RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI CONSTANTINE FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre : Série:

THÈSE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE DIPLÔME DE

DOCTEUR en SCIENCES PHYSIQUES

SPECIALITÉ: Sciences des Matériaux

OPTION: Métallurgie

THÈME

Effet des substitutions dans les nouveaux matériaux supraconducteurs : cas particulier des couches minces à base de thallium

Par

GUERFI TAREK

SOUTENUE LE: / /2010

Devant le jury :

Président :	K. Mirouh	Professeur à l'université Mentouri-Constantine				
Rapporteur : M.F. Mosbah		Professeur à l'université Mentouri-Constantine				
Co-Rapporteur	: Ph Galez	Professeur à l'université de Savoie-Annecy				
Examinateurs :	M. Guerioune	Professeur à l'Université d' Annaba				
	A. Benabbas	Professeur à l'Université de Jijel				
	Z.Ouili	Maitre de conférences à l'université Mentouri-Constantine				

Dédicaces

« Je dédie ce travail à mes très chers parents »

Remerciements

Je veux tout d'abord remercier Dieu le tout puissant.

Je tiens à remercier Le Professeur M.F. Mosbah, du Laboratoire de Couches minces et Interfaces (LCMI) de l'Université de Constantine, mon encadreur de thèse de Magister et de Doctorat pour ses conseils précieux pour sa patience et son aide tout long de ce travail. Egalement je tiens à remercier infiniment le Professeur P.Galez pour son co-encadrement, pour son invitation pendant 18 mois au Laboratoire des Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique (SYMME) à l'école supérieure d'ingénieur d'Annecy de l'Université de Savoie. J'exprime toute ma gratitude envers lui pour avoir mis à ma disponibilité tout les moyens du laboratoire et je tiens à remercier également le laboratoire pour avoir financé mes deux conférences internationales.

Je tiens à remercier le Professeur K. Mirouh pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie vivement aussi les membres du jury : le Professeur M. Guerioune de l'Université de Annaba, le Professeur A. Benabbes de l'Université de Jijel et le Docteur Z.Ouili : Maitre de conférence à l'Université de Constantine pour avoir tous accepté d'examiner le travail de cette thèse.

Je tiens à remercier aussi tout les membres du laboratoire SYMME pour leur sympathie et leurs aides qu'ils m'ont apporté, tout au long de mon agréable séjour à la ville d'Annecy, en particulier :

- Dr. Sandrine Beauquis pour son aide précieuse au début du travail de cette thèse, et pour les nombreuses discussions.
- Yanick Meunier (l'expert de la microscopie AFM) pour m'avoir fait bénéficier de son savoir faire, pour sa disponibilité et pour sa qualité humaine.
- Jean Christophe Marty pour son aide précieuse dans le dépôt de couches minces par pulvérisation ; pour sa disponibilité et pour sa qualité humaine.

Je tiens aussi à remercier infiniment ma famille et en particuliers mes très cher parents, mes amis et mes collègues.

Enfin sans oublier de remercier le gouvernement Algérien qui m'a accordé la bourse de thèse pendant 18 mois.

SOMMAIRE

Introduction7

Chapitre I : Généralités

I.1Introduction :historique	12
I.2- Grandeurs caractéristiques d'un supraconducteur	14
I.2-1 Propriétés d'un supraconducteur	14
I.3-Matériaux supraconducteurs	14
I.3.1-éléments simples	14
I.3.2-Alliages	15
I.3.3-Carbures et Nitrures	16
I.3.4- Groupe A15	17
I.3.5-Phase de Chevrel	18
I.3.6-Supraconducteurs Organiques	19
I.3.7-Supraconducteurs Exotiques	20
I.3.8-Carbone 60	21
I.3.9- Magnesium Diboride MgB ₂	22
I.3.10 Les céramiques	22
I.4 -Propriétés des supraconducteurs à haute température critique (SHTC)	24
I.4.1-diagramme de phase universel	24
I.5- Applications techniques des SHTC	27
I.5.1- SQUID	27
I.5.2- Détecteurs bolométriques	28

Chapitre II : Procédures expérimentales et méthodes de

caractérisation

II.1-Préparation des échantillons	36
II.1.1- Préparation de la cible	
II.1.2- Préparation des films précurseurs	41
II.1.2.1- Pulvérisation cathodique (sputtering)	41
II.1.2.2- Dispositif expérimental	42

II.1.2.3 -Mode opératoire	43
II.1.2.4- Vitesse de dépôt	44
II.1.3- Thallination	44
II.2- Techniques de caractérisation	46
II.2.1- Diffraction des rayons X	46
II.2.2- Microscopie optique	47
II.2.3- Microscopie électronique à balayage(MEB)	47
II.2.4- Microscope à force atomique (AFM)	48
II-2.5- Susceptibilité magnétique a.c	50

Chapitre III : Synthèse de couches minces de la phase

TlBa₂Ca₂Cu₃O_z sur LAO

III-1 Introduction	54
III.2- Aspects structuraux des phases Tl _m Ba ₂ Ca _{n1} Cu _n O _x	55
III.3- Chemin de formation de la phase Tl-1223 et Tl-2223	56
III.4 -Dépôt de couches minces précurseur	
III.4.1- Choix du substrat	57
III.4.2- Vitesse de dépôt	59
III.4.3- Composition du film précurseur	64
III.5- Thallination	69

Chapitre IV : Synthèse de couches minces de la phase

Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_z sur LAO

IV-1 Introduction
IV-2 Propriétés structurales et chemin de formation de la phase Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _z 88
IV-3 Procédé de synthèse de films de la phase Tl-2223 par pulvérisation et thallination ex-
situ91
IV-4 Synthèse de films supraconducteurs de la phase Tl-2223 à travers une substitution de
Tl ₂ O ₃ par TlF109
Conclusions générales115

Introduction

Depuis la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans une céramique de $La_{1-x}Ba_xCuO_4$ avec une température critique T_c de 35 K par Bednorz et Müller [1] et qui a valu à ces auteurs le prix Nobel de physique en 1987, plusieurs centaines de nouveaux matériaux aux températures critiques toujours plus élevés ont pu être découverts et synthétisés sous de multiples formes possibles (céramiques frittées, couches minces, monocristaux).

YBa₂Cu₃O₇ (Tc = 92K) est le premier matériau découvert par Wu et al [2] qui a franchi la barrière de la cryogénie à l'azote liquide (77 K à pression atmosphérique) pour laquelle existent des systèmes de refroidissement moins coûteux comparativement à l'hélium liquide. Parmi les nombreux nouveaux matériaux SHTC (Supraconducteurs à haute Température Critique) découverts figurent les cuprates qui sont des oxydes céramiques à base de cuivre, et en particulier les cuprates à base de bismuth Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (BSCCO) [3,4], les cuprates à base de thallium Tl_mBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2} [5-7]et les cuprates à base de mercure HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+δ} avec (m =1,2; n =1, 2, 3...)[8, 9]. La figure I.1 présente l'évolution de la température critique des matériaux supraconducteurs les plus représentatifs en fonction des années de découverte.



Figure I-1. Evolution de la température critique avec les années.

Parmi les quatre groupes majeurs des cuprates, ceux à base de Thallium offrent, une température critique qui peut aller jusqu'à 125 K, une plus grande stabilité en oxygène que l'YBCO, moins de toxicité que les cuprates à base de Mercure, et une anisotropie électronique petite comparée à celle de la famille BSCCO, ce qui en résulte en une meilleure propriété d'ancrage de vortex et en une meilleure performance en présence de champs magnétiques [10-11].

La famille de cuprates à base de thallium est très intéressante à la fois pour les applications en électrotechnique avec la phase TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9+ δ} (Tl-1223, Tc = 115K) et les applications en microélectronique avec les phases Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{9+ δ} (Tl-2223, Tc=125 K) et avec la phase Tl₂Ba₂Ca₁Cu₂O_{6+ δ} (Tl-2212, Tc = 110 K). Ces deux phases offrent en effet, sous forme de couches minces déposées sur des substrats monocristallins, d'excellentes propriétés supraconductrices. Des couches minces de Tl-2212 [12] par exemple : montrent une Tc > 90K ; densité de courant critique Jc (77K, 0 T) > 10⁶A/cm², une résistance de surface R_s (77 K, 10 GHz) < 500 μ Ω, R_s(T, f) \propto f²). Des systèmes de filtres électroniques à base du matériau YBCO, en particulier, les filtres destinées à la radiocommunication mobiles sont déjà commercialisés aux USA.(Superconductor Technologies Inc. www.suptech.com).

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de couches minces bi-texturées d'épaisseur 100-125 nm de différentes phases à base de thallium et spécialement la phase TI-1223 et TI-2223, par la méthode de dépôt par pulvérisation radio-fréquence. Ces films sont destinés aux applications micro-ondes et en particulier les bolomètres (détecteurs infrarouges) et les filtres passifs. Cette technique consiste à déposer dans un premier temps un film précurseur de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$ sur un substrat monocristallin de LaAlO₃ (001). Les films obtenus sont ensuite thallinés ex-situ à une température entre comprise entre 800 et 900°C par réaction solide-gaz., en tube scellé de quartz et en présence d'une pastille source non traitée et de composition appropriée en thallium.

La pureté, la microstructure, la qualité des films supraconducteurs dépend fortement des paramètres de thallination. Nous avons étudié l'influence de chaque paramètre dans le processus de thallination, tels que la teneur de thallium dans la pastille source, la température et le temps de thallination, la pression partielle d'oxygène ou d'autres atmosphères telles que l'azote et l'argon. Comme il est reporté dans la littérature nous avons également rencontré des difficultés dans l'obtention de la phase TI-2223 pure. Enfin nous avons également étudié la

possibilité de stabiliser la formation de la phase Tl-2223 à travers une substitution partielle de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 par le fluor de thallium TlF.

Dans ce mémoire nous présentons :

-Des généralités sur les supraconducteurs, leurs propriétés structurales et physiques et leurs applications.

-Les détails expérimentaux sur les méthodes d'élaboration et les méthodes de caractérisation des échantillons.

- La fabrication de couches d'épaisseur 100-125 nm de la phase supraconductrice $TIBa_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ (Tl-1223). Optimisation de la fabrication de cette phase à travers l'étude de l'influence des différents paramètres physique dans les deux stades de fabrication : dépôt de couches précurseurs et ensuite thallination ex-situ.

- La Fabrication de couches d'épaisseur 100-125 nm de la phase supraconductrice $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{9+\delta}$ (Tl-2223). Étude des conditions physiques liées à la formation de cette phase. La possibilité de l'utilisation de TlF au lieu de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 dans le processus de thallination, sur la formation de la phase Tl-2223 est abordée à la fin.

- Enfin, une conclusion générale.

Références de l'introduction

- [1] J.G. Bednorz, K. A. Müller, Z. Phys. B, 64, 189 (1986).
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- [3] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, Z. Phys. B 68, 421-423(1987).
- [4] H. Maeda, Tanaka, M. Fuksutumi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L209(1988).
- [5]S. Kondoh, Y. Ando, M. Onoda, M. Sato, J. Akimutsu, Solid state Commun.65, 1329-1331(1988).
- [6] Z. Z. Sheng, A. M. Herman, Nature 332, 55(1988).
- [7] Z. Z. Sheng, A. M. Herman, Nature 332, 138(1988).
- [8] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, Nature 362, 226(1993).
- [9] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Gud, H. R. Ott, Nature 363, 56(1993).
- [10] S. Bonham, J. foster, Y. C. Chang, P.Z.Jiang, K.G. Vandervoot, D. J. Lam, V. G. Kogan, Phys. Rev0. Lett., 63:782. (1989).
- [11] PL. gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. J. Bishop, Phys. Rev. Lett., 61: 1666.(1988).
- [12]D. W. Face, R. J. Small, M. S. Warrington, F. M. Pellicone, P. J. Martin, Physica C 357-360, 1488(2001).

Chapitre I : Généralités

I-1 Introduction : historique

Le phénomène de la supraconductivité fut découvert par le physicien Hollandais H. K. Onnes [1] en 1911, qui remarqua qu'à une température inférieure à 4.2 K le mercure ne présentait plus aucune résistance électrique.

Mais la supraconductivité n'est pas seulement la disparition de la résistance ! L'effet Meissner ou l'expulsion du champ magnétique de l'intérieur du supraconducteur (diamagnétisme parfait) découvert en 1933, montre que la supraconductivité est un nouvel état de la matière par rapport à un conducteur parfait. La figure-1 illustre l'effet Meissner dans les supraconducteurs.

L'explication du phénomène de supraconductivité arriva en 1957 avec la théorie BCS [2]. Le point de départ de cette théorie était la considération du rôle d'attraction que les phonons assuraient entre les électrons proches de la surface de Fermi. L'interaction attractive entre les électrons conduit à la formation d'une paire d'électrons liés (paire de Cooper) et fortement corrélés qui est responsable du transport de courant sans dissipation d'énergie : la supraconductivité.

Malgré le grand succès de la théorie BCS, la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans des oxydes céramiques dopés de Ba-La-Cu-O par Bednôrz et Müller [3] en 1986, montra assez clairement que de nouvelles conceptions devaient émerger. De hautes températures critiques Tc jusqu'à 138 K ont été enregistrés sans pression et jusqu'à 164 K sous pression hydrostatique [4] sur ces nouveaux matériaux loin de la limite théorique de 23 K de la température critique dans les matériaux métalliques conventionnels prédite par la théorie BCS.

Le premier matériau découvert à affranchir la barrière cryogénique de l'azote liquide 77 K fut YBa₃Cu₃O₇, Tc= 92 K. Parmi les nombreux nouveaux matériaux SHTC (Supraconducteurs à Haute Température Critique) découverts figurent les cuprates qui sont des oxydes supraconducteurs à base de cuivre. En plus du composé ReBa2Cu3O7 (ou Re : élément de terre rare) on trouve aussi les cuprates à base de bismuth Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (BSCCO) [5,7], les cuprates à base de thallium Tl_mBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2} [8-9] et les cuprates à base de mercure HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+ $\delta}$ avec (m =1,2 ; n =1, 2, 3...) [10, 11].}



Figure. I.1-Effet Meissner : (gauche) variation de l'induction magnétique, (droite) distribution de lignes de champs magnétique.

I.2 Propriétés et grandeurs caractéristiques d'un supraconducteur

Un matériau n'est supraconducteur que dans certaines conditions :

- * La température doit être inférieure à la température critique Tc.
- * La valeur du champ magnétique appliqué doit être inférieure à une valeur critique H_c.
- * La densité de courant doit être inférieure à la densité de courant critique Jc.
 - Résistance zéro : annulation totale de la résistivité ρ au dessous d'une certaine température critique T_C.
 - Effet Meissner: Meissner et Ochsenfeld ont trouvé que lorsqu'un matériau supraconducteur était refroidi en dessous de sa température critique T_C, il expulsait tout le flux magnétique de son intérieur. Autrement dit, dans un supraconducteur l'induction magnétique est nulle, c'est à dire que les supraconducteurs sont parfaitement diamagnétiques.
 - Champs critiques :

L'étude du comportement des supraconducteurs en présence d'un champ magnétique a permis de distinguer deux classes de matériaux (Figure I-3). Un supraconducteur de type I possède un champ critique H_c et son diamagnétisme parfait n'est observé, en dessous de la température critique, que si le champ extérieur appliqué est inférieur à la valeur H_c. Dans le cas contraire, le matériau est à l'état normal. Un supraconducteur de type II, comme par exemple un SHTC, présente deux champs critiques H_c1 et H_c2. Quand le champ extérieur appliqué est inférieur à H_c1, il est parfaitement diamagnétique. Entre H_c1 et H_c2, l'effet Meissner devient partiel et le matériau se trouve dans l'état mixte. Bien que supraconducteur, il est alors pénétré de manière discrète par le flux magnétique suivant un ensemble de vortex. Au-delà de H_c2, le matériau redevient normal.

