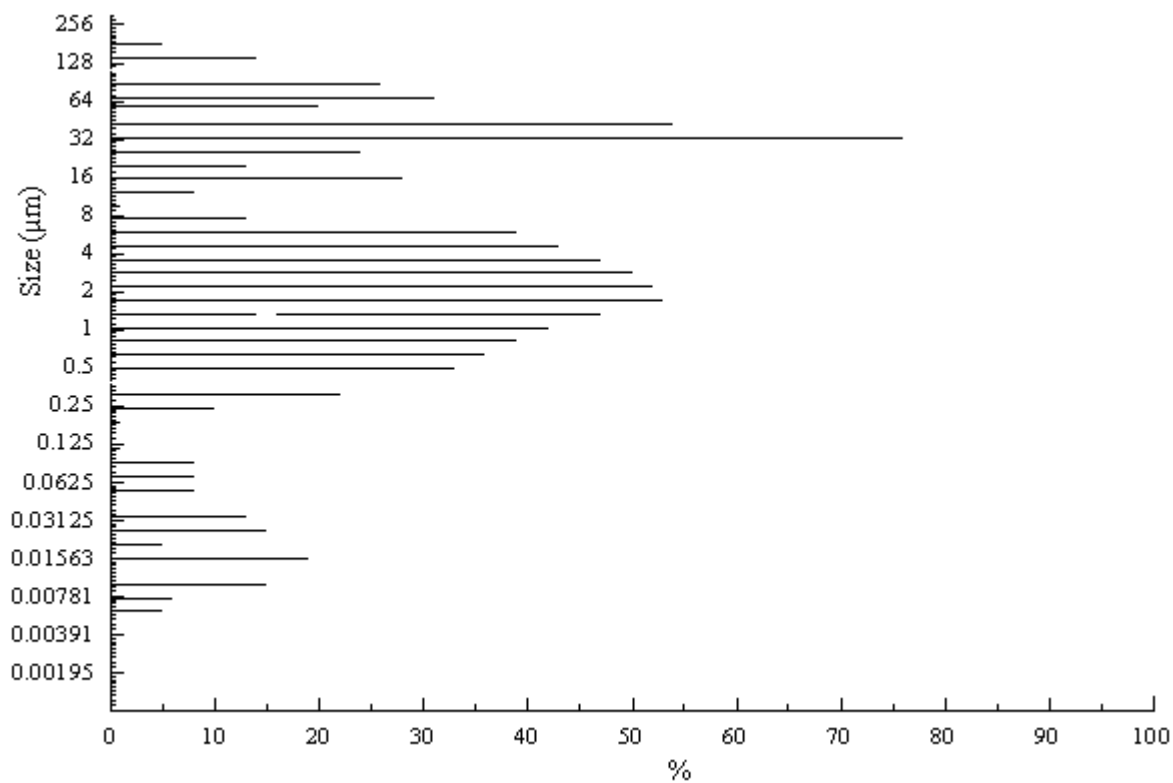
En plus, la microstructure des échantillons frittés a été également caractérisée pendant la distribution de pores. Dans les gammes de la température 750°C-800°C (figure A.3a) et 800°C-850°C (Figure A.3b), la distribution des pores est centrée à 0.2  $\mu\text{m}$  et à 0.5  $\mu\text{m}$ , respectivement. À 870°C (figure A.3c), les échantillons montrent deux populations des pores dans la distribution : un est centré à 1.72  $\mu\text{m}$  et un autre à 32  $\mu\text{m}$ , ainsi, la distribution de larges pores est attribuée aux microfissures [204-205] et à la création de porosité ouverte ou fermée qui est amplifiée par la croissance anisotrope de lamelles distribuées aléatoirement (Tableau A.1).

**Tableau A.1** : Variation de densité en fonction de la température d'agglomération

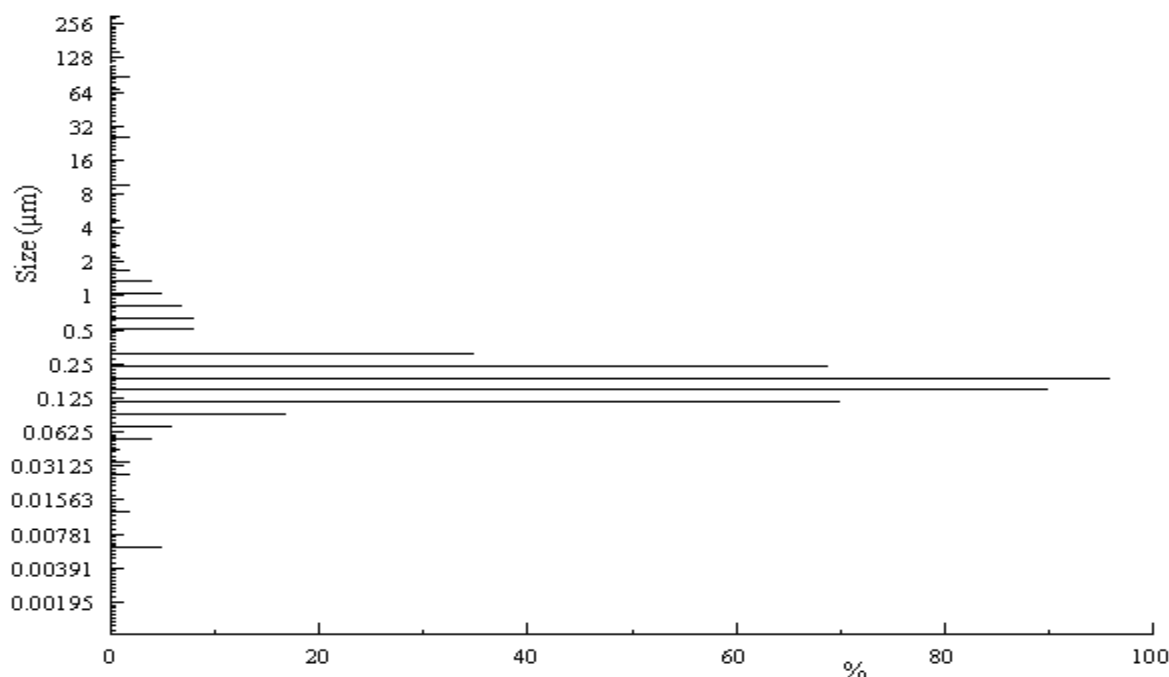
T (°C)	800	850	950
$D_{\text{exp}}/D_{\text{th}}$ (%)	76	80	96
Diamètre moyen du Pore ( $\mu\text{m}$ )	08.96	04.67	02.38



**Figure A.3a** - Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore (750 à °C - 800°C).



**Figure A.3b** - Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore (à 800°C - 850°C).



**Figure A.3c** - Volume par accroissement de pore contre le diamètre de pore ( à 950°C)

Selon l'approche théorique développée pour la porosité, la signature acoustique  $V(z)$  à la fréquence de 30 Mhz pour les liquides de couplages a été déterminée [206-207]. Le traitement de  $V(z)$  se fait par FFT [208] (Fast Fourier Transformation) qui permet de déterminer la vitesse de Rayleigh  $V_R$  et les paramètres élastiques  $E$  et  $G$  [209].

La poudre a été pressée uniaxialement à froid à  $2t/cm^2$  pour former des barres de longueur de 5-6 millimètres.