- Capacité calorifique : en l'absence de champ magnétique la variation de la chaleur spécifique des supraconducteurs présente une discontinuité à la température critique T_C, c'est le cas typique d'une transition de phase du deuxième ordre.
- Bande interdite : lorsque T<T_C, il apparaît une bande interdite E_g dans le spectre de la densité électronique de l'ordre de k_BT_C.
- Effet isotopique : pour un supraconducteur conventionnel, la température critique dépend de la masse d'isotope M selon la relation suivante:

$$Tc \cong \frac{1}{\sqrt{M}}$$

Tc : température critique et M : masse d'isotope.

I.3-Matériaux supraconducteurs

I.3.1-Eléments simples

La supraconductivité fut découverte dans un élément simple, le mercure puis le plomb. On étudia alors tout les éléments simples du tableau périodique.



Figure I.2 Deux types de supraconducteurs : (gauche) diagrammes de phase H-T et (droite) induction B en fonction du champ magnétique appliqué H.

Actuellement, 54 sur 101 éléments du tableau périodique sont supraconducteurs [12], certains le sont sous forme amorphe, d'autres le deviennent sous pression ou sous forme de films. En revanche, on s'aperçut que les meilleurs métaux (cuivre, argent et or) ne possédaient pas cette propriété. La figure I.3 illustre le tableau périodique avec la distribution et la température critique Tc(K) des éléments simples pour lesquels la supraconductivité a été observée avec ou sans application d'une pression.

I.3.2-Alliages

Les meilleurs représentants de cette famille de supraconducteurs sont les Niobum-Zirconium (Nb - Zr, Tc = 11 K) et le Niobium- Titane (Nb - Ti, Tc = 9 K) ayant une structure cristallographique cubique à face centrée, parce que ces deux matériaux restent, encore aujourd'hui, les matériaux de base pour l'essentiel des applications de la supraconductivité dans le domaine de l'électrotechnique.

H ?	s				S	-d							s	·р			He
L.i 20 50 GPB	Ве 0.026				Elen	nents [K]						B 11 250 GPs	C 4 sidget	N	0.6 35 CPs	F	Ne
Na	Mg	8										Al 1.19	Si 8.5	P 8	8 17	Cl	Ar
K	Ca 15 120 095	Sc 0.3	Ti 0.4	V 5.3	Cr	Mn	Fe 2 21.0Ps	Co	Ni	Cu	Zn 0.9	Ga 1.1	Ge 5.4 tusta	AS 2.7 21074	Se 7	Br 1.4 (50 GPs	Kr
Rb	Sr 4	¥ 2.8	Zr 0.6	Nb 9.2	Mo 0.92	Te 7.8	Ru 0.5	Rh .0003	Pd	Ag	Cd 0.55	1n 3.4	Sn 3.72	Sb 3.6	Te 7.4	1 1.2 30.00%	Xe
Cs 1.5 sopp	Ba 5	La 5.9	Hf 0.13	Ta 4,4	W 0.01	Re 1.7	Os 0.65	Ir 0.14	Pt	Au	Hg 4.15	T1 2.39	Pb 7.2	Bi 8.5	Ро	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rſ	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
	<u>_</u>		Се	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ĺ.
	S-T		1.7 5 GPa	De		Ne	Du		6	DI.	C	- De	Per	NA	Na	1.1 18 GPa	
			1 h 1.4	Pa 1.4	0.2	NP 0.075	Pu	Am 0.8	Cm	BK	C	Es	Fm	Md	NO	Lr	

Figure I.3- Tableau périodique illustrant la distribution et la température critique Tc(K) des éléments simples pour lesquels la supraconductivité a été observée avec ou sans application d'une pression.

I.3.3 Carbures et Nitrures

À la même époque l'étude des carbures des éléments de transition (TiC, ZrC etc.) puis celles des nitrures de ces mêmes éléments a montré rapidement que les températures critiques de ces composés peuvent être nettement supérieures à celles des constituants, comme le montre le tableau I-1. Le composé "hybride" Nb($C_{0.3}N_{0.7}$) détient le record des températures critiques dans cette catégorie de matériaux dont le principal intérêt reste théorique: en effet, la structure cristalline assez simple (cubique, du groupe B1) de cette classe de matériau laisse espérer une compréhension exhaustive du mécanisme microscopique de la supraconductivité. Toutefois, la question de savoir pourquoi ce type de composé présente des températures critiques relativement élevées n'est pas résolue aujourd'hui.

Les carbures et les nitrures ne sont pratiquement pas utilisés dans les applications sauf dans quelques jonctions Josephson expérimentales.

Matériau	Tc [K]	Bc [T]
NbN	15.7	15.3
NbC	9.0	1.69
Nb(C _{0.3} N _{0.7})	17.4	11
HfN	8.8	
MoC	8.3	
MoN	12	
ZrN	10	
VN	8.8	

Tableau I-1 Caractéristiques des supraconducteurs de type carbure et nitrure

I.3.4 Groupe A15

Les composés du groupe cristallographique désigné par A15 ont une structure cristallographique d'un corps de composition A₃B. La maille élémentaire est illustrée sur la figure (I-4), où les atomes A forment ainsi des chaînes parallèles aux trois directions cristallographiques (100), (010) et (001).

Pour les alliages à température critique élevée, le paramètre de maille varie entre 4.72 Å (V_3Si) et 5.30 Å (Nb_3Sn). Les températures critiques maximales de cette classe de supraconducteurs sont données ci-dessous (tableau I.2).

Tableau I.2 Température critiques maximales des supraconducteurs de la classe A15.

Matériau	Nb ₃ Sn	Nb ₃ Ga	Nb ₃ Ge	V ₃ Ga	V ₃ Ge	V ₃ Si
Tc(K)	18.9	20.7	23	18.4	14.8	17.1



Figure I-4: Maille élémentaire d'un alliage de structure A₁₅de composition A₃B.

I.3.5 Phase de Chevrel

Les composés appelés phases de Chevrel sont tous formés de noyaux octaédriques de molybdène entourés de soufre. Les ensembles molybdène-soufre de forme cubique sont alors empilés dans des cubes plus grands délimités par divers autres éléments (figure I-5).

Tableau I.3 Caractéristiques supraconductrices des phases de Chevrel.

Matériau	Tc [K]	Bc [T]
PbMo ₆ S ₈	15.0	60
$SnMo_6S_8$	14.0	34
LaMo ₆ S ₈	10.8	44.5



Figure I.5- Maille élémentaire de la phase de Chevrel PbMo₆S₈.

I-3-6 Supraconducteurs Organiques

La théorie BCS, qui paraît prédire de manière satisfaisante plusieurs propriétés essentielles des supraconducteurs classiques, est fondée sur la création de paires d'électrons par le mécanisme de Frölich (interaction attractive de deux électrons par l'intermédiaire des phonons du réseau). En 1964, W. A Little proposait quant à lui un mécanisme d'attraction mettant en jeu la polarisation de groupes d'atomes fixés dans des chaînes de polymères organiques. Selon ses calculs, les températures critiques de tels matériaux auraient pu être très élevées (plusieurs centaines de kelvins).

Matériau	Tc [K]	Bc[T]
(ET) ₂ Cu(NCS) ₂	10.0	
(ET) ₂ Cu[N(CN) ₂]Br	11.2	
(BEDT - TTF)I ₃	8.1	3.4

Tableau I.4 Caractéristiques de quelques supraconducteurs organiques

Si des températures critiques aussi hautes n'ont pas encore été atteintes dans les matériaux organiques, certains d'entre eux se sont effectivement révélés supraconducteurs.

Cette catégorie de matériau n'a pas d'application pratique pour l'instant.

I-3-7 Supraconducteurs Exotiques

On appelle "exotique" un matériau qui peut présenter, selon la température, des phases supraconductrices aussi bien que des phases ferromagnétiques. C'est le cas de l' $ErRh_4B_4$ qui devient supraconducteur au-dessous de 8.6 K puis, lorsque la température baisse encore, perd sa supraconductivité vers 0.9 K pour devenir ferromagnétique.

Ce type de matériau n'a pas trouvé d'applications pratiques jusqu'à maintenant.

I-3-8 Carbone 60

Dans les années 70, deux chimistes soviétiques, D. A Bochvar et E. G. Galpern avaient prévu que des atomes de carbones pourraient se combiner par groupe de 60, de 70, de 84, de 180, de 240, etc. pour former des hypermolécules en forme de polyèdres pseudo-réguliers (figure I-6). Or, de tels matériaux récemment synthétisés se sont révélés supraconducteurs. C'est ainsi que le C60 légèrement dopé au potassium, présente une transition vers 18 K.



Figure I-6 Structure du C60.

I-3-9 Magnesium Diboride MgB₂

C'est en janvier 2001 qu'a été découvert ce nouveau composé avec une température critique de 39 K.



Figure I-7 Structure de MgB₂

I.3.10 Les céramiques

La découverte en 1986 des céramiques de type pérovskite supraconductrices à des températures de 100 K et plus, nommés les supraconducteurs à haute température critique SHTC, a marqué un tournant décisif dans la course aux températures élevées de même que dans la perception subjective de la supraconductivité: même si les propriétés extraordinaires de ces matériaux sont loin d'avoir trouvé une explication théorique satisfaisante, et malgré leurs propriétés mécaniques pour le moins rébarbatives, c'est la première fois que le phénomène de supraconductivité cesse d'être considéré comme une curiosité de laboratoire, et que les industriels parmi les moins téméraires se risquent à lui accorder un certain potentiel d'applications techniques et, à terme, commerciales.

Le tableau I-5 regroupe les matériaux céramiques supraconducteurs les plus représentatifs des SHTC [12].

Famille	Stæchiométrie	Notation	Composé	Plus haute
SHTC				Тс
Bi-SHTC	BimSr2Can-1CunO2n+m+2 m = 1, 2 n = 1, 2, 3	Bi-m2(n-1)n, BSCCO	Bi-1212 Bi-2201 Bi-2212 Bi-2223 Bi-2234	102 K 34 K 96 K 110 K 110 K
Pb-SHTC	PbmSr2Can-1CunO2n+m+2	Pb-m2(n-1)n	Pb-1212 Pb-1223	70 K 122 K
TI-SHTC	TlmBa2Can-1CunO2n+m+2 m = 1, 2 n = 1, 2, 3	Tl-m2(n-1)n, TBCCO	Tl-1201 Tl-1212 Tl-1223 Tl-1234 Tl-2201 Tl-2212 Tl-2223 Tl-2234	50 K 82 K 133 K 127 K 90 K 110 K 128 K 119 K

Tableau I.5 Groupe de matériaux les plus représentatifs des SHTC.

Famille	Stæchiométrie	Notation	Composé	Plus haute
SHTC				Тс
Hg-SHTC	HgmBa2Can-1CunO2n+m+2 m = 1, 2 n = 1, 2, 3	Hg-m2(n-1)n, HBCCO	Hg-1201 Hg-1212 Hg-1223 Hg-1234 Hg-1245 Hg-1256 Hg-2212 Hg-2223 Hg-2234	97 K 128 K 135 K 127 K 110 K 107 K 44 K 45 K 114 K
Au-SHTC	AumBa2Can-1CunO2n+m+2	Au-m2(n-1)n	Au-1212	82 K
123-SHTC	REBa2Cu3O7-δ RE = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	RE-123, RBCO	Y-123, YBCO Nd-123, NBCO Gd-123 Er-123 Yb-123	92 K 96 K 94 K 92 K 89 K
Cu-SHTC	CumBa2Can-1CunO2n+m+2 m = 1, 2 n = 1, 2, 3	Cu-m2(n-1)n	Cu-1223 Cu-1234 Cu-2223 Cu-2234 Cu-2245	60 K 117 K 67 K 113 K < 110K
Ru-SHTC	RuSr2GdCu2O8	Ru-1212	Ru-1212	72 K
B-SHTC	BmSr2Can-1CunO2n+m+2	B-m2(n-1)n	B-1223 B-1234 B-1245	75 K 110 K 85 K
214-SHTC	E2CuO4	LSCO "0201" <i>Electron-</i> <i>Doped HTS</i> PCCO NCCO	La2-xSrxCuO4 Sr2CuO4 La2-xCexCuO4 Pr2-xCexCuO4 Nd2-xCexCuO4 Sm2-xCexCuO4 Eu2-xCexCuO4	51 K 25 (75)K 28 K 24 K 24 K 22 K 23 K
	Ba2Can-1CunO2n+2	"02(n-1)n"	"0212" "0223" "0234" "0245"	90K 120K 105K 90K
Infinite- Layer SHTC	ECuO2	Electron- Doped I. L.	Sr1-xLaxCuO2	43 K

I-4 -Propriétés des supraconducteurs à haute température critique (SHTC)

I-4-1Diagramme de phase universel

Les nouveaux matériaux HTSC découverts sont des céramiques isolants antiferromagnétiques qui avec un dopage approprié se transforment en conducteurs (état métallique) à température ambiante puis en supraconducteurs à une certaine température critique.

Le tableau I-5 regroupe les matériaux les plus représentatifs des SHTC découverts avec leur température critique de transition.

La figure I.8 schématise le diagramme de phase universel pour tout les SHTC [13, 14,15, 16]. Les propriétés de transport de ces systèmes dépendent considérablement du dopage en électrons (trous) par plan CuO₂. A dopage nul, ces systèmes présentent un fort caractère isolant. Les atomes de cuivre des plans CuO2 sont de spin 1/2 ; ces spins sont ordonnés suivant une structure antiferromagnétique en dessous d'une température de Néel. Lorsque le composé est dopé avec une concentration x en trous, une phase supraconductrice apparaît lorsque x \cong 0.05, juste après la disparition de l'état antiferromagnétique. La température critique est maximale pour x \cong 0.15. Lorsque le dopage est augmenté, Tc décroît jusqu'à s'annuler à x \cong 0.40 dansLa_{2-x}Sr_xCuO₄. Quand le dopage est encore plus élevé (x > 0.7 - 0.9), un comportement métallique de type liquide de Fermi est progressivement rétabli aux basses températures, le régime est dit surdopé.

I-4-2 Structure cristalline

Les céramiques supraconductrices SHTC qui présentent une température critique bien plus élevée que ne le prévoit la théorie BCS et plus particulièrement les oxydes à base de cuivre appelés cuprates, ont tous une structure cristallographique qui est dérivée de la maille élémentaire pérovskite (CaTiO₃) de type ABO₃, A étant un alcalino-terreux et B un élément de valence plus élevée.

Ils présentent un empilement bidimensionnel d'octaèdres formés d'atomes d'oxygène, au centre desquels se trouve un atome de cuivre. Chacun de ces octaèdres est relié par quatre de ses sommets aux octaèdres voisins, ce qui constitue les plans de cuivre oxygène CuO₂. (Voir figure I-9).

D'un autre coté, l'aspect structural des SHTC lié à la localisation de porteurs de charge est l'empilement de de couches CuO_2 reliées ente elles à travers des couches intermédiaires de Ca [13, 17, 18, 19]. La contrepartie de cet'' **bloc actif''** responsable de la supraconductivité, constitué par l'empilement de (CuO2/Ca/)n-1CuO2, est le '' **bloc**



Figure I.8-Diagramme de phase schématique des SHTC (variation de la température critique en fonction de la concentration de porteurs libres dans le plan CuO₂.)



Figure I-9 Structure cristalline de l'YBa2Cu3O7 (YBCO). La présence des chaines CuO introduit une distorsion orthorhombique de la maille élémentaire (a= 0.382 nm, b= 0.389 nm, c = 1.167nm [19]).



Figure I-10. Structure générale des cuprates SHTC (AmE₂Ca_{n-1}CunO_{2n+m+2+y}) décrite comme l'intercroissance de '' bloc actif'' et ''bloc réservoir de charge''.

réservoir de charge '' EO/(AOx)m/EO constitué par une monocouche d'oxyde presque arbitraire (AOx)m, m =1, 2 (A = Bi [13], Pb [14], Tl [13], Hg [13], Au [20], Cu [13], Ca [21], B [17], Al [17], Ga [17]) enveloppée de chaque coté par une monocouche d'oxyde de terre alcalin EO avec E = Ba, Sr. La structure des SHTC résulte de l'alternation d'empilement de ces deux blocs. (Voir figure I-10).

Le mécanisme physique qui est à l'origine de la supraconductivité dans cette classe de matériaux n'est pas entièrement élucidé, mais il semble établi que la supraconductivité ait lieu

essentiellement dans les plans CuO_2 [22], séparés entre eux par un nombre variable, selon le composé, de couches non supraconductrices, qui peuvent servir de réservoir d'électrons en fonction de leur composition chimique.

I.5 Applications techniques des SHTC

De plus de leur intérêt scientifique, la recherche pour les applications a été toujours une force motrice pour la science des matériaux supraconducteurs. Parmi ces nombreuses phases, plusieurs sont susceptibles d'être utilisées pour les applications en électrotechnique (tableau I-6) ou en courant fort.

Le développement de matériaux SHTC techniquement applicable a progressé sur plusieurs voies. Des films minces épitaxiés d'YBCO [23, 24] et de Tl-2212 [25] possédant d'excellentes propriétés supraconductrices (Tc > 90 K ; densité de courant critique Jc (77K, OT) > 10^{6} A/cm²; une résistance de surface au micro-ondes R_s(77 K, 10GHz) < $500 \mu\Omega$, R_s(T, f) ~f²) et qui sont bien adaptés à l'électronique des supraconducteurs ont pu être élaborés. Des filtres micro-ondes sont déjà en utilisation dans les systèmes commerciaux et militaires (voir Fig. I-11). Puisque le dépôt SHTC se fait à 650 - 900 ° C, les coefficients de dilatation thermique des substrats et des films SHTC doivent être adaptés sinon la différence en contraction du film SHTC et du substrat pendant le refroidissement à la température ambiante ou même à la température cryogénique induira des contraintes mécaniques qui ne pourront être tolérées par le film sans formation de crack que jusqu'à une certaine épaisseur maximale [29]. Ci-dessous on va citer quelques applications des SHTC.

I-5-1 SQUID

Des jonctions Josephson, faites d'YBCO, basées que ce soit sur l'effet tunnel Josephson à travers des barrières très minces [30,31] ou le comportement en jonction Josephson à travers les joints grains [31, 32], peuvent être utilisées pour la fabrication de détecteurs SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) très sensibles de champ magnétique. Des détecteurs qui opèrent à 77 K avec une résolution de champ de 10 fT ont pu être réalisés [33].

Matériau	Aimants	Courant fort	Câbles	Limiteurs de	Moteurs, machines
				courants	
YBCO " bulk melt processed "	\checkmark			\checkmark	\checkmark
YBCO "coated conductor"		Avenir	Avenir		
Bi-2223 " PIT"	\checkmark	\checkmark	\checkmark	\checkmark	
Bi-2212 " coated conductor''	\checkmark	\checkmark			
Bi-2212 " bulk melt processed"	\checkmark	\checkmark			
Bi-2212 "coated conductor"		\checkmark		\checkmark	
Re-123 "bulk melt processed"	Avenir	\checkmark		\checkmark	\checkmark
Re-123 " coated conductor''	Avenir	Avenir	Avenir	\checkmark	Avenir
TBCCO et HgBCCO " coated conductor"	Avenir		Avenir		

Tableau I-6. Quelques domaines d'applications des familles SHTC d'après [26-37].



Figure I-11 Filtre micro-ondes à base d'YBCO.

I-5-2 Détecteurs bolométriques

Une des nombreuses applications des supraconducteurs SHTC est celle des bolomètres. Ces derniers sont des détecteurs thermiques : la puissance électromagnétique incidente est dissipée dans un absorbeur et l'échauffement qui en découle est au premier ordre proportionnel à la puissance incidente (voir figure I-12). Cet échauffement est mesuré dans les bolomètres classiques par une thermistance couplée à l'absorbeur. Dans la gamme millimétrique, ces détecteurs présentent un niveau de sensibilité limité par le bruit de photon de la source observée.

L'amélioration de la sensibilité des instruments bolométriques requiert donc l'augmentation du nombre de détecteurs (et du temps d'intégration) afin de descendre en dessous du bruit de photon. C'est là l'ambition majeure des développements actuels en matière de bolomètres Infrarouge: passer de détecteurs uniques à des matrices de plusieurs centaines voir quelques milliers de bolomètres.

Les bolomètres supraconducteurs sont les meilleurs candidats pour ce type de matrice. Ils utilisent la transition métal-supraconducteur d'un matériau judicieusement choisi, qui présente une forte variation de résistance dans une faible plage de température (α =T/R×dR/dT entre 200 et 1000, en comparaison avec les meilleurs thermomètres semi-conducteur atteignent $\alpha=8$) (voir figure I-13). Des matrices de grandes dimensions peuvent être réalisées de manière collective par photolithographie. Ce type de détecteur est polarisé par une tension constante et le courant est lu via un SQUID. Ce dernier est placé à proximité du bolomètre lors de la constitution du détecteur. Un grand intérêt a été porté à la découverte de la supraconductivité à haute température critique dans la système La-Ba-Cu-O avec une transition autour de 30 K dans le système Y-Ba-Cu-O [38], le système Bi-Ca-Sr-Cu-O [39] et le système Tl-Ca-Ba-Cu-O [40, 41]. Ceci a ouvert la possibilité de l'utilisation de ces nouveaux matériaux dans plusieurs types de dispositifs électronique à base de films minces, parmi lesquelles figurent les bolomètres ou les détecteurs à transition résistive. La détection infrarouge photo-thermique, tels que les bolomètres à SHTC, utilise l'augmentation de la température, induite par le photon, qui cause une variation de la résistance (r) du film, quand il opère à la température d'équilibre (T) dans la région de transition supraconductrice (T_c) [42]. Une très étroite largeur de transition ΔT_c dans le film, résulte en une grande variation de la résistance induite par photon, et par conséquent donne un signal de sortie plus fort (haute sensibilité). La lecture du signal de sortie est faite de plusieurs manières, mais en général on mesure la chute du voltage à travers une portion du film, pendant qu'il est soumis à un courant constant. Les dispositifs à films minces sont fabriqués typiquement en lignes étroites avec haut rapport de longueur-largeur, et ainsi en une grande valeur de r. Dans un tel dispositif,

le signal développé pour une radiation IR donnée, sera proportionnel à l'augmentation de la température induite (ΔT) et au rapport $\delta r/\delta T$ caractéristique de la transition du film. On définit le paramètre $\alpha = (1/r)\delta r/\delta T$, ou r est la valeur qui maximise $\delta r/\delta T$, en général c'est le point milieu de la transition. Le paramètre α indique la qualité de la largeur de transition, indépendamment de l'épaisseur du film et de sa forme. Pour les bolomètres à un petit signal $\Delta T < \Delta T_c$, où ΔT_c définit la largeur de transition entre les points 10 et 90 % de la région de transition. Les transitions typiques sont symétriques par rapport au point milieu, et la valeur r du point milieu serait environ un demi de la valeur de résistance normale (juste au dessus de la transition), donc $\Delta T_c \cong 2/\alpha$. Ainsi, ΔT_c peut être utilisé comme un guide approximatif de la qualité du film, mais en revanche la réponse des bolomètres à signal petit dépendrait strictement du paramètre α et de $\delta_{r/\delta T}$. Pour les bolomètres à haute sensibilité et domaine dynamique large, la performance dépend aussi de la minimisation du bruit de fond. Sous un courant constant, les films à base de supraconducteurs génèrent un bruit de fond considérable, sauf quand le film est hautement épitaxié [43]. Le mécanisme de piégeage de charge et de dépiégeage aux joints de grains sont connues comme responsable du bruit dans les dispositifs électroniques. Donc la synthèse de films à ΔT_c réduite, et l'augmentation du paramètre α en performant la qualité de l'épitaxie du film, devrait réduire considérablement le bruit de fond de ces dispositifs.

Les métaux supraconducteurs pur sont connus pour la transition supraconductrice la plus étroite $((\Delta T_c) \sim T_c/10^4)$ [44]. Dans les alliages métalliques, la transition a typiquement une largeur minimum de $(\Delta T_c) \sim T_c/10^3$ qui est bien compatible avec les largeurs de transitions les plus étroites reportées : 0.2 K pour les monocristaux de haute qualité de YBa₂Cu₃O₇ (YBCO) [45]. Le désordre dans les matériaux autre que les monocristaux tels les films minces et les céramiques massifs, peut élargir la transition supraconductrice selon les principes généraux de la transition de phases [46, 47]. Dans les matériaux supraconducteurs anisotropes à haute température critique, l'alignement grain-grain influe aussi sur la structure du joint de grains et ainsi sur le processus de conduction intergranulaire [48].



Figure I-12 Schéma de principe du bolomètre et de son équivalent électrique.



Figure I-13. Variation de la résistance avec la température dans une couche mince supraconductrice, au voisinage de la transition.

Références du chapitre I

- [1]C. Kittel "physique de l'état solide " Ed. Bordas. Paris.1983.
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [3] J.G. Bednôrz, K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).
- [4] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Heggert,
- H. K. Mao, Physical Review B, 50, 4260(1994).
- [5] P. Zoller, J. Glaser, A. Ehmann, C. Schultz, W. Wischert, S. Kemmler-Sack, T. Nissel,
- R. P. Huebener, Z. Phys. B 96, 505 (1995)
- [6] S. Lösch, H. Budin, O. Eibl, M. Hartmann, T. Rentschler, M. Rygula, S. Kemmler-
- Sack, R. P. Huebener, Physica C 177, 271 (1991)
- [7]H.Maeda, Y.Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys27, L209-L210(1988).
- [8]S.Kondoh, Y.Ando, M.Onoda, M.Sato, Solid state Comm.65, 1329(188).
- [9]Z.Z.Sheng, A.M.Hermann, Nature 322, 138(1988).
- [10] C. Acha, S. M. Loureiro, C. Chaillout, J. L. Tholence, J. J. Capponi, M. Marezio,
- M. Nunez-Regueiro, Solid State Comm. 102, 1 (1997)
- [11] T. Tatsuki, A. Tokiwa-Yamamoto, A. Fukuoka, T. Tamura, X.-J. Wu, Y. Moriwaki,

R. Usami, S. Adachi, K. Tanabe, S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. 35, L205 (1996)

[12]" Frontiers in Superconducting Materials " (Ed A.V. Narlikar), Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2005).

- [13] J. Orenstein, A. J. Millis, Science **288**, 468(2000).
- [14] J. L. Tallon, J. W. Loram, Physica C 349, 53 (2001).
- [15] C. M. Varma, Phys. Rev. B 55, 14554 (1997)
- [16] L. Alff, Y. Krockenberger, B. Welter, M. Schonecke, R. Gross, D. Manske, M. Naito, Nature **422**, 698 (2003).
- [17] C. W. Chu, J. Supercond. 12, 85 (1999).
- [18] C. W. Chu, IEEE Trans. Appl. Supercond. 7, 80 (1997)
- [29] H. Yamauchi, M. Karppinen, S. Tanaka, Physica C 263, 146 (1996)
- [20] H. Yamauchi, M. Karppinen, Supercond. Sci. Technol. 13, R33 (2000)
- [21] N. L. Wu, Z. L. Du, Y. Y. Xue, I. Rusakova, D. K. Ross, L. Gao, Y. Cao, Y. Y. Sun,
- C. W. Chu, M. Hervieu, B. Raveau, Physica C 315, 227 (1999)
- [22] D. R. Harshman, A. P. Mills, Jr., Phys. Rev. B 45, 10684 (1992).
- [23] W. Prusseit, S. Furtner, R. Nemetschek, Supercond. Sci. Technol. 13, 519 (2000)

- [24] V. Matijasevic, Z. Lu, T. Kaplan, C. Huang, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 158, 189 (1997)
- [25] D. W. Face, R. J. Small, M. S. Warrington, F. M. Pellicone, P. J. Martin, Physica C 357-360, 1488 (2001).
- [26] Y. Yamada, J. Kawashima, J. G. Wen, Y. Niiori, I. Hirabayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 39, 1111 (2000).
- [27] 11] R. D. Blaugher, R. N. Bhattachariya, J. Chen, R. Padmanabhan, Physica C 382, 72-79(2002).
- [28] P. M.Grant" Superconductivity and Electric Power: Promises...Past, Present and Future" source: <u>http://www.w2agz.com/documents/asc96fix.pdf</u>
- [29] Scenet Newsletter N°3 (2003)
- [30] Scenet Newsletter N°4(2003)
- [31] Scenet Newsletter N°6 (2004)
- [32] Scenet Newsletter N°9(2005)
- [33] B. A. Glowacki, High temperature superconductivity 1 Materials, Ed. A. V. Narlikar, Springer-Verlag/Berlin, Heidelberg, 240-279 (2004)
- [34] D. H. A. Blank, H. Rogalla, J. Mater. Res. 12, 2952 (1997).
- [35] Y. Soutome, T. Fukazawa, A. Tsukamoto, K. Saitoh, K. Takagi, Physica C 372-376143 (2002).
- [36] F. Herbstritt, T. Kemen, A. Marx, R. Gross, J. Appl. Phys. 91, 5411 (2002).
- [37] H. J. Barthelmess, F. Ludwig, M. Schilling, D. Drung, T. Schurig, High Temperature Superconductivity 2 -Engineering Applications (Ed. A. V. Narlikar), Springer Verlag, Berlin, pp.299 (2004).
- [38] M.K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y.Q. Wand, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58. 908 (1987).
- [39] R.J. Cava, B. Batlog, R. B. Van Dover, D W. Murphy, W. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Reitman, S. Zahurak, G.P. Espinosa, Phys. Rev. Lett.58, 1676(1987).
- [40] Z. Z. Shneg, A. M. Hermann, Nature 332, 55(1988).
- [41] Z. Z. Shneg, A. M. Hermann, Nature 332, 138(1988).
- [42] S. Verghese, P.L. Richards, K. Char, D. K. Fork, T. H. geballe, J. Appl. Phys.71, 2491(1992).
- [43] L.B. Kiss, T. Larson, O. Svedlindh, L. Lundgren, H. Ohksen, M.Ottosson, J. Hunder, L. Stolt, Physica C 207, 318 (1993).
- [44] R. A. Ferrel, H. Scmidt, Phys, Letts. 25A, 544(1967).

[45] W. K. Woks, S. Fleshler, U. Welp, V. N. Vinokur, J. Downey, G. W. Crabtree, M. M. Miller, Phys. Rev, lett. 69, 3370 (1992).

[46] J. Schmidt, M. Levy, A. F. Hebard, Phys. Rev. B 43, 505(1991).

[47] A. F. Hebard, A. T. Fiory, M. P. Siegal, J. M. Phillips, R. C. Hadon, Phys. Rev. B. 44, 9753 (1991).

[48] J. W. Ekin, H. R. Hart, Jr and A. R. Gaddipati, J. Appl. Phys. 68, 2285, (1990).

Chapitre II Procédures expérimentales et méthodes de caractérisation

Ce chapitre est consacré à la description des procédures et techniques d'élaboration des films ainsi qu'aux principales

techniques utilisées pour leur caractérisation.

II-1. Préparation des échantillons

Cette partie est consacrée à la préparation :

- de la cible de la pulvérisation, qui est une pastille céramique de composition
 Ba₂Ca₂Cu₃O₇ en vue de l'obtention de films précurseurs ;
- de films précurseurs par pulvérisation cathodique radiofréquence ;
- des sources de thallium, utilisées dans le processus de thallination ex-situ des films précurseurs.