Comme les constantes élastiques et les vitesses équivalentes des ondes sont étroitement liées aux propriétés du matériau Y123, la technique ultrasonique est exploitée pour permettre d'évaluer l'état microstructural. Il est intéressant d'étudier l'influence des liquides de couplage (l'eau, méthanol et mercure) sur l'évolution de  $V(z)$  et le pouvoir réflecteur  $R(\Theta)$  à 30 Mhz [210]. En supposant que ces paramètres sont indépendants de la taille du grain pour le matériau poreux, le  $V(z)$  et  $R(\Theta)$  changent lorsque la porosité est éliminée.

En se basant sur les valeurs théoriques  $V_L$  et  $V_T$  [211-212], le même programme a été utilisé pour simuler des courbes de  $V(z)$  et de  $R(\Theta)$ . A partir de ces courbes les différents paramètres  $V_R$ ,  $E$  et  $G$  [213] sont obtenus (Tableau A.2).

**Tableau A.2** : Valeurs du paramètre élastique  $V_R$  correspondant à différents liquides d'accouplement.

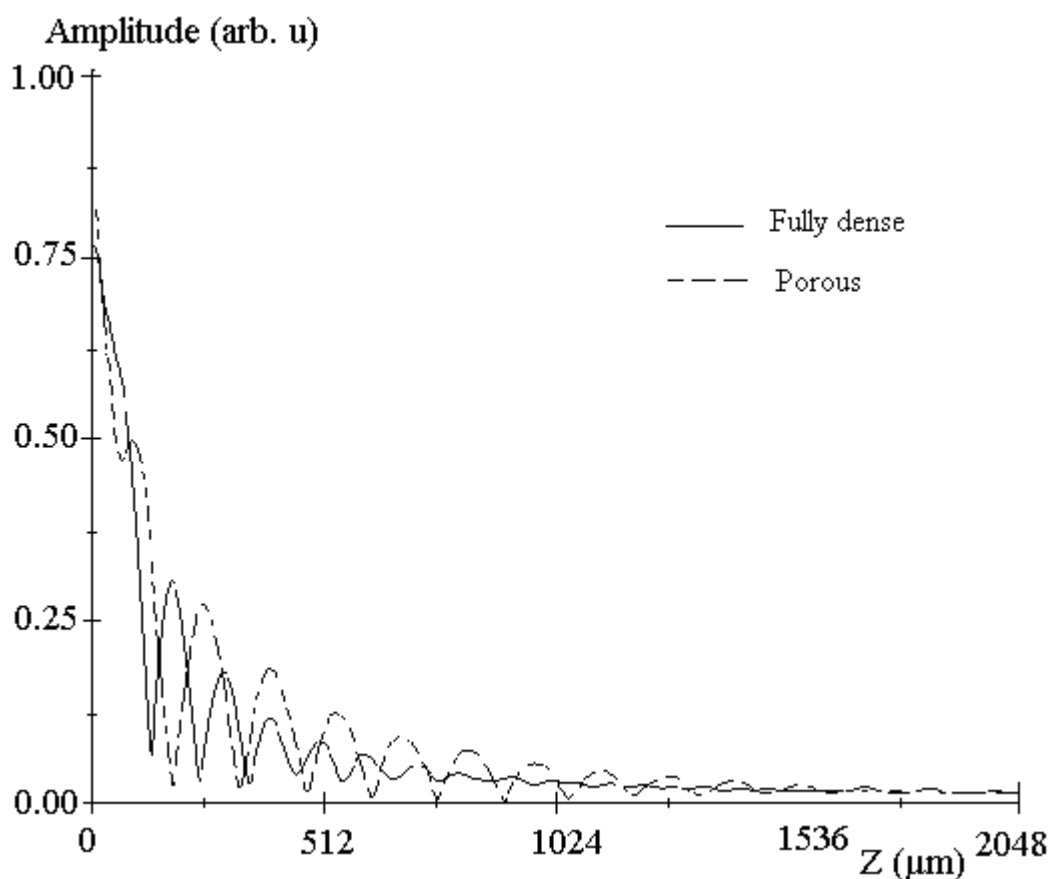
Liquide d'accouplement	$V_R$ (m/s)	$E$ (GPa)		$G$ (GPa)		
		Dense	Poreux	Dense	Poreux	
L'eau ( $V_L = 1497$ m/s)	2620.12	2312.49	119.18	77.42	58.73	37.43
Methanol ( $V_L = 1103$ m/s)	2664.82	2306.05	118.32	73.69	64.80	38.94
Mercure ( $V_L = 1450$ m/s)	2666.62	2309.05	124.65	80.18	60.09	43.84

On peut voir clairement l'effet de la porosité sur les paramètres mentionnés ci-dessus.

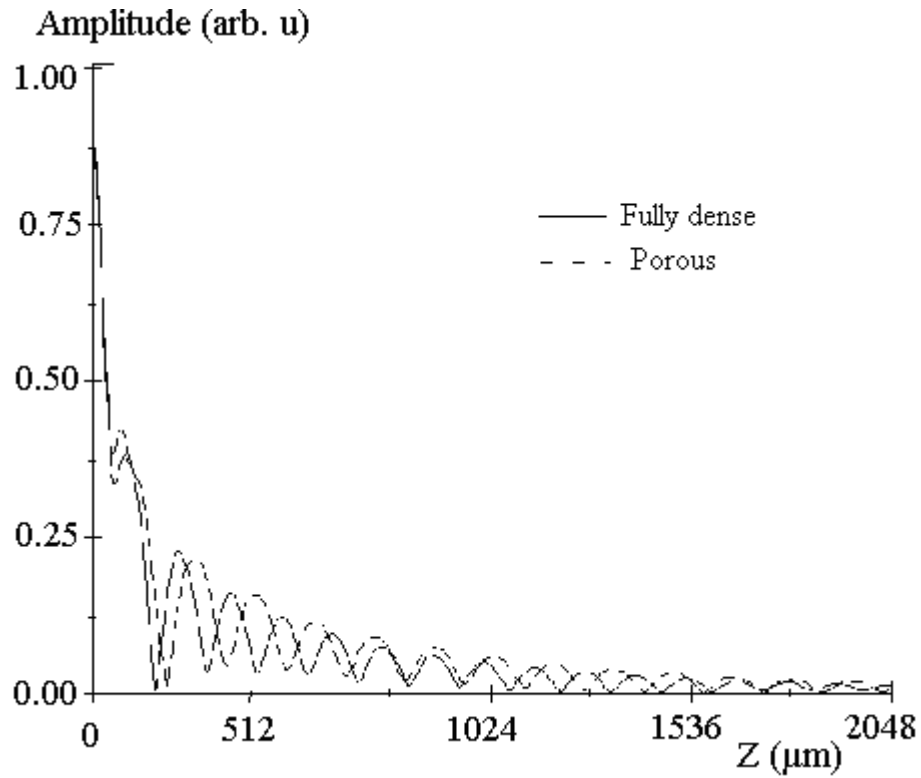
Les courbes théoriques de  $V(z)$  des figures A.4a, b, c, montrent l'évolution en fonction de différents liquides de couplages pour le matériau dense et poreux (20% de porosité). Lorsqu'on utilise l'eau comme liquide de couplage, l'atténuation du  $V(z)$  montre un aspect périodique dans le cas dense et est très rapide (au-dessus de 512  $\mu\text{m}$ ) pour le matériel poreux (figure A.4a).