II-1-1 Préparation de la cible :

Comme il a été déjà mentionné dans le chapitre introduction, l'élaboration de films supraconducteurs à base de thallium consiste généralement en deux étapes distinctes :

- i) dépôt de films minces précurseur de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ sur un substrat monocristallin ;
- ii) incorporation du thallium par traitement ex-situ de thallination (réaction gaz –solide) des films précurseurs.

Il existe beaucoup de techniques de dépôt de couches minces de précurseur, avec ou sans thallium. Ces technique incluent, la pulvérisation DC, rf et magnétron, évaporation par faisceau d'électrons, ablation laser PLD, MOCVD, sol-gel, spray pyrolyse, l'électrodéposition, et spin coating, etc... [1-7].

Dans notre cas le choix de dépôt est porté sur la pulvérisation cathodique radio-fréquence. Cette technique de dépôt convient très bien pour le dépôt de couches minces à surface réduite. En effet, les applications que nous envisageons appartiennent au domaine d'application à petite échelle (small scale applications) tels que les filtres passifs, les résonateurs, et les bolomètres (détecteurs infrarouge).

La cible destinée à réaliser le film précurseur est un oxyde en forme de pastille de diamètre de 50mm, d'épaisseur de 5 mm et de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$. L'obtention de la cible se fait par
trois étapes de réactions à l'état solide. La première réaction consiste à préparer les deux phases BaCuO₂ et CaCu₂O₃, à partir des poudres primaires de BaO₂, CuO et CaO. Cette dernière est préalablement prétraitée à 550°C pendant une heure en raison de la présence de Ca(OH)₂ dans le produit initial. Ces deux phases sont obtenues à partir d'un traitement thermique à 910°C sous flux d'oxygène (p(O2) = 1 atm) pendant 16 heures (vitesse de montée et de refroidissement de 10 °C/min) (figure II-1). Les oxydes BaCuO₂ et Ca₂CuO₃ on été ensuite, finement broyés manuellement dans un mortier en agate, mélangés de façon stœchiométrique et traités à 910°C pendant 16h sous flux d'oxygène (p(O2) = 1 atm). L'analyse DRX du produit final confirme la présence des deux phases BaCuO₂ et CaCu₂O₃. La figure II-1 donne le diagramme DRX de la cible. La dernière étape consiste à la mise en forme de l'oxyde obtenu en pastille de diamètre de 50 mm et d'épaisseur de 5mm avant d'être soumis à un traitement de frittage à 890°C pendant 24 heures (vitesse refroidissement lente de 2 °C/min) dans le but de durcir la cible et de réduire sa porosité. La figure II.2 illustre le schéma de préparation de la cible et la figure II-3 montre la cible collée à l'anode du pulvérisateur.



Figure III-1. Diagramme DRX (Co Ka) de la cible Ba₂Ca₂Cu₃O₇



Figure II-2. Schéma des étapes de préparation de la cible.



Figure II-3. Cible de pulvérisation : oxyde de composition Ba₂Ca₂Cu₃O_{7.}

II-1-2 Préparation des films précurseurs II-1-2-1 Pulvérisation cathodique (sputtering)

La pulvérisation est un processus qui peut se définir comme étant l'éjection d'atomes superficiels d'une cible du matériau à déposer par des atomes ionisés d'un gaz neutres (tel que Ar, Xe, Kr...), et le transfert de ces atomes éjectés sur un substrat que l'on désire recouvrir d'une couche mince. Plusieurs hypothèses ont été avancées quant au mécanisme de la pulvérisation cathodique, mais on peut toutes fois se baser sur la théorie des moments de Whener (1950) [8], qui consiste en un transfert d'énergie cinétique entre l'ion incident et un des atomes de la cible. A l'aide de série d'expériences ingénieuse Whener montra que seule cette théorie pouvait expliquer les phénomènes observés. Les bases ont sont les suivantes :

- Les atomes libérés par pulvérisation cathodique ont une énergie supérieure à celle des atomes libérés par évaporation thermique sous vide, ce qui confère une meilleure adhérence à la couche ;
- Les taux de pulvérisation cathodique dépendent de la masse des ions autant que de leur énergie, il est très sensible à l'angle d'incidence des ions de bombardement ;

- Il existe un seuil d'énergie au dessus duquel le phénomène de pulvérisation n'apparaît pas ;
- Les atomes pulvérisés à partir des cibles monocristallines proviennent des directions de plus grande densité atomique ;
- Le taux de pulvérisation décroît à très haute énergie du fait de la pénétration plus profonde des ions incidents dans le réseau cristallin ;
- Le taux d'émission secondaire sous impact ionique est faible ;
- Il n'y a pas de pulvérisation sous impact électronique excepté à très haute énergie.

Le processus de pulvérisation peut se quantifier en termes de rendement de pulvérisation que l'on définit par le nombre d'atomes éjectés par particule incidente. Ce rendement dépend de la nature de la cible (matériaux, état de surface), de la nature du gaz utilisé (plus le gaz est lourd, plus il est efficace), de l'énergie et de l'angle d'incidence des ions, mais ne dépend pas de la température de la cible, ni du fait que les particules incidentes soient ionisées ou non. La vitesse de dépôt est directement liée au rendement de pulvérisation. La pulvérisation cathodique est un procédé qui s 'effectue dans une enceinte sous vide qui, en général et selon les cas sera compris entre 10⁻⁸ et 10⁻⁴ mbar. Les ions de bombardement seront créés, en introduisant de l'argon dans l'enceinte sous vide, pour ramener la pression à une valeur de 10⁻³ à 10⁻¹ selon les cas. Le plasma sera créé par l'application d'une tension électrique (continue ou haute fréquence) sur la cible qui est fixée sur une électrode refroidie. Cette tension peut varier entre 500 volts et 5000 volts. La figure II-4 illustre le principe de la pulvéristaion.

a) Pulvérisation à courant continu (DC)

La cible (le matériaux à déposer), qui est conductrice dans la cas d'une alimentation DC, est fixée sur la cathode, une deuxième électrode (l'anode) qui sert de porte substrat est disposée parallèlement à la cible, à une distance de quelques centimètres.

Après avoir fait le vide et introduit l'argon, on applique la tension DC. Une décharge électrique se produit alors et crée un plasma d'argon ; les ions positifs sont extraits de ce



Figure II-4. Principe de la pulvérisation

plasma par la tension négative appliquée à la cathode et viennent bombarder la cible ; pendant ce temps les électrons se déplacent vers l'anode et entretiennent la plasma. Il se crée autour de la cathode, à la suite de la différence de vitesses entre les ions et les électrons, un espace sombre appelé souvent <<gaine>>. Il va exister entre les parois de cet espace un champ électrique important qui va accélérer les ions qui se dirigent vers la cathode. Lorsque les ions bombardent la cible, ils vont éjecter des atomes et créer des électrons secondaires (environ un électron secondaire pour 10 ions incidents dans le cas de l'argon). Ces électrons vont à leurs tour être accélérés par le champ électrique de l'espace sombre et entrer dans le plasma qu'ils vont entretenir par des collisions avec des atomes d'argon.

Pour qu'une telle décharge soit entretenue il faut que chaque électron primaire du plasma crée suffisamment d'ions pour libérer un électron secondaire de la cathode. Pour maintenir le plasma, la pression d'argon, doit être suffisamment élevée $(10^{-3} à 10^{-1} mbar pour assurer une probabilité de collisions suffisante.$

b) Pulvérisation magnétron

La technique de pulvérisation a été considérablement améliorée par l'utilisation du procédé magnétron en ajoutant des aimants permanents (magnétron) derrière la cible.

L'application d'un champ électrique et d'un champ magnétique provoque une trajectoire cycloïdale des particules chargées. Le trajet des électrons au voisinage de la cathode est ainsi augmenté, ce qui permet un fort taux d'ionisation et donc un rendement plus élevé de pulvérisation et de dépôt.

c) Pulvérisation en radio fréquence (rf)

Les méthodes où on utilise une tension continue pour polariser la cathode (cible), ne conviennent pas pour déposer des matériaux isolants, car les charges, en s'accumulant sur la surface de la cible, entraînent rapidement l'arrêt de la pulvérisation.

Pour tourner cette difficulté on utilise une technique appelée pulvérisation radio fréquence. Cette technique permet de déposer avec un même appareil des couches minces conductrices, isolantes ou semi-conductrices.

La fréquence est choisie dans la gamme radiofréquence pour faciliter le déplacement des électrons et pénaliser celui des ions d'argon qui sont plus lourds. La valeur appliquée de 13.56 MHz. Les électrons sont attirés vers la cible où ils viennent neutraliser la charge positive accumulée par la cathode cible isolante), autorisant ainsi des collisions cible-ions au cours de l'alternance négative.

II-1-2-2 Dispositif expérimental

Parmi les différents procédés de dépôt cités ci-dessus, et de mise en œuvre possible au laboratoire, nous avons fait le choix de la pulvérisation cathodique radiofréquence. En effet, c'est une technique de dépôt qui permet le dépôt de couches minces de grande pureté à partir de la cible, et aussi la pulvérisation de tout type de matériaux (métaux, alliages, composés réfractaire, diélectriques...). Elle a aussi l'avantage d'assurer une bonne adhérence avec une faible porosité et une bonne homogénéité de la couche. Il s'agit aussi d'une technologie répandue dans le monde industriel qui est bien



Figure II-5 Bâti de pulvérisation cathodique radio-fréquence.

compatible avec la microélectronique. Sur la figure II-5 on montre le bâti de pulvérisation utilisé.

Le bâti de pulvérisation présenté sur la figure II-5, est constitué des éléments suivants :

- une enceinte de 40 l dans laquelle est placée la cathode avec sa cible, le porte-substrat et le cache de pré-pulvérisation :
- un ensemble de pompage comprenant une pompe primaire à palettes, une pompe secondaire turbo moléculaire ;
- un système d'injection d'argon ;
- un générateur radio-fréquence (13.56 MHz-300W) avec sa boite d'accord d'impédance automatique.

II-1-2-3 Mode opératoire

Avant le dépôt, il est primordial de bien nettoyer les substrats, car la moindre impureté ou poussière induira des défauts dans la couche. Nous procédons de la façon suivante :

Nettoyage dans un solvant organique (acétone) sous ultrasons pendant 4 min à 40°C, puis séchage avec de l'air sec. Les substrats sont aussitôt placés dans le bâti de pulvérisation pour éviter de nouvelles pollutions.

Après avoir effectué un vide de $4-5 \cdot 10^{-7}$ mbar, on introduit de l'argon dans l'enceinte, qui ramène la pression à $3-4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Ensuite on aborde l'étape de pulvérisation, mais avant l'amorçage du plasma un cache (de pulvérisation) est placé devant le substrat et empêche ainsi l'arrivée des particules issues de la cible sur celui-ci.

La phase de pulvérisation permet notamment d'arracher les atomes des premières couches cristallines des cibles qui sont généralement polluée par adsorption.

Pour le dépôt de matériaux réfractaires (céramiques) la montée en puissance doit être très progressive afin d'avoir un gradient de température le plus faible possible (la cathode est refroidie par eau) sinon on risque d'endommager la cible par l'apparition de cassures et décollement de la cible de son support, voir la destruction de celle-ci.

II-1-2-4 Vitesse de dépôt :

L'épaisseur du film déposé dépend essentiellement de la pression d'argon, de la puissance cathodique, de la durée du dépôt et de la distance cible substrat.

En premier temps nous avons choisi d'adopter les conditions suivantes pour le dépôt de nos films :

Pression d'argon = $3-4 .10^{-2}$ mbar Distance cible-substrat = 5 cm et 3 cm Puissance incidente = 125-250 W Durée de dépôt = 18-120 min

II-1-3 Thallination

Les thallinations ont été réalisées *ex-situ* en système fermé avec une pastille source de thallium de composition $Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_z$.



Fig.II-6. Microscopie optique d'un film déposé sur substrat LAO (100) : distance cible-substrat =3 cm, temps de dépôt = 28 min, puissance incidente = 125 W, pression d'argon = $3-4.10^{-2}$ mbar.

La pastille source de thallium (0.39076 g) est formée par le mélange d'oxyde BaCuO₂ et Ca_2CuO_3 avec la stechiométrie $Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ auquel le thallium est ajouté sous forme d'oxyde de thallium Tl_2O_3 pour donner la composition $Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_z$, avec les valeurs de x données dans le tableau II-1.

Ensuite, la pastille source non traitée et avec la couche de précurseur sont enveloppées dans une mince feuille d'or, introduites dans un tube en quartz et scellées sous une pression partielle d'oxygène de 100-1000 mbar avant d'être soumises à un traitement thermique selon les conditions reportées dans le tableau II-1. La vitesse de refroidissement varie entre 2 et 5 °C/min pour éviter la formation de fissures due à la différence de dilatation thermique entre le substrat et le film supraconducteur [9-10].

			Composition de la
		Durée du traitement	source de thallium
Phase	Température (°C)	(min)	Tl _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _z
Tl-1223	820-900	20-2000	$0.6 {\leq} x {\leq} 1.0$
T1-2223	820-900	20-2000	$1.4 \le x \le 2.0$

Tableau II-1. Conditions de traitement thermique des films



Figure II-7. Représentation schématique du procédé de thallination.

II-2. Techniques de caractérisation

II-2.1 Diffraction des rayons *X*

L'analyse de la microstructure des couches minces de films supraconducteurs à base de thallium est faite à l'aide d'un diffractomètre de poudre θ -2 θ de marque Philips PW1150 (CuK_{α} = 1.5418 Å, monochromateur en graphite).

La comparaison des valeurs de 2θ ou de d_{hkl} des diagrammes DRX obtenus, *avec* ceux des fichiers répertoriés dans le logiciel de JCPDS nous a permis d'identifier les phases se trouvant dans un échantillon.

Les diagrammes DRX $\theta 2\theta$ des couches permettent aussi d'obtenir une première estimation de la proportion des phases présentes, et de la texture de la couche supraconductrice. Lorsque seules les réflexions (00*l*) d'une phase sont observées, les axes c des grains sont préférentiellement orientées perpendiculairement au plan du substrat.

II-2.2 Microscopie optique

La microscopie optique est un système simple de lentilles convergentes qui permet d'observer l'image agrandie d'un objet au travers d'un objectif. Les performances actuelles permettent un grossissement jusqu'à x1000, avec une résolution inférieure au micromètre et une profondeur de champ comprise entre 0.2 et 2 μ m. Les films ont été observés avec un éclairage en réflexion, en lumière polarisée et dans deux modes possibles en champ clair et champ sombre, ce qui nous a permis d'avoir une première information sur la morphologie des différents constituants (phases, tailles et forme des grains, orientation cristalline).

II-2.3 Microscopie électronique à balayage(MEB)

La morphologie des couches de précurseurs et de films supraconducteurs a été observée par microscopie électronique à balayage à la fois en mode électrons secondaires (SE) et en mode électrons rétrodiffusés (BSE).

Le mode BSE a plus particulièrement été utilisé pour vérifier la pureté des échantillons. En effet, le taux d'électrons rétrodiffusés est fonction du carré de la masse atomique moyenne du composé observé. Ce qui se traduit par une correspondance entre la densité d'une phase et la nuance gris observée sur l'image. Plus le taux d'électrons détectés est important –nuance claire- plus la phase correspondante a une densité élevée (tableau II-2).

La composition des couches de précurseurs a été estimée par microanalyse EDS (Energy Dispersive Spectrometry) en utilisant la correction **ZAF** (**Z** pour le numéro atomique, **A** pour absorption et **F** pour la fluorescence), sans échantillon étalon et en considérant les raies K α_1 pour Ca et Cu et L α_1 pour Ba et Tl. En absence d'étalons, cette méthode d'analyse a une précision de l'ordre de 5% at pour les échantillons massifs. Pour les films la précision est moindre. Ainsi une couche réelle très proche de Ba/Ca/Cu = 2/2/3 donne en analyse EDS une

Nuance	phases	masse molaire	masse volumique
		(g/mol)	(g/cm^3)
Blanc	TI-2212	978.5	7.48
Ť	T1-2223	1114.2	6.98
	Tl-1212	758.2	6.68
	CuO	79.55	6.40
	Tl-1223	885.8	6.25
	BaCuO ₂	232.8	5.71
	BaF_2	175.32	4.48
	(Ca, Tl) _{1-x} CuO _z	-	4.48
	$Ca_{0.8}CuO_{1.93}$	135.6	4.48
↓	Ca ₂ CuO ₃	191.7	4.22
Noir	CaO	56	3.35

 Tableau II-2. Correspondance entre les nuances de gris observées par MEB en mode BSE et la densité des phases [10]

composition voisine de 2/1/2 sur le microscope que nous avons systématiquement utilisé [10]. De manière générale, la méthode a tendance à surestimer les éléments lourds tels que le baryum par rapport aux éléments plus légers. Bien que non fiable sur les valeurs absolues des compositions de nos échantillons, l'analyse EDS permet toutefois de faire des comparaisons entre différentes couches.

II-2.4 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (ou AFM pour Atomic Force Microscope) est une technique d'imagerie à très haute résolution, qui peut servir à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon conducteur ou isolant. Le principe se base sur les interactions entre l'échantillon et une pointe d'une dizaine de micromètre montée sur un microlevier. Un laser vient se réfléchir sur le levier puis sur une photodiode ; selon la position du laser sur la photodiode, connaissant la

taille et le module de Young du matériau, on peut déduire le déplacement de la pointe (Figure II -8). La pointe balaie (scanne) la surface à représenter, et l'on agit sur la hauteur selon un paramètre de rétroaction .Un ordinateur enregistre cette hauteur et peut ainsi reconstituer une vraie image topographique de la surface avec une résolution qui peut atteindre 1nm en mode latéral et de 0.1 nm en mode vertical.

Cette technique de plus en plus utilisée dans plusieurs domaines de la recherche scientifique. Ces domaines incluent la science naturelle, l'électrochimie, science des polymères, biophysique, la nanotechnologie et la biotechnologie.

L'avantage de cette technique sur d'autres techniques, est qu'elle permet facilement, en plus de la haute résolution, d'avoir une information 3D en espace réel avec une préparation d'échantillon à très faible coût. Des observations In-situ, imagerie en fluide, le contrôle de température et d'environnement, sont aussi disponibles. Cette technique a plusieurs nombre de modes de fonctionnement qui permettent de mesurer la dureté, l'élasticité, l'adhésion, en plus de la topographie en 3D.

Dans notre cas l'AFM a été utilisée en mode contact, ce qui permet d'enregistrer des images topographique 3D de la surface des films précurseurs déposés par pulvérisation cathodique, et des films supraconducteurs. Ceci nous a permis de déterminer l'épaisseur des films précurseurs ainsi que d'évaluer leur rugosité avant et après la thallination.



Figure II-8. Schéma de fonctionnement de L'AFM.

II-2.5 Susceptibilité magnétique a.c.

La mesure de la température critique est déduite de la partie réelle de la susceptibilité alternative magnétique χ' en fonction de la température. Le dispositif expérimental est constitué de deux bobines alignées selon leurs axes, séparées par le film supraconducteur à caractériser et de diamètre inférieur à la taille du film. La méthode consiste à appliquer, au moyen d'une bobine dite primaire d'environ 2500 spires, un champ magnétique alternatif $H_{ac}(t)$ (850 Hz) de faible amplitude et perpendiculaire au film. Le flux magnétique généré par la bobine primaire est détecté par la bobine secondaire. Ainsi, lorsque le film passe de l'état normal à l'état supraconducteur, les courants induits qui se développent suite à l'excitation $H_{ac}(t)$ écrantent progressivement le flux magnétique d'excitation perçu par la bobine secondaire. La grandeur physique mesurée ici est la susceptibilité magnétique instantanée, $\frac{\delta M}{\delta H}$. Le courant standard appliqué aux bornes de la bobine primaire est de 0.1 à 1mA. (figure.II-9).



Figure II-9. Schéma du montage de l'appareillage de mesure de susceptibilité magnétique a.c.

Références du chapitre II

[1] T. Nabatame, Y. Saito, T. Kamo, S. P. Matsuda, Jap. J. Appl. Phys. 29L1813(1990).

[2] K.E.Mayers, D. W. Face K. J. Kuntz, J. P. Nestlerode, Appl. Phys. Letts, 65-490(1994).

[3] W. L. Holstein, L. A. Parisi, J. Metr. Res. 11, 1349 (1996).

[4] H. Nguyen Xuan, S. Beauquis, Ph. Galez, J. L. Jorda, S. Phok, D. De-Barros, Mater. Sci. Forum, 467-470,(2004), 591-596.

[5] G. Malandrino, A. M. Borzi, L. Perdicaro, I. L. Fragal, A. Andreone, A. Casine, F. Palomba,G. Garcia, Physica C341-348 (2000), 401-410.

[6] W. Y. Lee, S. M. Garisson, M. Kawasaki, E. L. Venturi, B. t. Ahn, R. Boyers, J. Salem, R. Savoy, J. Vazquez, Appl. Phys. Lett. 60. 722(1992).

[7] J. Y. Lao, J. H Wang, D. Z. Wang, S. X. Yang , Z. F. Ren, 'Second-Generation HTS Conductors", Ed Amit Goyal (Oak Ridge National Laboratory. USA. 2005). pp. 275-316.

[8]A. Richardt, A.M. Durand. "Le vide, les couches minces-les couches dures" Pari. In Fine 1994.

[9] T. Hopfinger, *Thèse* de l'Université de Savoie, France, Décembre 1999.

[10] H. Nguyen. Xuan, Thèse de l'Université de Savoie, France, Octobre 2005.

Chapitre III Synthèse de couches minces de la phase TlBa₂Ca₂Cu₃O_z sur LAO

III-1 Introduction

Parmi les quatre groupes majeurs des cuprates, ceux à base de Tl ont une haute température critique Tc, une stabilité meilleure en oxygène que celle de l'YBCO, moins de toxicité que les cuprates à base de Hg et une petite anisotropie électronique en comparaison au système BSCCO. Il en resulte une meilleure propriétés d'ancrage de vortex et des valeurs de courant critiques plus élevées en présence de champs (Bonham et al., 1989 [1], Gammel et al., 1988 [2].) En réalité, le processus de fabrication du composé à base de Tl n'est pas plus dangereux que l'exposition au Plomb, et pas moins expérimenté que l'industrie des semi-conducteurs qui utilise de façons routinière des gaz très toxiques tels que le phosphine et l'arsine. La dose mortelle est de 0.5-1.0g de Tl, et l'exposition au Tl peut être facilement détectée dans le corps par analyse de l'urée ou du sang. Une température critique de 120 K dans le système de Tl-Ba-Ca-Cu-O a été rapportée pour la première fois par Sheng et Hermann (1988) [3] et a été rapidement rapportée par d'autres groupes. Ce matériau à base de Thallium a deux types de formule générale : $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ et $Tl_1.xMxA_2Can_1Cu_nO_{2n+3}$ (A = Ba ou Sr ou combinaison des deux, M = Pb ou Bi ou une combinaison des deux) avec $1 \le n \le 5$ le premier est appelé ' thallium double couches et inclut les phases TI-2201, TI-2212, TI-2223, et TI-2234 et le deuxième est appelé "thallium monocouche ' et inclus Tl-1201, Tl-1212, Tl-1223, et Tl-1234. La phase monocouche de thallium a une meilleure propriété d'ancrage de flux que les phases à double couches. Cet effet est du à l'épaisseur plus petite de la couche isolante dans le réseau du cristal. Parmi toutes les phases monocouches la phase Tl-1223 est la plus prometteuse à cause de sa haute Tc (110-120 K) et de ses propriétés d'ancrage élevé de vortex. De plus, elle a été élaborée avec succès en phase pure. Les propriétés de transport telles que Tc (R=0) de 106-111 K et Jc supérieur à 3 × 10⁶ A/cm² à 77 K dans un champ magnétique nul ont été obtenues dans des films de (Tl, Bi)-1223 déposés par ablation laser (PLD) sur la surface (001) du substrat monocristallin de LaAlO₃ et recuits à l'air dans un four à moufle, Ren et al., 1994, 1996 [4], Wang et al., 1995 [5] .Depuis de nombreux films de (Tl,Bi)-1223 à haute densité de courant critique ont été déposés sur différents substrats de LaAlO₃, la zircone stabilisée YSZ, et le YSZ recouvert d'une couche tampon de CeO₂ (CeO₂ / YSZ) déposée par ablation laser et recuit ex-situ sous flux d'argon (Wang et al., 1995[14], Guo et al., 1997 [6], Ren et al., 1998 b[7]). Au même moment, d'autres techniques à grande échelle, de faible coût et n'utilisant pas la méthode de transport en vapeur ont été développées, telles que l'électrodéposition (Bhattacharya et al., 1998a, 1998b, 1999 [8]) et la méthode de la spray pyrolyse (Mongo-Compero et al., 1995 [9] ; Specht et al.,

1996 [10], Paranthaman et al., 1997 [11]; Li et al [12]), et utilisées avec succès pour la synthèse de films épitaxiés (Tl,Bi)-1223 sur un substrat de LaAlO₃ ayant une densité de courant critique élevée.

Le principal procédé de préparation de couches minces supraconductrices retenu pour ce travail est la pulvérisation cathodique radio-fréquence. Cette technique peu coûteuse et facilement transférable vers l'industrie, a été utilisée pour déposer, à partir d'une cible céramique de composition appropriée que nous avons préparé à ce sujet, des couches minces de film précurseur de composition Ba₂Ca₂Cu₃O₇ sur un substrat monocristallin de LaAlO₃ (001). Les films ainsi obtenus ont été ensuite thallinés ex-situ en système fermé entre 820-900°C.

Dans ce chapitre consacré à l'élaboration films minces de la phase Tl-1223, nous présentons les propriétés structurales et physiques de la phase Tl-1223. Un premier travail a été consacré à l'optimisation des conditions de dépôt de couches minces du film précurseur d'épaisseur 100-125 nm par la pulvérisation cathodique radio-fréquence. L'influence des conditions de thallination sur la composition du film et sa qualité est ensuite abordée.

III-2- Aspects structuraux des phases Tl_mBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_x

En raison de leur températures critiques élevées, les cuprates supraconducteurs sont l'objet de nombreuses recherches tant au niveau fondamental que pour les applications. Ces études sont relativement complexes en raison du nombre d'éléments constitutifs qui se traduit par une complexité structurale, parfois accrue par la possibilité de substitution et formation de solution solide. La bonne connaissance des structures est essentielle pour pouvoir comprendre les mécanismes de la supraconductivité et constitue une source d'information pour les études d'équilibre entre phases et la détermination des limites de solubilité des ces systèmes.

Les structures des oxydes supraconducteurs sont constituées par un empilement de couches suivant l'axe *c* comprenant des plans CuO₂, siège de la supraconductivité, et sont différentiées principalement par des plans isolants TlO, HgO, et BiO. Ces structures peuvent être décrites comme une alternance de blocs de type pérovskite et de blocs de type NaCl, constitués par les plans isolants, conduisant à la formule générale du type de structure $[AO]_m[A(CuO_{2.5}]_n, A = Tl, Ba, Ca, ou à la forme de Ruddelsden-Popper [AO][ABO₃]_n . [13-15].$

Une revue récente des structures cristallographiques des supraconducteurs SHTS a été réalisée par R. Gladyshevskii et Ph. Galez [16] . Ces auteurs ont montré que la structure des oxydes supraconsucteurs SHTS peut être considérée comme un empilement de couches d'atomes suivant une loi empirique simple basée sur plus que 400 SHTS cuprates. Quatre couches d'atomes sont définies : la couche de conduction DO₂ représentant les plans CuO₂ , la couche séparatrice C qui est une simple couche d'atomes métalliques, Ca, Tl, Pb, ... séparant les octaèdres CuO₆ en deux pyramides à base carrés de CuO₅ , couche de pont ' « bridging layer » par exemple BaO, CaO...et enfin la couche additionnelle AO(A = Tl, Bi, Pb...). Cette classification des couches d'atomes combiné avec la loi d'empilement génère un '' arbre de famille '' pour tous les matériaux SHTS. Ce modèle en couches illustre bien l'aspect bidimensionnel de la supraconductivité dans les cuprates. Dans la figure III-1 est schématisée la structure de la phase Tl-1223.

Toutes les phases HTSc $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ se cristallisent en réseau tétragonal le groupe d'espace *I4/mmm* ou *P4/mmm*, selon la valeur de m=1 ou m=2, respectivement. Une phase orthorhombique $Tl_2Ba_2CuO_4$ de groupe d'espace *Fmmm* a pu aussi être synthétisée [17-19].

La phase Tl-1223 (Tc = 125 K) appartient à la famille de la série TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_x cristallisant en réseau tétragonal de groupe d'espace *P4/mmm*, avec les paramètres de maille $3.8 \times 3.8 \times 15.9$ Å.

III-3 Chemin de formation de la phase Tl-1223 et Tl-2223

Des études préalables ont montré que le chemin de formation des phases TI-1223 et TI-2223 dans des échantillons massifs ou dans des films [20, 21], était différent selon que la synthèse est réalisée en système ouvert ou fermé. En système ouvert, la formation des deux composés implique les phases TI-2201 et TI-2212 suivant la séquence :

précurseurs/oxydes \rightarrow Tl-2201 \rightarrow Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 \rightarrow Tl-1223 (Fig.III.2). Ainsi la première phase supraconductrice à se former est Tl-2201. Ce résultat est en tout point conforme au diagramme d'équilibre du système TlO_{1,5}-BaO-CuO. La diffusion à l'état solide de Tl₂O₃ dans la phase BaCuO₂, qui se forme très rapidement si l'on part des oxydes ou qui est présente comme précurseur, entraîne le passage dans un domaine triphasé Tl-2201 orthorhombique - BaCuO₂ - CuO. Le calcium et le cuivre sont ensuite incorporés pour donner Tl-2212 et Tl-2223. En système ouvert sous $p(O_2) = 1$ bar, Tl-2201 apparaît en dessous de 800°C, Tl-2212 vers 800°C et Tl-2223 vers 875°C. En système fermé, le chemin est différent, il fait intervenir les composés binaires Tl₂BaO₄ et Tl₆Ba₄O₁₃ ainsi que la phase supraconductrice Tl-2212 suivant la séquence : $Pr\acute{e}curseurs/oxydes \rightarrow Tl_{2}BaO_{4} \rightarrow Tl_{6}Ba_{4}O_{13} \rightarrow Tl-2212 \rightarrow Tl-2223 \rightarrow Tl-1223$

La phase Tl-2201 n'est pas observée. Cette différence s'explique de la manière suivante : En système fermé vers 450°C, la pression de vapeur de Tl₂O devient appréciable et entraine la décomposition de la phase BaCuO₂ utilisée comme précurseur. L'oxyde de baryum libre réagit alors avec la vapeur de Tl₂O pour former dès 500°C Tl₂BaO₄, le composé du système binaire TlO_{1.5} – BaO le plus riche en thallium. A mesure que la décomposition de BaCuO₂ progresse, la quantité de BaO libre augmente et entraîne la formation de Tl₆Ba₄O₁₃. Cette dernière phase réagit avec Ca₂CuO₃ et CuO pour former directement Tl-2212 vers 600°C.