Mais dans le cas du méthanol, tous les deux les courbes restent périodiques sur le matériau dense et poreux (figure A.4b). Cependant, lorsqu'on utilise le mercure, les courbes montrent une perturbation sous forme « de plates pseudo-oscillations » et l'atténuation est accentuée pour le matériau poreux (figure A.4c). Il y a une forte dépendance de l'atténuation et du couplant mercure, dû probablement, à un manque de pénétration du mercure attribué à ses tensions de surface.

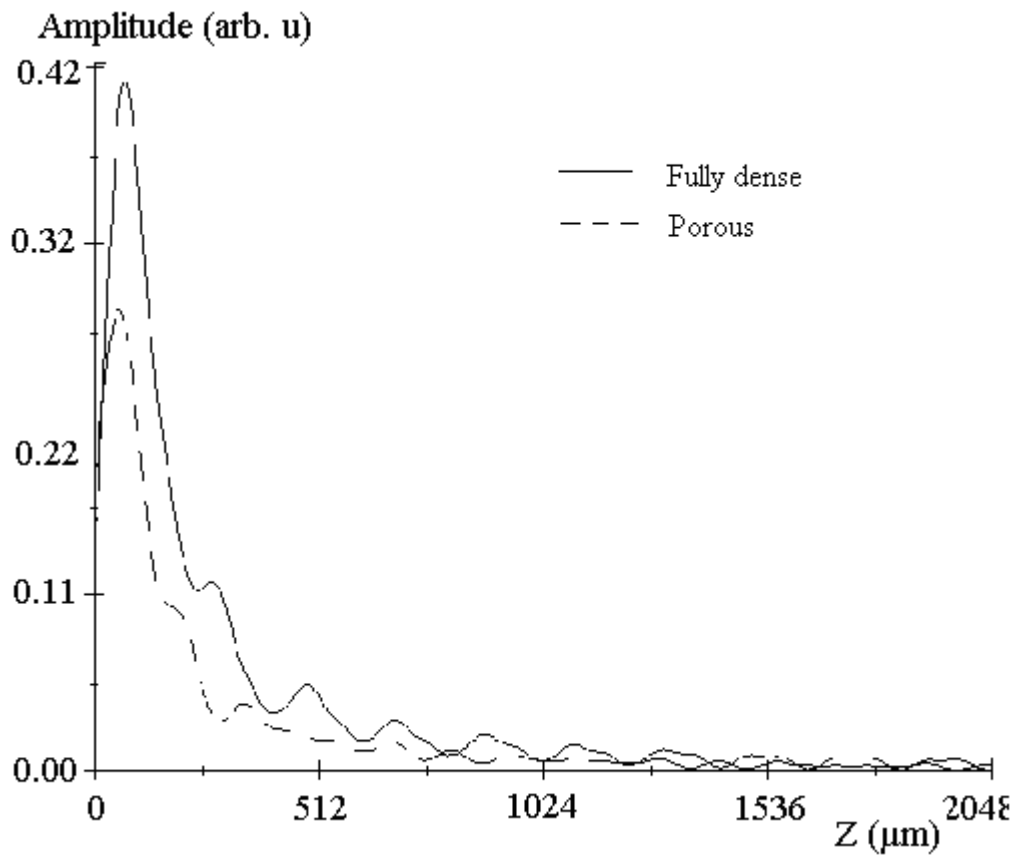
L'atténuation d'amplitude de  $V(z)$  est une conséquence de l'état de microstructure (pores et frontières de grain) et de l'absorption du liquide de couplage qui généralement induit une différence entre les valeurs calculées et mesurées. Ceci est en bon accord avec les modèles qui peuvent être choisis pour décrire la dépendance de l'atténuation en fonction du liquide de couplage et la porosité [213-215].



**Figure A.4a** -  $V(z)$  signature acoustique du système l'eau/Y123 à 30 MHz



**Figure A.4b** -  $V(z)$  signature acoustique du méthanol de système/Y123 à 30 MHz



**Figure A.4c** -  $V(z)$  signature acoustique du système mercure/Y123 à 30 MHz

---

## Conclusion

A basses températures la taille des grains est petite et réduit au minimum les microfissures tandis qu'à hautes températures la croissance du grain commence et leur taille favorise une structure relativement poreuse avec des microfissures. Pendant le frittage, l'apparition de la phase liquide ou (phase verte). La valeur 96% de la densité théorique est atteinte. Il est difficile de prévoir la distribution de porosité et son évolution parce qu'à la température de frittage il y a plusieurs pores de différentes tailles.

D'ailleurs, on a vu que l'influence des liquides de couplage et de la porosité est importante sur des paramètres de  $V_R$ ,  $E$  et  $G$  du matériel Y123. Les courbes de  $V(z)$  sont périodiques et adaptées pour l'analyse dans les deux cas méthanol et eau qui correspondent bien en tant de liquides de couplage.

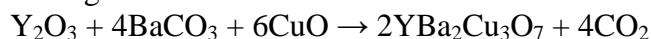
Il semble que le choix du liquide de couplage et la fréquence sont fondamentaux pour la caractérisation. Plusieurs aspects suggèrent que le rôle des liquides de couplage et les fréquences donnent des valeurs comparables des paramètres calculés et mesurés.

La signature acoustique  $V(z)$  déterminée pour notre Y123 synthétisé confirment son état de microstructural par les valeurs de  $V_R$ ,  $E$  et  $G$  qui sont conformes avec celles des expériences étudiées (dilatométrie et porosimétrie).

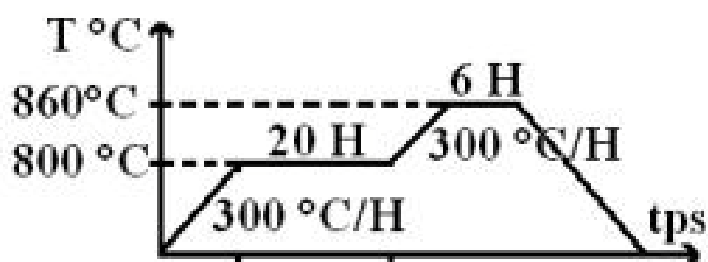
## Procédé de réalisation des cibles YBCO

Le procédé de conception des cibles d' YBCO : il s'agit ici d'un principe classique de réalisation de cibles oxydes en phase solide. La température maximale de frittage doit être déterminée avec précision car une cible trop frittée ne conduit pas à un taux de dépôt idéal et une bonne cristallisation des films. Une cible qui n'est pas assez frittée engendre l'éjection d'un grand nombre de gouttelettes de tailles relativement importantes qui se déposent dans le film. Ces gouttelettes nuisent aux qualités cristallographiques et électriques du film et augmentent la rugosité de celui-ci.

Les poudres utilisées pour la réalisation des cibles sont du  $\text{BaCO}_3$ , du  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ainsi que du  $\text{CuO}$ . En utilisant l'équation de la conservation ci-dessous, il est possible de déterminer les quantités de poudre à mélanger.



Afin d'obtenir environ 26 g de poudre et de conserver la stoechiométrie, il est donc nécessaire de mélanger 4g d' $\text{Y}_2\text{O}_3$  avec 13,9827 g de  $\text{BaCO}_3$  et 8,4544 g de  $\text{CuO}$ . Une fois les poudres mélangées avec un solvant (acétone) puis étuvées, le mélange obtenu est fritté une première fois à 860 °C suivant le diagramme de la figure A.5. Le temps de descente à température ambiante se fait naturellement suivant les caractéristiques du four.