La dernière étape est la conversion de Tl-2223 vers Tl-1223 qui se produit par une désintercalation progressive et ordonnée de plans TlO comme le montre l'existence de phases d'intercroissance entre Tl-2223 et Tl-1223 dans les échantillons massifs hors d'équilibre **[20]**.

La transformation de Tl-2212 en Tl-2223 se produit vers 800°C soit environ 75°C plus bas qu'en système ouvert sous air ou sous $p(O_2) = 1$ bar.

III-4 Dépôt de couches minces précurseur

III-4-1 Choix du substrat

Selon le type d'application envisagée, plusieurs substrats s'avèrent de bons candidats pour le dépôt de films supraconducteurs. Le substrat doit répondre à certaines conditions **[22]** :

-Un bon accord de maille avec le film, ce qui favorise une croissance bi-axialement texturée de la phase supraconductrice ;

- une dilation thermique à peu près similaire à celle du supraconducteur ;
- pas de réaction chimique à l'interface avec le film SHTS ;
- Et enfin, une surface lisse, stable et résistante.

Les substrats répondant à ces conditions sont LaAlO₃, SrTiO₃, MgO, la zircone stabilisée(YSZ), le saphir recouvert d'une couche CeO₂(CeO₂/saphir), le nickel recouvert d'une ou plusieurs couches tampons CeO₂/Ni, CeO₂/YSZ/Ni, SrTiO₃/CeO₂/Ni... et l'argent [**13-16**].



Figure III-1. Structure de la phase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ décrite comme une alternance de blocs de type pérovskite et de blocs de type NaCl (à droite) ou d'un empilement de couches d'atomes (à gauche). Un Seul bloc pyramidal CuO₅ a été illustré pour simplification.



Figure III.2 : Chemin de formation des phases TI-2223 et TI-1223 en système ouvert.

III-4-2 Vitesse de dépôt

Afin d'optimiser les conditions de dépôt pour obtenir des couches minces de qualité, denses (absence de pores à la surface), homogènes et lisses et d'épaisseur 100-125 nm. Dans un premier temps nous avons essayé d'estimer la variation de la vitesse de dépôt en fonction des paramètres physiques employés tels que la pression d'argon, la puissance cathodique, le temps de dépôt et la distance cible substrat.

Nous avons choisi d'adopter les conditions suivantes pour le dépôt de nos films :

Pression d'argon = $2-4 . 10^{-2}$ mbar

Distance cible-substrat = 5 cm et 3 cm

Puissance incidente = 125-250 W

Durée de dépôt = 18-120 min

Les films précurseurs obtenus, ont été ensuite caractérisés par DRX dont le diagramme montre qu'ils sont amorphes. Les films déposés sont électriquement isolants. La microstructure optique de la figure III-3montre une surface très lisse, homogène et sans contraste avec une distribution de pores à la surface du film plus prononcée quand l'épaisseur du film ou la puissance utilisée décroît et dans le cas où le temps de dépôt est faible.

L'épaisseur du film a été déterminée par AFM (Figure III-5 et figure III-6). Avant le dépôt du film, on trace acec une encre indélébile à l'aide d'un stylo-feutre une ligne au bord du substrat LaAlO₃ de marque « STAEDTLER ». Cette ligne est effacée après le dépôt par acétone : Elle permet d'identifier la zone du substrat ou le film n'a pas été déposé pour se positionner pour se positionner sur la marche entre le substrat et le film et ainsi mesurer l'épaisseur du film.

Dans le tableau III-1 sont regroupées les valeurs de vitesse de dépôt du film précurseur en fonction des paramètres physiques appliqués.

La rugosité du film précurseur est déterminée par microscopie à force atomique et sa valeur varie entre 1 et 2 nm. La figure III-7 montre la rugosité d'un film précurseur.

D'après les résultats du tableau III.1 la vitesse de dépôt de couches minces de précurseurs dépend essentiellement de la puissance utilisée et de la distance cible-substrat. La vitesse de dépôt augmente très nettement avec la puissance radiofréquence. Un rapport de 2 pour la puissance induit un rapport de 4.78 sur la vitesse. Le rendement de pulvérisation est d'autant plus important que l'énergie de collision des ions d'argon avec la cible est grande. Plus la puissance est importante, meilleur est le résultat de la pulvérisation, les couches sont non seulement épaisses, mais aussi plus denses car les atomes arrivent sur le substrat avec une énergie plus importante. Il y a cependant une limite supérieure pour la puissance au dessus de laquelle l'énergie communiquée aux éléments pulvérisés de la cible est si grande que ces derniers pulvérisent les atomes du substrat. Dans notre cas, cela n'a pas été observé. On a utilisé fréquemment par la suite une puissance d'une valeur de 250W.

On peut constater également que la vitesse de dépôt diminue quand la distance cible-substrat augmente (tableau III-1). Les éléments pulvérisés de la cible parcourent une distance plus importante, et le nombre d'atomes éjectés par unité de surface qui se déposent sur le substrat est plus important à faible distance. A puissance cathodique et pression d'argon constantes, la vitesse de dépôt varie de 6.25nm/min à 1.16 nm/min quand la distance cible-substrat passe de 3cm à 5cm.



Figure III.3. Microscopie optique du film déposé sur substrat ALO (100) : distance cible-substrat =3 cm, temps de dépôt = 28 min, puissance incidente = 125 W, pression d'argon = $3-4.10^{-2}$ mbar.



Figure III.4. Image AFM de surface de la couche précurseur déposée sur le substrat ALO



FigureIII.5. Image AFM 3D de la marche substrat-film qui permet de mesurer l'épaisseur.



FigureIII.6. Image AFM 2D de la marche film-substrat et le profil de la hauteur associé

Echantillon	Temps de	Pression	Puissance	Distance	Epaisseur	Vitesse
	dépôt	d'argon	incidente	cible-substrat	du film	de dépôt
PL120d5	120 min	3-4.10 ⁻²	125 W	5 cm	106 nm	0.88
		mbar				nm/min
PL120d3	120 min	3-4.10 ⁻²	125 W	3 cm	750 nm	6.25
		mbar				nm/min
PL90d5	90 min	3-4.10 ⁻²	125 W	5 cm	105 nm	1.16
		mbar				nm/min
PL90d3	90 min	3-4.10 ⁻²	125 W	3 cm	560 nm	6.22
		mbar				nm/min
PL60d5	60 min	3-4.10-2	125 W	5 cm	Film	0
		mbar			poreux	
PL60d3	60 min	3-4.10 ⁻²	125 W	3 cm	400 nm	6.66
		mbar				nm/min
PL28d3	28 min	3-4.10 ⁻²	125 W	3 cm	140 nm	5
		mbar				nm/min
P250 -A	25 min	1-2 10 ⁻²	250W	5cm	100 nm	4 nm
		mbar				/min
P120D3	18 min	1-2 10-2	225 W	3 cm	125 nm	7 nm/min
		mbar				
		2				
S1	18min	10^{-2} mbar	250 W	5 cm	100 nm	5.5
~ · ·						nm/min

Tableau III-1 Vitesse de dépôt de film précurseur en fonction des paramètres physiques utilisés.

Pour notre série de films minces destinés à former la phase Tl-1223 et Tl-2223, nous avons choisi par la suite les paramètres physiques de dépôts suivants :

Une puissance incidente de 250W;

Distance cible-substrat de 5 cm ;

Pression d'argon 1-2 10⁻² mbar ;

Temps de dépôt de 18min.

Dans ces conditions de dépôt le film obtenu est d'épaisseur de 100 nm, dense, homogène et de surface lisse, apte à la thallination.

III-4-3 Composition du film précurseur

La rugosité des couches précurseurs déposés par pulvérisation cathodique radio-fréquence, sur des substrats monocristallin de LaAlO₃ (001) 5 \times 5 mm, a été déterminée en utilisant la microscopie à force atomique (AFM). Elle varie de 0.5 nm à 2 nm dans le cas où la puissance cathodique varie de 125W à 250W. Les images obtenues sont représentées sur la figure III .7.

Les films obtenus sont de couleurs marron plus ou moins foncée selon l'épaisseur de la couche.

Globalement, les couches obtenues par pulvérisation cathodique rf sont adhérentes, homogènes en surface et en profondeur avec une faible rugosité en surface. L'épaisseur du film est pratiquement constante sur toute la surface du film.

La composition de la couche précurseur a été analysée par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). L'analyse chimique par microanalyse EDS doit permettre de connaître la proportion des éléments à 5% près mais requiert l'utilisation d'étalon dont nous ne disposons pas. La taille de la poire d'analyse étant de $1\mu m^3$, les éléments du substrat sont détectés. De plus l'énergie des raies du La est très proches de celle de Ba ce qui rend difficile la quantification par cette technique. Cependant pour pallier ce problème, nous avons réalisé une analyse sur une cible massive de stœchiométrie Ba₂Ca₂Cu₃O_x afin de vérifier que la stœchiométrie des films ne s'écartait pas trop de celle des cibles massives. En effet, pour les films d'épaisseur de 100 –125 nm leur analyse EDS montre une stœchiométrie un peu faible par rapport au calcium. Les résultats des analyses EDS sur les films et sur la cible massive sont présentés sur les figures III-8a) et b).





Figure III-7. Image 3D d'un film précurseur et profil de rugosité qui montre une rugosité de surface de 0.5 nm déterminée par AFM.





FigureIII-8. Analyse EDS a) de film précurseur de 100 nm d'épaisseur b) de cible massive de stœchiométrie Ba₂Ca₂Cu₃O_x.

Tableau III-2. Résultats d'analyse EDS quantitative de trois films précurseur de 100 nm d'épaisseur déposées dans les mêmes conditions, et d'une cible massive de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$.

Film 1

Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Са	Ка	4.18	0.0494	9.43	9.52
Cu	Ka	34.84	0.3765	13.34	50.00
Ba	La	60.98	0.5604	35.49	40.49
Film 2					
Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Са	Ка	3.14	0.0376	6.23	7.56
Cu	Ka	29.91	0.3269	10.05	45.41
Ba	La	66.95	0.6237	34.28	47.03

Film 3

Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Ca	Ka	6.84	0.0794	14.29	14.40
Cu	Ka	39.75	0.4223	14.11	52.78
Ba	La	53.41	0.4804	28.70	32.82

Pastille (cible)

Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Ca	Ka	11.41	0.1297	115.31	21.95
Cu	Ka	43.39	0.4512	74.46	52.66
Ba	La	45.20	0.3952	116.59	25.38

Tableau III-3 Résultats d'analyse EDS quantitative d'un film précurseur d'épaisseur 1µm

Element	Line	Weight%	K-Ratio	Cnts/s	Atomic%
Са	Ka	13.93	0.1571	687.58	25.84
Cu	Ka	43.82	0.4514	366.77	51.28
Ba	La	42.25	0.3646	529.58	22.88

Film 4(1µm d'épaisseur)

Comme il a été déjà mentionné, la technique d'analyse EDS ne permet pas l'obtention de valeurs absolues des compositions de nos échantillons, néanmoins elle permet de faire une comparaison de la composition des films avec celle de la cible massive de composition connue Ba /Ca/Cu = 2/2/3.

De manière générale la méthode a tendance à surestimer les éléments lourds tels que le baryum par rapport aux éléments plus légers. Ainsi une couche de composition réelle très proche de Ba /Ca/Cu = 2/2/3 donne en analyse EDS une composition voisine de 2/1/2 [22].

Nous pensons que l'épaisseur de nos films qui ne dépassent pas les 125 nm est aussi à l'origine de la surestimation des valeurs de l'élément de Baryum vu la taille de la poire d'analyse de 1 μ m³. Pour cela nous avons préparé des films plus épais d'épaisseur 1 μ m afin d'éviter dans

l'analyse de la composition par EDS l'apparition de toute raies non originairedu film précurseur et qui peut systématiquement fausser les résultats obtenus.

L'analyse EDS du film précurseur de 1 μ m, confirme bien la stœchiométrie très proche de celle de la cible de stœchiométrie bien connue Ba₂Ca₂Cu₃O_x qui donne un pourcentage atomique théorique de 28.5, 28.5, 42.8 % pour la calcium, le baryum et le cuivre respectivement. Par conséquent, on peut conclure que la stœchiométrie de nos films précurseurs d'épaisseur de 100-125 nm se rapproche bien de celle de la cible. Les conditions de dépôt, par la technique de pulvérisation radiofréquence, que nous avons adopté conserve bien la stœchiométrie de la cible dans les films, compte tenu de l'incertitude de 5% dans les cas d'analyse réalisé par la technique EDS.

III-5- Thallination

Les thallinations ont été réalisées *ex-situ* en système fermé avec une pastille source contenant du thallium de composition $Tl_xBa_2Ca_2Cu_3O_z$ ($0.7 \le x \le 1.1$) selon la procédure décrite au chapitre II.

La morphologie des couches supraconductrices TI-1223/LAO influe fortement sur les propriétés physiques. Plus la couche est dense et lisse plus la densité de courant critique augmente. Les paramètres physiques de thallination sont la température de thallination, le temps de traitement, la pression partielle d'oxygène à la température ambiante dans le tube de quartz scellé et la composition de la pastille source de thallium. Afin d'optimiser la formation de la phase supraconductrice TI-1223 nous avons étudié l'influence de chaque paramètre sur la qualité du film obtenu en termes de pureté de la phase et de ses propriétés physiques.

Les films thallinés ont été caractérisés par DRX et par microscopie optique Le diagramme DRX de chaque film thalliné nous a permis d'identifier les différentes phases présentes. Sur la figures III-9 et III-10sont représentés respectivement le diagramme de diffraction DRX d'un film thalliné à 860° C pendant 180 min et celui d'un autre thalliné à 880° C pendant 120 min en utilisant une pastille source non traitée de composition x=0.9 en thallium.

L'effet de la texture est nettement observé dans tous les films préparés à cause de la prépondérance unique des raies (00*l*). Les films thallinés montrent une composition en phases



Figure III.9 Spectre DRX d'un film précurseur thalliné à 860°C pendant 180min et avec une pastille source de composition x=0.9 en thallium.



Figure III.10 Spectre DRX d'un film thalliné à 880°C pendant 120 min avec une pastille source de composition x=0.9 en thallium.

multiples dont la fraction pondérale de chaque phase dépend fortement des conditions de thallination utilisées. Les intensités des raies (001) des la phases TI-1223 et TI-1212 et de la raie (002) de la phase TI-2212 qui apparaissent à bas angle : $I(001)_{\pi-1223}$ ($2\theta \sim 5.67^{\circ}$), $I(001)_{\pi-1212}$ ($2\theta \sim 7.08^{\circ}$) et $I(002)_{\pi-2212}$ ($2\theta \sim 6.32^{\circ}$) nous ont permis d'estimer la fraction pondérale α de chaque phase en utilisant les rapport suivants :

 $\frac{I_{1223}}{I_{1223}+I_{1212}+I_{2212}}, \frac{I_{1212}}{I_{1223}+I_{1212}+I_{2212}}, \frac{I_{2212}}{I_{1223}+I_{1212}+I_{2212}}$, donne les fractions pondérales des phases TI-1223, TI-1212 et TI-2212 respectivement.

La pureté et la qualité du film thalliné, dépend fortement des conditions de thallination. D'après les travaux de H. Nguyen [11], il est impossible de former la phase Tl-1223 en dessous d'une température de 860°C et ce après des traitements de plus de 360min. Il semble que dans ce cas que la température soit insuffisante pour entraîner une transformation de Tl-2212 en Tl-2223, préalable nécessaire à la formation de Tl-1223.Donc on a choisivde traiter nos films dans la gamme de température comprise entre 860-890°C.

On a constaté aussi que le traitement au dessus de 890°C entraîne l'apparition d'un liquide et l'adhésion du film à la pastille source.

Pour étudier l'influence du temps de thallination sur la formation de la phase TI-1223 on a essayé des temps de traitement qui varient de 120 min jusqu'à 720 min avec des conditions constantes de température de thallination de 860°C, et de pression partielle d'oxygène (500 mbar) et de composition de la source de thallium (x = 0.9).

La pression partielle d'oxygène à température ambiante en tube de quartz scellé, a été variée de 150 à 1000mbar tout en gardant les autres paramètres constants (T= 860°C, t = 180 min, x = 0.9). La composition de la pastille non traitée source de thallium varie de 0.7 à 1.1 avec des conditions constantes de température, temps de traitement, et de pression partielle d'oxygène ($T= 860^{\circ}C$, t = 180 min, p(O₂)=500 mbar).

Le tableau III.3 ci dessous regroupe les résultats de thallination d'une série de films précurseurs dans différentes conditions.

La variation des fractions pondérales de chaque phase en fonction du paramètre de thallination est illustrée sur les figures III-11, III-12, III-13, III-14.

Il semble que le domaine d'existence de la phase supraconductrice Tl-1123 soit très étroit, tel que tout écart à ce domaine entraîne l'appartition de deux ou plusieurs phases.

Cependant, la phase Tl-1223 a pu être obtenue quasiment pure avec $\alpha \approx 0.9$ dans notre cas quand les conditions de thallination sont : x = 0.8, p(O₂) = 500 mbar, t = 180min et T=860°C ou x = 0.9, p(O₂) = 300 mbar, t = 180min et T=860°C.

Il est à noter que des temps de thallination très courts ont été nécessaires pour des films élaborés par ablation laser(PLD) [28-30]. La croissance de la phase Tl-1223 a été réalisée par

Tableau III.3 Résultats de thallination d e quelques films précurseur préparés avec différents conditions.

Film	Conditions de Thallination	phases	Image optique x 1000
P250A	870°C-120 min Tl-0.9	TI-1223(61%) TI-1212(14%) TI-2212(10%) Intercroissance 1223/2223(15%)	
P250B	860°C-120min Tl-0.9	Tl-1223(76%) Tl-1212(24%)	
P250EF	860°C-180min Tl0.9	TI-1223(82%) TI-1212(11%) TI-2212(9%)	
--------	------------------------	---	--
PL20d3	880°c-120 min Tl0.9	Tl-1223(92%) Tl-1212(8%)	
P250K	860°C-180min Tl-0.7	Tl-1223(87%) Tl-1212(13%)	
P250L	860 °C180min Tl-0.8	TI-1223(88%) TI-1212(12%)	

P250M	870°C –60 min Tl-1.0	TI-1223(74%) TI-1212(13%) TI-2212(13%)	
P250N	860C-180 min Tl-1.1 500 mbar	Tl-1223(72%) Tl-1212(14%) Tl-2212(14%)	
Р250-О	860°C-180min Tl-09. 1000 mbar	Tl-1223(36%) Tl-1212(64%)	

P250P	860 °C180min T10.9 650 mabar	Tl-1223(69%) Tl-1212(31%)	HID IW
P250R	860°C-180min T1.0.9 300 mbar	Tl-1223(88%) Tl-1212(12%)	
P250S	860°C-180min Tl.0.9 150 mbar	Tl-1223(67%) Tl-1212(33%)	

chauffage à l'air entre 840-870°C pendant 30-60 min ou sous argon à une température de 750°C et 780°C pendant 30 min. Dans notre cas des thallinations au dessus de la température de 860°C ou des temps de traitement supérieur à 180 min ou des pressions partielles d'oxygène supérieures à 300 mbar à température ambiante semblent s'écarter des conditions optimales pour la formation de la phase TI-1223 comme l'indique la décroissance de la fraction pondérale de cette dernière et l'augmentation de la fraction pondérale de la phase TI-1212. Un temps de traitement long entraîne la perte de thalliume et il est établi que la transformation TI-1223

 \longrightarrow Tl-1212 + (Ca, Tl)_{1-x}CuO_z, est induite [31].

Bien que la détection de la solution solide (Ca, Tl)_{1-x}CuO_z soit très difficile par DRX, la microstructure optique des films semble révéler sa présence (solution solide) comme impureté (grains noirs) dès que la fraction pondérale de la phase Tl-1212 commence à augmenter, voir la microstructure par exemple des films P250R et p250O p250 S. En général la phase Tl-1223 est caractérisés par une croissance de grains en forme de plaquettes rectangulaires



Figure III-11 Evolution de la fraction pondérale des phases supraconductrices en fonction de la température de thallination ($p(O_2) = 500$ mbar, t = 180min, x = 0.9).



Figure III-12 Evolution de la fraction pondérale des phases supraconductrices en fonction du temps de thallination ($p(O_2) = 500$ mbar, T= 860°C, x = 0.9).



Figure III-13 Evolution de la fraction pondérale des phases supraconductrices en fonction de la composition de la source en thallium ($p(O_2) = 500$ mbar, T= 860°C, t = 180 min).



Figure III-14Evolution de la fraction pondérale des phases en fonction de la pression partielle d'oxygène à la température ambiante (t=180min, T= 860°C, x = 0.9).

voir film p250A et PL20d3. Néanmoins cette forme n'est pas toujours la seule à se manifester d'autres formes différentes de grains de la même phase Tl-1223 ont été observés, voir la microstructure optique des films p250K et p250L.

La mise en évidence de phases d'intercroissances transitoires entre les structures 1223 – 2223dans un film P2502A par diffraction DRX à bas angles (figure III.15) montre bien que la dernière étape de la formation de la phase Tl-1223 est la conversion de Tl-2223 vers Tl-1223 qui se produit par une désintercalation progressive et ordonnée de plans TlO comme cela a été déjà montré dans le cas des échantillons massifs hors d'équilibre [20].

Ceci nous permet de conclure que le chemin de formation pour la phase Tl-1223 dans le cas dans le cas de films minces est le même que dans le cas d'échantillons massifs.

La figure III-18 montre la microstructure d'un film de 125 nm d'épaisseur qui révèle un film dense (image 3D de la figure) dont la texture de la surface est nettement observée (image 2D), avec une très bonne connexion entre les grains. La rugosité de surface de ce film, déterminée par AFM (figure III-19), est de 36nm. Cependant, cette valeur de la rugosité de surface n'est pas constante, elle varie d'un film à l'autre et peut atteindre une valeur de 60 nm .



Figure III-15 Spectre DRX d'un film P250A mettant en évidence une intercroissance 1223/2223.

La susceptibilité magnétique du film p250L est illustrée sur la figure III-16. La température critique $T_{conset} = 103$ K et la largeur de transition $\Delta T = 13$ K. (Tc pour les échantillons massifs atteint 115 K et pour les films épais 113 K). Cette faible valeur de la Tc et de la larguer de transition peut s'expliquer par la présence dans les films de la phase Tl-1212 dont la température critique pour les échantillons massif est de 90K. Plus le film est pur plus la température critique de transition supraconductrice est élevée. De plus, dans les films minces supraconducteurs la valeur de la température critique est toujours plus petite que celles des échantillons massifs, et dans notre cas l'épaisseur des films est de 100-125 nm.

La susceptibilité magnétique du film p250EF est illustrée sur la figure III-17. Elle montre deux températures de transition à cause de présence de deux phases supraconductrices Tl-1223 et de la T-11212.

Les figures III-20, III-21 et les figures III-22, III-23 montrent l'image MEB en mode électrons secondaires des films p250L et p250ef respectivement, révélant la présence de différentes phases outre la topologie de surface.



Figure III-16.Susceptibilité magnétique a.c. du film p250L



Figure III-17 Susceptibilité magnétique réelle et imaginaire du film P250EF qui montre deux températures de transition (présence de deux phases supraconductrices).



Figure III-18. Image AFM 2D et 3D d'un film thalliné d'épaisseur 125 nm



Figure III-19 Profil de rugosité de surface d'un film thalliné déterminé par AFM .



Figure III-20 Image MEB/BSE du film p250L thalliné à 860 °C pendant 180min avec une source (x=0.8).



Figure III-21. Image MEB en électron secondaire (SE) du film p250L thalliné à 860 °C pendant 180min avec une source (x=0.8).



Figure III-22. Image MEB/BSE du film p250ef thalliné à 860 °C pendant 180min avec une source (x=0.9)(présence de deux phase Tl-1223 et Tl-1212)



Figure III-23. Image MEB/BSE du film p250ef thalliné à 860 °C pendant 180min avec une source (x=0.9).

Références du chapitres IV

[1] S. Bonham, J. foster, Y. C. Chang, P.Z.Jiang, K.G. Vandervoot, D. J. Lam, V. G. Kogan, Phys. Rev. Lett. 63:782. (1989).

[2] PL. gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. J. Bishop, , Phys. Rev. Lett., 61: 1666 (1988).

[3]Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature, 332:138. (1988).

[4] Z. F. Ren, C. A. Wang, J.H. Wang, D. J. Miller, D. K. Christen, J. D. Hetteinger, K. E. Gray, Physica C, 258:129(1996).

[5] C. A.Wang, Z. F. Ren, J. H. Wang D. J. Miller, , Physica C, 245:171. (1995).

[6]L.P. Guo, Z. F. Ren, Y. G. Lao, J. H. Wang, D. K. Christen, C. E. klabunde, J. D. Budai, , Physica C, 277:13 (1997).

[7] Z. F. Ren, W. Li, D. Z. Wang, J. Y. Lao, J. H. Wang, M. Praranthaman, M. Verebelyi, D. K. Christen, Physica C, 306:149. (1998).

[8a] R. N. Bhattachariya, R. D. blaugher, Z. F. Ren, W. Li, J.H. Wang, M. Paranthaman, D. T. Verebeleyi, D. K. Christen, Electrochemical and Solid-State Letters, 1(4):165(1998).

[8b]R. N. Bhattachariya, R. D. blaugher, Z. F. Ren, W. Li, J.H. Wang, M. Paranthaman, D. T. Verebeleyi, D. K. Christen, Physica C , 304:55-56. (1998).

[8c] R. N. Bhattachariya, P. A. Parilla, R. D. blaugher, Z. F. Ren, W. Li, J.H. Wang, Y. T. Wang, A. M. Hermann, M. Paranthaman, A. Goyal, D. T. Verebeleyi, D. K. Christen, IEEE Trans. Appl. Supercond., 9:1681. (1999).

[9]A. Morgo-Compero, P. J. Bednarczyk, J. E. Tkaczyk, J. A. Deluca, Physica C 247: 239. (1995).

[10]E. D. Specht, A. Goyal, D. M. Kroeger, A. Morgo-Compero, , P. J. Bednarczyk, J. E. Tkaczyk, J. A. Deluca, 1996, Physica C, 270:91.

[11] M. Paranthaman, F. A. List, A. Goyal, E. D. Specht, C. E. Vallet, D. M. Kroeger, D. K. Christen, 1997, J.Mater. Res., 12:619.

[12] W. Li, D. Z. Wang, J. Y. Lao, Z. F. Ren, R. N. J.H. Wang, M. Paranthaman, D. T. Verebeleyi, D. K. Christen, 1999, Supercond. Sci. Technol., 12:L1.

[13] S. S. Parkin, V. Y. Lee, A. I. Nazal, R. Savoy, T.C. Huang, G. Gorman, R. Beyers, Phys. Rev.B 38, 6531(1988).

[14] B. Raveau, C. Michel, Annu. Rev. Mat. Sci., 19,319 (1989).

[15] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, Materials science and engineering, B3, 257 (1989).

[16] R. Gladyshevskii, Ph. Galez, handbook of superconductivity, Ed, Charles Poole Jr, S. Diego USA(2000).

[17]Y. Shimakawa, Physica C 204, 247(1993).

[18] J. L. Jorda, T. K. Jondo, R. Abraham, M. T. Cohen-Adad, C. Opagiste, m. Couach A. Kholder, F. Sibieude, Physica C 205, 177 (1993).

[19] C. Strom, S. G. Eriksson, L. G. Johansson, A. Simon, H. J. Matausch, R. K. Kremer, J. Solid State Chem. 109, 321(1994).

- [20] T. Hopfinger, Thèse de l'Université de Savoie, France, Décembre (1999).
- [21] S. Phok, Thèse de l'Université de Savoie, France, Décembre (2002).
- [22] R. Wordenweber, Supercond. Sci. Technol. 12, R86-R102 (1999).
- [23] H. Nguyen Xuan, Thèse de l'Université de Savoie, Octobre (2005).
- [24] C. L. Briant, J. A. Deluca, P. L. Karas, M. F. Garbauskas, J. A. Sutliff, A. Goyal, D. Kroeger, J.Mater. Res, 10. N4, 823(1995).
- [25] E. K. Hollmann, O.G. Vendik, A. G. Zaistev, B.T. Melekh, supercond. Sci, Technol, 7, 609-622 (1994).
- [26] N.McN.Alfrod, S. J. Penn, T.W. Button, Supercond, Sci. technol, 10, 169-185(1997).
- [27] M.Jergel, A. Conde gallardo, C. Falcony Guajardo, V. Strbik, Supercond. Sci. technol, 9, 427-446 (1996).
- [28] W.L. Holstein, L. A. Parisi, C. Wilker, R.B.Flippen, Appl. Phys. Lett. 60, 2014 (1992).
- [29] S. H. Liou, K. D. Aylesworth, N. J. Ianno, D. Thompson, D. Meyer, J. A. Wollam, C. Barry, *Apll. Phys. Lett.* **54**, 760 (1989).
- [30] B. Johs, D. Thompson, J. A. Wollam, S.H. *Liou*, A.M. Hermann, Z. Z. Sheng, W. Kiehl, Q. Shams, X., Fei, L. Sheng, Y. H. Liu, *Appl. Phys. Lett.* **54**,1810 (1989).
- [31] S. Phok, Ph. Galez, J. L. Jorda ,D. De-Barros, C. Villard , F. Weiss, Crystal Engineering, 5, 401(2002).

Chapitre IV

Synthèse de couches minces de Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_z sur LAO

IV-1 Introduction

L'une des phases supraconductrices à haute température critique avec un grand potentiel d'applications pratiques, spécialement à une température voisine de 120 K est la phase à double plan TlO, Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Tl-2223). En forme massive cette phase supraconductrice a une température critique de 128 K [1] et en forme de films minces sa température critique de transition peut atteindre 122 K [2,4]. En plus de sa température critique très haute, les films Tl-2223 possèdent des propriétés très intéressantes qui peuvent être utilisées dans le domaine des micro-ondes : densité de courant critique d'environ 1 M A/cm² à 77 K et une résistance de surface de l'ordre de 181 à 300 $\mu\Omega$ (à 77 K, 10GHz)) [3], [5, 7].

Depuis la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique à base de thallium Tl-Ba-Ca-Cu-O, en 1988 [8], plusieurs articles [9, 10] ont reporté la difficulté de contrôler la formation de phases pures supraconductrices à base de thallium à cause de la haute volatilité de l'oxyde de thallium Tl₂O. Les méthodes de croissances ex-situ sont de plus en plus utilisées pour la synthèse de films minces à base de thallium. Cette méthode consiste en la déposition d'un film précurseur non supraconducteur sur un substrat par plusieurs techniques, dont la pulvérisation cathodique l'ablation laser, la MOCVD, l'électrodéposition et la pyrolyse d'aérosol [11]. Ensuite, le processus de thallination permet la conversion du film précurseur vers la phase supraconductrice. Deux méthodes sont en général utilisées, la méthode de thallination dans un creuset (crucible process) qui est la plus utilisée et la seconde et celle du four à deux zones (two zones furnace process).

Notre travail porte sur l'optimisation de la formation de films minces de 100-125 nm d'épaisseur de la phase à double plan TIO, TI-2223 sur le substrat monocristallin LAO (001). Une étude sur l'influence des différents paramètres physiques tels que la température , le temps de thallination, la pression partielle d'oxygène et la composition de la pastille source, sur la formation de la phase TI-2223 sur LaO, y est présentée. Aussi nous présentons un processus de thallination en utilisant le TIF au lieu de l'oxyde de thallium et les résultats obtenus illustrent bien la difficulté d'obtention d'une phase pure de TI-2223.