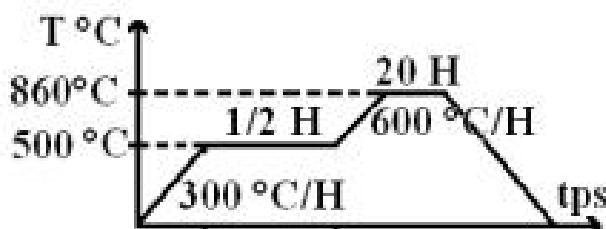


**Figure A.5-** Cycle de premier frittage des poudres d'YBCO.

La solution obtenue est maintenant à la stoechiométrie voulue, elle est de nouveau broyée et tamisée de manière à obtenir une poudre homogène avec des grains de taille inférieure au micron.

Les pastilles de 2 cm de diamètre obtenues vont être frittées à 860 °C suivant le cycle décrit sur la figure A.6.

Afin de préciser la température optimale de frittage, plusieurs cibles ont été réalisées à différentes températures. En comparant les caractéristiques des films obtenus (couleur, gouttelettes, V/I), la température de 860 °C est apparue être la mieux adaptée.



**Figure 48:** Cycle de frittage des pastilles d'YBCO.



## **Etude complémentaire des films**

Une étude complémentaire des films par canalisation d'électrons, ECP permet de vérifier que le film mince est bien quasi-monocristallin et met en évidence la réelle hétéroépitaxie de YBCO sur (110) SrTiO<sub>3</sub>.

L'ECP permet de déterminer que la couche mince a conservé l'angle d'inclinaison de la surface vicinale du substrat, de 2-3°, ce qui est caractéristique d'une véritable hétéroépitaxie et non d'une graphoépitaxie (par exemple l'orientation c sur (100)MgO).

# Références

## CHAPITRE I

1. HK Onnes. The superconductivity of mercury., Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, pages 122–124. (1911)
2. W.Buckel. Superconductivity Fundamentals and Applications. (1991).
3. J. G. Bednorz, K. A. Mueller, « Possible high  $T_c$  superconductivity in the barium-lanthanum-copper-oxygen system » ; Zeitschrift fuer Physik B : Condensed Matter, 64 (2), pages 189-193 (1986)
4. M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J.Huang, Y. Q. Wang et C. W. Chu « Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure » Physical Review Letters, volume 58, numéro 9, pages 908-910, (2 mars 1987)
5. Z. Z. Sheng et A. M. Hermann, « Bulk superconductivity at 120 K in the TlCa/BaCuO system » Nature 332, pages 138-139 (10 mars 1988)
6. L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J.H. Heggert et H. K. Mao « Superconductivity up to 164 K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>m</sub>-1Cu<sub>m</sub>O<sub>2m+2+δ</sub> (m = 1, 2, and 3) under quasihydrostatic pressures » Physical Review B, volume 50, numéro 6, pages 4260-4263 (1 août 1994)
7. Rapport sous la responsabilité de Philippe Monod, Ecole Normale Supérieure, LPMC, Paris (2005)
8. Wilson M.N. Superconducting Magnets, Oxford Science Publications, 335 p. (1983)
9. Tixador P., Les supraconducteurs, Hermes collection matériaux, Paris, 203 p. (1995)
10. Cathrine Housecroft, Alan Sharpe. Inorganic Chemistry. Second Edition. Pearson Education Limited. Essex, England. (2005)
11. C. Kittel, Dunod, Paris, (1998)
12. Brunet Y., Supraconducteurs, Techniques de l'ingénieur, D2 700-1 à D2 700- 19.
13. Hlasnik I. ; Séminaire sur les supraconducteurs, Université de Franche-Comté I.G.E. C.R.E.E.B.E.L., Belfort 27 et 28 novembre (1995)
14. Mailfert A., Contribution à l'étude de la pénétration macroscopique de l'induction magnétique dans les supraconducteurs de seconde espèce impurs. Faculté des sciences de Paris, thèse de doctorat d'état es sciences physiques, Paris, (1969).
15. A.A. Abrikosov , Zh Ekspérim. I. Fiz. 32 1442 Soviet Phys- JETP 51174 (1957)
16. Kim Y. B., Hempstead C. F., Strnad A.R., Critical persistent currents in hard superconductors, Physical review letters, volume n°9, n°7, pp. 306-309 (octobre 1962)
17. Ciazinski M.D., Distributions de courant et pertes à l'intérieur d'un composite multifilamentaire supraconducteur soumis à un champ variable, Thèse de doctorat ès sciences physiques, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, (1986).
18. J. Bardeen, L. N. Cooper ET J. R. Schrieffer « Theory of Superconductivity » Phys. Rev. 108, 1175, (1957)
19. Le Naour S., Pertes en champ propre et longitudinal dans les conducteurs supraconducteurs à 50Hz. Thèse de doctorat de l'Université de Franche-Comté, CREEBEL, Belfort, (nov. 96).

20. C. E. Gough, M. S. Colelough, E. M. Forgan, R. G. Jordan, M. Keene, C. M. Muirhead, A. I. M. Rae, N. Thomas, J. S. Abell, and S. Sutton, *Nature* 326, 855 (1987)
21. D. Esteve, J. M. Martinis, C. Urbina, M. H. Devoret, G. Collin, P. Monod, M. Ribault, and A. Revcolevschi, *Europhys. Lett.* 3, 1237. (1987)
22. R. H. Koch, C. P. Umbach, G. J. Clark, P. Chaudhari, and R. B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.* 51, 200. (1987)
23. P. L. Gammel, D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* 59, 2592. (1987)
24. M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, and Z. Fisk, *Phys. Rev. B* 39, 7371(1989)
25. A. Santoro, S. Miraglia, F. Beech, S. A. Sunshine. *Mat. Res. Bull*, 22, 1007 (1987).
26. M. Onoda, S. I. Shamoto, M. Sato, S. Hosoya. *Jpn. J. App. Phys*, 26, L 876 (1987).
27. R. J. Cava, A. W. Hewat, E. A. Hewat. *Physica C*, 165, 419 (1990).
28. M. Marezio. *Acta. Crys*, 640, A47 (1991).
29. J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay. *Europhys. Lett*, 3, 1301 (1987).
30. W. Schafer, J. Maier-Rosenkranz, S. Losch, R. Kime. *J. Less-Common Met*, 142, L5 (1988).
31. H. Durand. *These de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1990).
32. R. L. Peterson, J. W. Ekin. *Phys. Rev. B*, 37, 9848 (1988).
33. R. P. Gupta, M. Gupta. *Sol. Stat. Com*, 67, 129 (1988).
34. S. Rusiecki. B. Bucher, E. Kaldis, E. Jilek, J. Karpinsky, C. Rossel, B. Pümpin, H. Keller, A. Umezawa, G. W. Crabtree. *Phys. Rev. Lett*, 62, 1908 (1989).
35. V. V. Moshchalkov, J. Y. Henry, C. Marin, J. Rossat-Hingot, J. F. Jacquot. *Physica C*, 175, 407 (1991).
36. J. Mannhart, P. Chaudhari, D. Dimos, C. C. Tsuel, T. R. Mcguire. *Phys. Rev. Lett*, 61,2476 (1988).
37. K. Kinoshita, A. Matsuda, H. Shibata, T. Ishii, T. Watanabe, T. Yamada. *Jpn. J. App. Phys*, 27, L 1642 (1988).
38. B. Grévin, Y. Berthiers, G. Collin, P. Mendels. *Phys. Rev. Lett*, 80, 2405 (1988).
39. S. K. Malik, S. M. Pattalwar, C. V. Tomy, R. Pasad, N. C. Soni, K. Adhikary. *Phys. Rev. B*, 46, 524 (1992).
40. S.Uma, T. Sarkar, M. Seshasayee, G. rangarajan, C. R. Venkateswara Rao, C. Subramanian. *Sol. Stat. Comm*, 87, 289 (1993)
41. S. Leit, H. Ynnsong, J. Ynnbo, L. Xiangming, Z. Guien, Z. Yuheng. *J. Phys. Cond*, 7015 (1998).
42. M. Guillaume, P. Fischer, B. Roessli, A. Podlesnyak, J. Schefer, A. Furrer. *Sol. Stat. Comm*, 88, 57 (1993)
43. G. Levy, B. Maiorov, M. S. Corvalan, A. Fainstein, G. Nieva. *Physica B*, 320, 333 (2002).
44. S Uma, W. Schnelle, E. Gmelin, G. Rangarajan, S. Skanthakumar, J. W. Lynn, R. Walter, T. Lorentz, B. Bucher, E. Walker, A. Erb. *J. Phys. Cond. Matt*, 10, L 33 (1998).

45. V. N. Narozhnyi, D. Eckert, K. A. Nenkov, G. Fuchs, T. G. Uvarova, K. H. Muller. *Physica C*, 312, 233 (1999).
46. W. H. Li, J. W. Lynn, S. Skanthakumar, T. W. Clinton, A. Kebede, C. S. Jee, J. E. Crow, T. Mihalisin. *Phys. Rev. B*, 40, 5300 (1989).
47. A. Matsuda, K. Kinoshita, T. Ishii, H. Shibata, T. Watanabe, T. Yamada. *Phys. Rev. B*, 38, 2910 (1988).
48. L. Soderholm, G. L. Goodman. *J. Solid. Stat. Chem*, 81, 121 (1989).
49. J. S. Kang, J. W. Allen, Z. X. Shen, W. P. Ellis, J. J. Yeh, B. W. Lee, M. P. Maple, W. E. Spicer, I. Lindau. *J. Less. Comm. Met*, 121, 148 (1989).
50. V. M. Browing, M. S. Osofsky, J. M. Byers, A. C. Ehrlich. *Phys. Rev. B*, 54, 13058 (1996).
51. A. A. Mukhin, V. D. Travkin, S. P. Lebedev, A. S. Prokhorov, J. Hejtmanek, V. Zelezng. *J. Mag. Mat*, 177-181, 531 (1998).
52. A. T. Boothroyd. *J. Allo. Comp*, 303-304, 489 (2000).
53. H. A. Blackstead, J. D. Dow, D. B. Chrisey, J. S. Horwitz, M. A. Black, P. J. Meginn, A. E. Klunzinger, D. B. Pulling. *Phys. Rev. B*, 54, 6122 (1996).
54. Z.Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara. *Phys. Rev. Lett*, 80, 1074 (1998).
55. F. M. Araujo-Moreira, P. N. Lisboa-Filho, A. J. C. Lanfredi, W. A. Ortiz, S. M. Zanetti, E. R. Leite, A. W. Momburu, L. Ghivelder, Y. G. Zhao, V. Venkatesan. *Physica C*, 341- 348, 413 (2000).
56. M. Luszczek, W. Sadowski, T. Klimczuk, J. Olchowik. *Physica C*, 341-348, 523 (2000).
57. M. Luszczek, W. Sadowski. *Cryst. Res. Technol*, 36, 917 (2001).
58. P.Zweiacker, *Applications des supraconducteurs*, EPFL (1993)
60. Nexans Tendances dans les supraconducteurs Perspectives 11/12/2000 ELEC 2000
61. Céramiques, p 10-11 *Vigie des matériaux avancés - n°22 - Bulletin mensuel de veille et de signalement* Edité par l'Agence pour la Diffusion de l'Information Technologique (Mai 1997)

## CHAPITRE II

62. B. D. Josephson, *Phys. Lett.* 1, 251. (1962)
63. B. D. Josephson , *Adv. Phys.* 14, 419, (1965)
64. E. L. Wolf, *Principles of electron tunneling spectroscopy*, Oxford University Press, (1985).
65. P. W. Anderson and J. M. Rowell, *Phys. Rev. Lett.* 10, 230. (1963)
66. A.F.Andreev, *Soviet Phys.—JETP* 19, no. 5, 1228. (1964)
67. A. F. Andreev , *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.* 46, 1823. (1964)
68. M. Gurvitch, *Appl. Phys. Lett.* 42, 472. (1983)
69. Higenkamp and J. Mannhart, *Rev. Mod. Phys.* 74, 486. (2002)
70. A. Golubov, M. A. J. Verhoeven, I. A. Devyatov, M. Yu. Kupriyanov, G. J. Gerritsma, and H. Rogalla, 235-240, 3261. (1994)

71. M. A. J. Verhoeven, G. J. Gerritsma, H. Rogalla, and A. A. Golubov, *Appl. Phys. Lett.* 69, 848. (1996)
72. A.W.Kleinwasser, T.N.Jackson, D.McInturff, F.Rammo, G.D.Pettit and J.M.Woodall *Appl. Phys. Lett.* 55, 1909, (1989)
73. J.Mannhart, D.G.Schlom, J.G.Bednorz and K.A.Müller *Phys.Rev.Lett.* 67, 2099, (1991)
74. Jäger, J.C.Villégier, P.Bernstein, L.Force and J.Bok *IEEE Transactions on Superconductivity* 3, 2933, (1993)
75. E.H.Taheri, J.W.Cochrane and J.Russel *J.Appl.Phys.* 77, 761, (1995)
76. R.Schneider and R.Ader *Appl.Phys.Lett.* 67, 2075, (1995)
77. J.S. Martens, D.S.Ginley, J.B.Beyer, J.E.Nordman and G.K.G.Hohenwarter *IEEE Trans.Mag. M A G27*, 3284, (1991)
78. S. Martens, V.M.Hietala, T.A.Plut, D.S.Ginley, G.A.Vawter, C.P.Tigges, M.P.Siegal, J.M.Phillips and S.Y.Hou *IEEE Trans.on Appl.Supercond.* 3, 2295, (1993)
79. J.S. Martens, thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Wisconsin – Madison - USA - (1990)
80. B.A.Davidson, R.D.Redwing, T.Nguyen, J.O'Callaghan, F.Raissi., J.U.Lee, J.P.Burke, G.K.G.Hohenwarter, J.E.Nordman, J.B.Beyer, S.H.Liou, J.Eckstein, M.P.Siegal, S.Y.Hou and J.M.Phillips *IEEE Trans.Appl. Supercond.* 4, 228 (1994)
81. R.Gerdemann, T.Bauch, O.M.Fröhlich, L.Alff, D.Koelle and R.Gross *Appl.Phys.Lett.* 67, 1010, (1995)
82. A.Fujimaki, M.Kusunoki, M.Kito, S.Yoshida, H.Andoh and H.Hayakawa *Appl.Superc.Conf. Pittsburgh 1996 IEEE Trans. on Appl.Supercond.* (Juin 1997)
83. R.Gerdemann, A.Beck, O.M.Fröhlich, L.Alff, B.Mayer and R.Gross *Appl.Superc.Conf. Pittsburgh 1996 - à paraitre dans IEEE Trans. on Appl.Supercond.* (Juin 1997)
84. J.C.Villegier, S.Nicoletti, M.C.Cyrille et R.Chicault *Appl.Superc.Conf. Pittsburgh 1996 IEEE Trans. on Appl.Supercond.* (Juin 1997)
85. B.J. van Zeghbroeck *Appl.Phys.Lett.* 42, 736, (1983)
86. T.W.Wong, J.T.C. Yeh and D.N.Langenberg *Phys.Rev.Lett.* 37, 150, (1976)
87. Yu.M.Boguslavskij, K.Joose, F.J.G.Roesthuis, G.J.Gerritsma and H.Rogalla *Proceedings of EUCAS 93 - Göttingen Germany* p1641 (1997)
88. C.W.Schneider, R.Moerman, F.J.G.Roesthuis, G.J.Gerritsma and H.Rogalla *Proceedings of EUCAS 95 Edimburgh U.K.* p1677 PB/02.(1997)
89. G.M.Daly, J.M.Pond, M.S.Osofsky, J.S.Horwitz, R.J.Soulen and D.B.Chrisey *Appl.Superc.Conf. Pittsburgh 1996 IEEE Trans. on Appl.Supercond.* (Juin 1997)
90. G.A.Prinz, *Physics Today*, p58 (avril 1995)
91. M. Guerioune, A. Ouari, Y. Boumaiza, A.Boudour et S. Belkahla *Séminaire méditerranéen Nantes* (1999)
92. K.Likharev, *Superconductors speed up computation, Physics World*, 10 (5), 39-43 (1997)
93. D. Brock, E. Track, J. Rowell, *Superconductor Ics: the 100 GHz second generation, IEEE Spectrum*, 40-46 (Dec 2000)

94. K. Likharev, K. Semenov, RSFQ logic/memory family: a new josephson-junction technology for sub-terahertz clock frequency digital systems, IEEE Trans. Appl. Supercond 1(1), 3-28 (1991)

### CHAPITRE III

95. Talvacchio J., Wagner G-R- and Talisa S H., High T<sub>c</sub> film development for electronic applications, Microwave J. 105 (1991).
96. Huang C-L-, Butler D-P- and Butler J-K-, Dielectric waveguide with a YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> boundary layer at 94 GHz, J. Appl. Phys. 67 3194. (1990)
97. Valenzuela A-A- and Russer P, High Q coplanar transmission line resonator of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> MgO, Appl. Phys. Lett. 55 1029. (1989)
98. Lichienberg C. L., Meyers W. J., Kawecki T. G., Peh2er A. R., Johnson M. S., Nisenoff M., Price G. E., The high temperature superconductivity space experiment (HTSSE), Appl. Superconductivity 1 1313. (1993)
99. Cole F., Liang G. C., Newman N., Char K., Zaharchuk G., Martens J. S., Large-area YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films on sapphire for microwave applications, Appl. Phys. Lett. 61 1727 (1992)
100. Lathrop D. K., Russek S. E, and Buhrman R. A., Production of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconducting thin films in-situ by high pressure reactive evaporation and rapid thermal annealing, Appl. Phys. Lett. 51 1462 (1987)
101. Oh B., Narro M., Arnason S., Rosenthal P., Barton R., Beasley M. R., Geballe T. H., Hammond R. J., Kapitulnik A., Critical current densities and transport in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films made by electron beam coevaporation, Appt. Phys. Lett. 5i 852. (1987)
102. Shi W., Shi J., Sun J., Yao W., Qi Z., Influence of substrate temperature on the orientation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films, Appl. Phys. Lett. 57 822 (1990)
103. Kwo J., Wono M., Trevor D. J., Fleming R. M., White A. E., Farow R. C., Kortan A. R., Short K. T., In-situ epitaxial growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, films by molecular beam epitaxy with an activated oxygen source, Appl. Phys. Len. 53 2683. (1988)
104. Techniques de l'ingénieur - Vol : E 1 - Num : E 1820
105. Techniques de l'ingénieur Traité Electronique - E1820 « Céramiques pour composants électroniques » F. Jean-Marie Haussonne Paris
106. A. Khalfi. Thèse de doctorat, Université de Sidi Bel-Abbes, 318 (1997).
107. Mines revue des ingénieurs (Juillet 1995)
108. Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques - A2010 et A 2011 « Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques » Jean Denape Paris, (1996)
109. Techniques de l'ingénieur Traité Matériaux non métalliques - D 274 « Matériaux isolants céramiques en électrotechnique » Paris
110. C.E. Morosanu - Thin films by Chemical Vapour Deposition - Amsterdam / Oxford / New York / Tokyo - Elsevier – (1990)
111. M. Schumacher, J. Lindner, P. Strzyzewski, et al. - MOCVD Processed Ceramic Thin Film Layers for Future Memory Applications - Semiconductor fabtech - Edition n° 11 pp 227-230 (Jun 1999)

112. S.H. Hong, S.K. Rim, I.M. Lee, et al. - Decomposition behaviors of bis(N-alkoxy-p-ketoiminate) titanium complexes in the depositions of titanium oxide and barium strontium titanate films - *Thin Solid Films* - Vol. 409 - pp 82-87- (Apr 2002)
113. Li Q., Venkatesan T. and Xi X. X., Growth and superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  based superlattices, *Physica C* 1901 22. (1991)
114. Lowndes D. H., Norton D. A., Zhu S. and Zheng X. Y., Laser ablation synthesis and properties of epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  /  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting superlattices, in *Laser ablation of Electronic Materials*, E. Forgarassy and S. Lazare Eds. (North Holland. Amsterdam, p. 265.( 1992)
115. Berbench P., Tate J., Dietshe W. et Kinder H., *Appt. Phys. Lett*, 53 925. (1988)
116. Missert N., Hammond R.H., Mooig J.E., Matijasevic V., Rosenthal P., Geballe T.H., Kapitulnik A. et Beasley M. R.. *IEEE Tians. Ma,qn.* 25 2418. (1988)
117. Garzon F. H., Beefy J. G., Brown D. R., Sherman R. J. et Rai-tick i. D.. *Appl. Phys. Lett.* 54 1365. (1989)
118. Terashima T., Bando Y., Iijima K., Yamamoto K., Hirata K., Kamigaki K. et Terauchi H., *PhysRev Lett.* 65 2684. (1990)
119. Hudner J., Ostling M., Ohlsen H., Stolt L., Nordblad P., Ottoson M., Villdgier J. C., Moriceau H., Weiss.F. et Thomas O., *J. Appt. Phys.* 73 3096. (1993)
120. A. Richardt et A.M. Durand - La pratique du vide et des dépôts de couches minces – Paris : In Fine : (1995)
121. Gauzzi A., Lucia M. L., Kellett B. J., James J. H. et PavunaD, *PhysicaC*182 57 (1991)
122. Larson G., Selinder T. I., Heimersson U. et Rudner S., *J. Vac. Sci. Techfiot.* A 9 2165 (1991).
123. Eh.J. J., Hong M. et Felder R. J., *Appt. Phys. Lett.* 54, 1163. (1989)
124. *Thin Films Process.* J. L. Vossen et W. Kern Eds., Chapitre II (Academic Press New York, pp. 12-204.( 1978)
125. Francombe M. H., *Le Vide*183 96. (1976)
126. Alien L. H., Cukauskas E. J., Broussard P. R. et Van Damme P. K., *IEEE Trans. Magn.* 27 1406. (1991)
127. Gao J., Zang Y. Z., Zhao B. R., Out P., Yuan X. W. et Li L., *Appt. Phys. Lett.* 53 2675. (1988)
128. Davies G. J. et Williams D., *The Technoiogj/ and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, E. H. C. Parker Ed. (Plenum Press New York Londres, p. 15.( 1985)
129. Kwo J., *J. Ciysl. Giou,lh* 111965. (1991)
130. Wang H. S., Eisder D., Dietsche W., Ficher A. et Ploog K., *.I Cijvt Groulh* 127 655 (1991)
131. Eckstein J. N., Bozovic I., von Dessonneck K. E., Schlom D. G., Harris J. S. et Baumann S. M., *Appl Phys. Lett.* 57 (1990) 931 Eckstein J. N., Bozovic I., Schlom D. G. et Harris J. S., *J. Ciyst. Gioulh lit* 973. (1991)
132. Nakao M., Furukawa H., Yuasa R. et FujiwJra S.. *Jpn J Appl Phys.*30 3929. (1991)
133. Kanai M., Kawai T. et Kawai S., *Appt. Phys. Left.* 58 771. (1991)
134. Tabata H., Murata O., Kawai T. et Kawai S., *Appt. Ph\_»s. Left.* 56 1576. (1990)

135. Yoshimoto M., Ohkubo H., Kanda N. et Koinuma H... *J. Appl. Phys.*, s. 31 3664. (1992)
136. King L. L. H., Hsieh K. Y., Lichtenwalner D. J. et Kingon A. I., *Appt. Phys. Left* 59 3045. (1991)
137. Duray S. J., Buchholz D. B., Song S. N., Richeson D. S., Keterson J. B., Marks T. J. et Chang R. P. H., *Appt. Phys. Left*. 59 1503. (1991)
138. Dijkkamp D., Venkatesan T., Wu X. D., Shaheen J. A., Jisrawi N., Min-Lee Y. H., McLean W. L. et Croft M., *Appt. Phys. Lett.* 51 619. (1987)
139. Chrisey D. B. et Inam A., *MRS Bulletin* 17, 37. (1992)
140. Foltyn S. R., Muenchausen R. E., Dye R. C., Wu X. D., Luo L., Cooke D. W. et Taber R. C., *Appt. Phys. Left*. 59 1374. (1991)
141. Greer J. A. et Van Hook H. J., *Proceeding of the Materials Research Society* (Boston, 1989).
142. Koren G., Gupta A., Baseman R. J., Lutwychte M. I. et Laibowitz R. B., *Appt. Phys. Lett.* 55 2017. (1989)
143. Chang C. C., Wu X. D., Ramesh R., Xi X. X., Ravi T. S., Venkatesan T., Hwang D. M Muenchausen R. E., Foltyn S. et Nogar N. S., *Appt. Phys. Lent.* 57 1814. (1990)
144. Holzappel B., Roas B., Schultz L., Bauer P. et Saemann-Ischenko G., *Appt. Phys. Lent.* 61 3178. (1992)
145. N. Klein, A. Scholen, N. Tellmann, C. Zuccaro et K. W. Urban « Properties and Applications of HTS-Shielded Dielectric Resonators : A State-of-the-Art Report » *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, volume 44, numéro 7, , pages 1369-1373, (juillet 1996)
146. N. Klein, S. Schornstein, I. S. Ghosh, D. Schemion, M. Winter ET C. Zuccaro « High-Q Dielectric Resonator Devices at Cryogenic Temperatures » *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, volume 9, numéro 2, pages 3573-3576, (juin 1999)
147. J. P. Eberhart. ed. Dunod, (1997)
148. J. L. Martin et A. George. ed. Presse Polytechnique et Universitaire Romandes, (1998).
149. B. D. Cullity. ed. Addison-Wesley Company Inc, (1956).
150. H. P. Klug et L. E. Alexander. 2nd ed, ed J. Wiley et Sons Inc (1974).
151. JP Eberhart- Analyse structurale et chimique des matériaux - Paris : Dunod : (1997)
152. E. Dieulesaint, D. Royer Ondes élastiques dans les solides applications au traitement de signal. Masson. Cie Chap 7. pp 250-274, (1974).
153. A. Briggs Acoustic microscopy. Clarendon Press, Oxford, Part I, chap. I, pp1, (1992)
154. M. Benbelghit Ahmed Détermination des propriétés élastiques de quelques matériaux massifs et revêtus par simulation du microscope acoustique à réflexion Thèse de magister Laghouat (2002)
155. B. A. Auld "Acoustic fields and waves in solids". Volume 1, 2, Wiley and Sons, (1973).
156. J. Kushibiki, T. Sanwomya, N. Chubachi "Performance of sputtered Si O<sub>2</sub> films as acoustic antireflection getting at sapphire/Water interfaces". *Electronics Letters*, Vol.16, n°19, , pp.737-738. (1981)



157. H. Matthews, "Surface wave filters". Wiley-Interscience, pp.47-51. (1977)
158. J.Serra "Image analysis and mathematical morphology".Ed. Academic Press, New York, (1982).
159. J. Kushibiki, N. Chubachi "Material characterization by line-Focus-Beam Acoustic Microscope". IEEE, Transactions on Sonic and Ultrasonics, Vol.SU.32.N°2, , pp.189-212. (1985)
160. J. Kushibiki, N. Chubachi "Acoustic microscopy for material characterization". Ultrasonics International Conference, Le Touquet, France , (1991).
161. A. Atalar, H. Köymen, L. Degertekin "Characterization of Layered Materials by the Lamb Waves Lens". IEEE, Ultrasonics Symposium, , pp. 539-562. (1990)
162. L. Ferdjallah "Etude et modélisation de la signature acoustique fréquentielle  $V(f)$ . Application de l'adhérence des systèmes multicouches". Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1993).
163. J. Attal, A. Saied, J.M. Saurel, C.C. Ly "Deep focusing inside materials at gigahertz frequencies". Acoustical Imaging, 17ième International Symposium, (1988).
- 164.** W.Bounour, A.Benaldjia, A.Ouari, M. Guerrioune, and D.Vrel. Inter. journal of Self-Propagation High-Temperatue Synthesis, Volume 15, Number 3, (2006).
165. C. Cinbis, G. Despaux, C.H. Chou, B.T. Khuri-Yakub "Ultrasonic in situ measurement of the maine microlayer". Ultrasonic Symposium, IEEE, NAUMI, (1990), pp. 1057-1060. 173. G.S. Kino "Acoustic waves". Practice Hall, New-Jersey, (1987).
166. J. Attal, C. Amaudric du Chaffaut, K. Alami, H. Coelho-Mandes, A. Saied "Role of coupling fluid in the acoustic signature  $V(z)$ ". Electronics Letters, Vol. 25, n°24, pp. 1625-1626. (1989)
- 167 R. Caplain, L. Ferdjallah, J. M. Saurel, J. Attal "Aspects récents des signatures et de l'imagerie acoustiques à 50 MHz<math>F</math>2000 MHz, Applications à la métallurgie". Mémoire et Etudes Scientifiques,Revue de Métallurgie,1992,pp,643-652.
168. A. Briggs "Acoustic microscopy". Ed. Clarendon Press, Oxford, (1992).
169. B. Yavorsky, A. Detlaf "Handbook of Physics". Ed. MIR, Moscou, (1980).
170. R.J.M. da Fonseca, L. Ferdjallah, G. Despaux, A. Boudour, L. Robert, J. Attal "Scanning acoustic microscopy-applications in materials". Adv. Matter, pp.508-519. (1993),
171. C.J.R. Sheppard , T. Wilson. "Effects of high angles of convergences in  $V(z)$  in the scanning acoustic microscope". Appl. Phys. Lett, 38, pp.858-859. (1981),
172. C.F. Quate, A. Atalar , H.K. Wikramasinghe "Acoustic microscopy with mechanical scanning-a review". IEEE, 67, pp. 1092-1114. (1979),
173. H.L. Bertoni "Ray optical evaluation of  $V(Z)$  in the reflection acoustic microscope". IEEE, Transactions on Sonics and Ultrasonics, SU-31, pp. 105-116. (1984),
- 174.** A.Ouari, M. Guerrioune, A. Boudour and Y. Boumaïza. Microstructural evolution in terms of porosity in high-Tc superconductors AJIT 12(5). (2006)
175. J. Kubishiki, A. Ohkubo,N. Chubachi "Theoretical analysis for  $V(z)$  curves obtained by acoustic microscope with line focus beam". Electron. Lett, 18, pp. 663-664. (1982)
176. A. Tria "Traitement spécifique de la signature acoustique et approche du problème inverse". Thèse de doctorat, Université Montpellier II, (1994).

177. I. A. Victorov, En vagues de Rayleigh et d'agneau, théorie physique et application. Pression de Plenum, New York (1967)

## CHAPITRE IV

178. A Kern, A. Geyer, W. Eysel. Miner-Petrog, Univ- Heidelberg, Germany, ICDD, (1993).
179. NatiBur. Stand (U. S). Monogr (1974).
180. D. Grier, G. McCarthy. North Dakota State University, USA, ICDD, (1991).
181. Mellvried, McCarthy. Penn. State University, USA, ICDD (1972).
182. S. Asbrink, A. Waskowska. J. Phys. Cond. Matt, 3, 8173 (1991).
183. R. Benradouane Synthèse de matériaux céramiques supraconducteurs de la famille R123 (R=Y et Pr) Mémoire de magister Université Annaba, (2004)
184. A. Harat, Relation entre magnétisme et supraconductivité dans quelques matériaux SHTc de type Y123. Thèse de doctorat Université Annaba, (2006)
185. M. E. Lopez-Morales, D. Rios-jara, J. Taguena, R. Escudero, S. Laplaca, A. Bezinge, V. Y. Lee, E. M. Engler, P. M. Grant. Phys. Rev. B, 41, 6655 (1990).
185. J. M. Heitz, A. Dardant. Physica C, 290, 132 (1997).
- 186.** Guerioune M. Elaboration et caractérisation des structures perovskites, Thèse d'Etat Université Annaba (1994).
- 187.** R. Benredouane, A. Harat, S. Belkahla, A. Benaldjia, G. Fillion, M. Guerioune. Premier Séminaire National sur les Polymères et les Matériaux Minéraux PMM'2003, (10-11) Sep. 2003, Bejaia), Algérie, (2003)
188. G. L. Francesca, L. Wang, T. Besagni. J. Am. Ceram. Soc, 80, 1821 (1997).
189. T.Hashimoto, M.Sagoi, Y.Mizutani, Appl.phys.Lett.,60, 1756, (1992)
190. J.B Bamer ,physica C, 207, 381, (1993).
191. T.Venkatesan, X.D.Wu, B.Dutta, A.Inam, Appl.Phys., Lett.56, 391,(1990).
192. U.Poppe and al.,Solid state commum.71,569,(1989).
- 193.** M. Guerioune, Y. Boumaiza, A. Boudour et S. Belkahla Lebanese Scientific Research Reports Vol.3 N° 4 (December 1998)
194. F.Miletto Granozio,U. Scotti, J.Crystal Growth, 174 , 409 (1997)
195. S.J.Kim, X. Grisou, G.Passerieux, F.Lalu J. of Crystal Growth 249 186-190 (2003)
196. Y.Suzuki et al Phys.rev. Letter Vol.73 328-331, (1994)
197. M. Varela et al Physical Review B66 13-17 (2002)
198. H.Sato ,H.Akoh, IEEE Trans.AppI.Super.,3, 2377 (1993)
199. M. Guilloux-Viry, C. Thivet, A. Perrin, M. Sergent, M.G. Karkut, C. Rossel, A. Catana, J. Cryst. Growth, (mars 1993)
200. M. Guilloux-Viry, A. Perrin, C. Thivet, M. Sergent, C. Rossel, A. Catana, J. Cryst. Growth, mars (1994)
201. L. Ranno P. BarbouxO, R. M. Defourneau, J. P. Enard, A. Laurent, D. Martinez-Garcia , J. Perrière Séminaire, ISMRa, Université de Caen (1994)
202. R. Desfeux, G. Poullain et H. MUITay. Séminaire, ISMRa, Université de Caen (1994)

203. S. Witanachchi et al, Appl. Phys. Lett. 53 234 (1988)

## ANNEXE

204. D.P.H. Hasselman, J.P. Chantent,. L'analyse de l'effort thermique, résistance de microcracked. AM. Ceram. Soc. Bull. 58(9), 856-860 (1979)
205. J.P. chantent, D.P.H. Hasselman, W.M. Su, J.A. Rubin et R. Palicka,. Observation sur la nature de la microfissuration dans les composés fragiles. Journal des lettres vol. 16, 141-150 de sciences des matériaux (1981)
206. Citrons de R.A., C.F. Quate, Microscopie acoustique version de balayage. APPL. Phys. Lettres 24, 163-165 (1974)
207. A. Briggs, Dans la microscopie acoustique. Pression de Clarendon, Oxford (1992)
208. J. Kushibiki, N. Chubachi, Mécanisme à plusieurs modes de fonctionnement d'interférence dans la courbe de V (z) obtenue par la ligne acoustique faisceau de foyer. Lettres de l'électronique, vol. 19, non 10, 359-361 (1985)
209. Y. Tsukahara, C.Neron, C.K .Jen, J. Kushibiki, Analyses complexes de coefficient de réflexion pour la caractérisation des matériaux posés à l'aide d'un microscope acoustique de ligne-foyer-faisceau. Colloque ultrasonique IEEE, 593-598 (1993).
210. Y. Shindo, H. Ledbetter et H. Nozaki. Constantes et microcraks d'élastiques en journal  $YBa_2Cu_3O_7$  de la recherche Vol.10, N°1, 7-10 (1995)
211. K.K. Phani, S.K. Miyogi, A.K. Maitra, M. Roychandhury,. Strength et module élastique de solide fragile poreux une étude acousto-ultrasonique. Journal des lettres de sciences des matériaux, vol. 21, 4335-4341. (1986)
212. A.K. Maitra, K.K. Phani. Évaluation ultrasonique des paramètres élastiques des contrats agglomérés de poudre. Journal des lettres de sciences des matériaux, vol. 29, 4315-4319 (1994)
213. A. Boudour, Y. Boumaiza, M. Guerrioune, S. Belkahla,. Caractérisation mécanique de couche mince de chrome sur le substrat en acier par le volume acoustique 201, issue 1, 80-89 des Solidi de statut des méthodes .Physica (a). (2004).
214. Y. Boumaiza, R.J. Da Fonseca, J.M. Saurel, A. Foucaran, J.M. Camassel, E. Massone, T. Talierlio., 1995. Recherche acoustique sur des couches poreuses de silicium, journal des lettres de sciences des matériaux, vol. 30, 35-39
215. N.E. Chakri, A. Benaldjia, M.R. Benloucif, M. Guerioune JMS, Vol.42, N°10, PP 3419-3424 (2007)