IV-2 Propriétés structurales et chemin de formation de la phase Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_z

La phase $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_z$ (Tl-2223) appartient à la famille des cuprates à base de thallium à double plan TlO. Toutes les phases SHTC $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ cristallisent en réseau tétragonal

de groupe d'espace *I4/mmm* ou *P4/mmm*, selon la valeur de m=1 ou m=2, respectivement. Une phase orthorhombique $Tl_2Ba_2CuO_4$ de groupe d'espace *Fmmm* a pu aussi être synthétisée **[12]**. La phase T1-2223 (*Tc* =128 K) appartient à la famille de la série $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_x$ cristallisant en réseau tétragonal de groupe d'espace *I4/mmm*, avec les paramètres de maille a= 3.8499(6) Å, c= 35.6967 (9) Å [13].

Sur la figure IV-1 sont schématisées les structures cristallographiques des différentes phases appartenant à la famille des cuprates à base de thallium.

Des études basées sur la diffraction des neutrons [14] ont montré que le chemin de formation des phases TI-1223 et TI-2223 était différent selon que la synthèse était réalisée en système ouvert ou fermé. En système ouvert, la formation des deux composés implique les phases TI-2201 et TI-2212 suivant la séquence : précurseurs/oxydes \rightarrow TI-2201 \rightarrow TI-2212 \rightarrow TI-2223

De plus, Ruckenstein et Cheung [15] ont montré à partir de la présence d'une phase vitreuse dans les échantillons qu'ils ont préparés, que la formation de la phase TI-2223 se fait à partir d'une phase liquide après la décomposition partielle de l'une des phases antérieures. Par exemple la transformation de la phase TI-2212 vers la phase TI-2223 implique la décomposition partielle de la phase TI-2212, la formation d'une phase liquide et finalement la formation de la phase TI-2223 à partir de cette phase liquide et d'une phase riche en Calcium ou en Cuivre.

En système fermé Ph.Galez et al [14] ont montré que la formation de la phase Tl-2223 suit un chemin différent de celui en système ouvert et implique les phases Tl₂BaO₄ Tl₆Ba₄O₁₃ et Tl-2212 selon la séquence: précurseurs/oxydes →Tl₂BaO₄ →Tl₆Ba₄O₁₃ →Tl-2212 → Tl-2223.

De plus contrairement à ce qui est obtenu en système ouvert la phase liquide n'est jamais observée et la formation de la phase Tl-2223 se fait entièrement par voie solide. De plus la phase Tl-2201 n'est pas impliquée dans la séquence de formation de la phase Tl-2223 en système fermé. Selon Ph.Galez et al, ceci s'explique par le fait que la pression de la vapeur de TlO_x entraine vers 700 K la décomposition de la phase BaCuO₂ et réagit avec le produit BaO pour former la phase Tl₂BaO₄. A mesure que la décomposition de la phase BaCuO₂ progresse, la quantité de la phase BaO augmente ce qui entraîne la formation de la phase Tl₆Ba₄O₁₃. Cette dernière réagit avec les phases Ca₂CuO₃ et CuO pour former directement la phase Tl-2212 vers 860 K.



Figure IV-1. Structures cristallographiques des phases : (a) $Tl_1Ba_2Cu_1O_5$, (b) $Tl_1Ca_1Ba_2Cu_2O_7$, (c) $Tl_1Ca_2Ba_2Cu_3O_9$, (d) $Tl_1Ca_3Ba_2Cu_4O_{11}$, (e) $Tl_2Ba_2Cu_1O_6$, (f) $Tl_2Ca_1Ba_2Cu_2O_8$, (g) $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_2O_{10}$. Il faut noter que la position du Ca et Ba dans la formule chimique est souvent inversée [13].

En système ouvert, la pression de la vapeur TIO_x diminue et le processus est mieux décrit par une diffusion à l'état solide de Tl_2O_3 dans la phase BaCuO₂. Le chemin résultant implique donc les trois phases Tl-2201 BaCuO₂, CuO et la phase Tl-2201 est effectivement observée vers environ 1075 K.

IV-3 Procédé de synthèse de films de la phase Tl-2223 par pulvérisation et thallination exsitu :

Les films précurseurs sont déposés par pulvérisation cathodique (250W, d=5 cm, 10^{-2} mbar Ar, t=18 min) sur des substrats monocristallins (100) de LaAlO3 avec une épaisseur de 100-125 nm, Ils sont ensuite thallinés ex-situ avec une pastille source de thallium non traitée de composition $Tl_XBa_2Ca_2Cu_3O_Z$ (ajout du thallium par voie de diffusion gazeuse). La pastille source de thallium et le film sont enveloppés dans une feuille d'or, introduits dans un tube en quartz scellé sous pression partielle d'oxygène de 300-500 mbar à température ambiante, avant d'être soumis à un traitement thermique entre 820°Cet 910°C pendant 30-2000 minutes. La montée en température est de 15°C/min et le refroidissement est de 10°C/min.

En premier temps nous avons choisi des conditions de thallination préconisées par Hoan NGUYEN XUAN [11] et les travaux de Hopfinger et al [14]. La stœchiométrie de la pastille source a été choisie d'après les résultats d'études préalables sur des échantillons massifs qui ont montré que la phase TI-2223 est stable pour une composition en thallium comprise entre 1.4.et 1.8. Si la composition en thallium est supérieure à 1.8, la seule phase supraconductrice stable est TI-2212, et si elle est inférieure à 1.4 l'équilibre implique TI-1223 et TI-2223 Hopfinger et al [14].

Donc tout évidemment, nous avons choisi de consacrer la première partie de cette étude à examiner l'influence de la composition de la pastille source, c'est à dire la teneur en thallium, du temps de traitement, de la température et de la pression partielle d'oxygène à température ambiante dans le tube de quartz scellé sur la formation de la phase TI-2223.

Des échantillons obtenus de la même série de films précurseurs (déposés dans les mêmes conditions) ont été thallinés dans les mêmes conditions de traitement thermique isotherme à 860°C pendant un temps de traitement de 240 min et sous atmosphère scellée d'oxygène de 500 mbar à température ambiante en variant la teneur en thallium de la pastille source entre 1.5 et 2.0 (y compris le domaine pour lequel la phase TI-2223 est stable d'après [10], [5] et [14]). Par la suite d'autres séries de films ont été préparées, en variant les conditions de thallination :; température, temps de thallination et pression partielle d'oxygène (azote) à température

ambiante. Les conditions de thallination et les résultats sont groupés dans les tableaux IV-1 et IV-2.

Film	Conditions de thallination	phases	Image optique ×1000
S1	860°C-300 min Tl-1.5- p(O ₂)=500mbar	Tl-1223(34%) Tl-1212(66%) Tl-2212 (1%) (taches noires sur l'image optique)	
S2	860°C-240min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	TI-1212 phase majoritaire (99%) TI-2212 (1%) (image x 500)	
S3	860°C-240min Tl-1.7- p(O ₂)=500mbar	TI-1212 (76 %) TI-2212 (18 %) TI-2223 (6 %)	

Tableau IV-1 : Conditions de thallination des films précurseurs, microstructure et phases formées des différents échantilons.

S4	860°C-240min Tl-1.8- p(O ₂)=500mbar	Tl-1212 (25.6 %) Tl-2212 (72.3 %) Tl-2223 (01.2 %)	
85	860°C-240min Tl-1.9- p(O ₂)=500mbar	Tl-1212 (25.5 %) Tl-2212 (73.5 %)	
S6	860°C-240min Tl-2.0- p(O ₂)=500mbar	Tl-1212 (10%) Tl-2212 (89%) Tl-2223 (1%)	
S7	860°C-360min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	TI-1212 (75.5%) T1-2212 (24.5%)	

S8	860°C-720min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1223 (6%) Tl-1212 (93%) Tl-2212 (1%)	
S9	860°C-1000min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1212 (96%) Tl-1223 (4%)	
S10	860°C-1420min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1223 (5 %) Tl-1212 (95%)	
S11	875 °C-1000min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1223 (9.5 %) Tl-1212 (90.5 %)	

S12	910 °C-30min Tl-1.6- p(Ar)=500mbar	Tl-1212 (14%) Tl-2212 (86%) (fusion partielle)	
S13	905 °C-30min Tl-1.6- p(N2)=500mbar	Tl-1212 (35.7%) Tl-2212 (64.3 %) (fusion partielle)	
S14	895°C-30min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1223 (1%) Tl-1212 (97%) Tl-2223 (2%)	
S15	895°C-30min Tl-1.6- p(Ar)=500mbar	Tl-1212 (82.8%) Tl-2212(16.6%) Tl-2223 (1%)	

S16	895 °C-240min Tl-1.6- p(O ₂)=500mbar	Tl-1212(97%) Tl-2223 (3%)	
S17	895°C-240min Tl-1.6- p(Ar)=500mbar	TI-1212(93%) TI-2223(7%)	
S18	850°C-50min Tl-1.6- p(O ₂)=300mbar	Tl-1212 (09.5%) Tl-2212 (90.5%)	
		(champs sombre) Tl-1212 (09.5%) Tl-2212 (90.5%)	

S19	820°C-60min Tl-1.6- p(O ₂)=300mbar	Tl-2212(66%) Tl-2223(34%)	
S20	820°C-60min Tl2.0 P(O ₂)=300 mbar	Tl-2212 (100%)	
		Image en champs sombre Tl-2212 (100%)	
		Tl-1212 (32%) Tl-2212 (68%)	tMaamt

S21	800°C-50min Tl-1.6- p(O ₂)=300mbar	Image en champs sombre Tl-1212 (32%) Tl-2212 (68%)	
S22 820°C-3601 Tl-1.6 P(O ₂)=300	820°C 360min	Tl-1212 (12%) Tl2212 (88 %)	а <u>ат</u>
	Tl-1.6 P(O ₂)=300 mbar	Tl-1212 (12%) Tl2212 (88 %) Image en champs sombre	
S23	840°C-60min Tl-1.6- p(O ₂)=300mbar	Tl-1212 (32%) Tl-2212 (68%)	20 µm

S23	840°C-60min Tl-1.6- p(O ₂)=300mbar	Image champ sombre Tl-1212 (32%) Tl-2212 (68%)	
S24	865°C-60min Tl-1.6- p(N ₂)=500mbar	Tl-1212 (32%) Tl-2212 (68%)	
	820°C-360min	Tl-1212 (2%) Tl2212 (98 %)	
S25	820°C-360min Tl-1.6 P(O ₂)=300 mbar	Tl-1212 (2%) Tl2212 (98%) Image en champs sombre	

S26	820°C-60min Tl-20 p(Ar)=500mbar Précurseur post oxygéné (300°c –2h)	Tl-2212 (100%)	201 lui
S26	820°C-60min Tl-20 p(Ar)=500mbar Précurseur post oxygéné (300°c -2h)	Image en champs sombre TI-2212 (100%)	
S27	820°C-60min Tl-2.0 P(O ₂)=300 mbar Précurseur post oxygéné (300°C-2h)	Tl-2212 (100%)	
		Tl2212 (100%) Image en champs sombre	

S28	880°C-120min Tl-1.6 Vide =10 ⁻² mbar	Tl-1212 (98%) Tl-1223 (2%)	
-----	--	--------------------------------------	--

Les différentes phases supraconductrices ont été identifiées par diffraction des rayons X, et la microstructure des films par microscopie optique. Les diagramme de diffraction des rayons X montrent que les films synthétisés sont nettement orientés avec une prépondérance des réflexions (00*l*). La composition des films comporte en général plusieurs phases, supraconductrices Tl-1212, Tl-2212, Tl-1223 et la phase Tl-2223.

La figure IV.1 représente le diagramme de diffraction X d'un film thalliné (échantillon S20) qui montre la formation d'une phase pure de Tl-2212. Les conditions de thallination pour ce film sont :820°C- 60min, Tl2.0, $P(O_2)=300$ mbar.

La comparaison des intensités des trois raies les plus intenses de chaque phase a permis d'estimer la proportion de chacune. Le tableau IV-2 regroupe les résultats de thallinations des films précurseurs en fonction de la condition de thallination utilisée : proportion estimée des phases supraconductrices en fonction de la teneur en thallium de la pastille source, (films traités à 860°C pendant 240 min et à 500 mbar de pression partielle d'oxygène).

La figure IV.1 et la figure IV.2 montrent respectivement la variation de proportion estimée de chaque phase dans le film synthétisé en fonction de la teneur en thallium de la pastille source et en fonction du temps de thallination.

La prépondérance de chaque phase est très sensible à la teneur de la pastille source en thallium comme le montre la figure IV.5. Pendant que la phase dominante est la phase Tl-1212 pour une teneur de thallium inférieure à 1.75, la phase Tl-2212 devient la phase dominante quand la teneur en thallium de la pastille source est supérieure à 1.75 dans les conditions isothermes de température (860°C).

Nous avons aussi pu synthétiser des films à phase pure de Tl-2212 et de film pure de la phase Tl-1212, bien que la stœchiométrie du film précurseur de départ fût Ba₂Ca₂Cu₃O₇. Il est à noter

que les résultats obtenus par Lee et al [16] et Wang et al [17] montraient que la phase Tl-2212 se formait préférentiellement pour de haute pression d'oxygène et de température. Dans notre cas la phase Tl-2212 se forme dans un large domaine de température de 820°C jusqu'à 880°C dans une atmosphère d'oxygène de pression allant de 300 mbar jusqu'à 500mbar à température ambiante, comme dans une atmosphère similaire d'argon ou d'azote.

Malheureusement la phase formée dans le derniers cas est pauvre en oxygène et les propriétés supraconductrices sont médiocres. Un traitement thermique sous flux oxygène s'avère nécessaire comme le suggéraient les mesures de susceptibilité magnétique des films obtenus.



Figure IV-2. Spectre DRX du film S20 montrant la formation d'une phase pure de TI-2212.



Figure IV.3-a). Imagerie électronique (ES) de la microstructure du film S20 montrant la croissance de grains en forme plaquettes rectangulaires (l'orientation des grains est nettement observée sur la photo).



Figure IV.3- b) Imagerie électronique (QBSD) de la microstructure du film S20 révélant la présence de plusieurs phases.

Tableau IV-2- Identification et proportion estimée des phases supraconductrices en fonction de la composition de la pastille source (teneur en thallium), (films traité à 860°C pendant 240 min et à 500 mbar de pression partielle d'oxygène)

Composition de la	Proportions des phases (%)			
pastille source	Tl-1212	Tl-1223	Tl-2212	Tl-2223
1.5	65	34	1	-
1.6	99	-	1	-
1.7	76	-	18	6
1.8	25.6	-	72.3	12
1.9	25.5	-	73.5	-
2.0	10	-	89	1



Figure IV-4. Variation de la proportion des phases en fonction de la teneur de thallium utilisée en thallination ex-situ. (860°C-240min- 500 mbar O₂).



Figure IV-5. Variation de la proportion des phases en fonction du temps de thallination ex-situ (860° C- y = 1.6 - 500 mbar O₂).

Pour un long traitement de thallination, (1400 min, 860°C, x = 1.6, $P(O_2) = 500$ mbar), la phase Tl-1212 est obtenue pure. La figure IV-6 montre l'imagerie optique d'un film très lisse de la phase Tl-1212 avec des grains de taille dépassant les 100 µm. L'absence des pores sur le film montre la bonne croissance du film sur le substrat.

La température critique de début de transition Tc_{onset} et de fin de transition Tc_{offset} du film Tl-1212 a été mesurée par susceptibilité magnétique a.c.. La figure IV-8 donne la mesure de susceptibilité magnétique du film Tl-1212. La température de début de transition est de 88 K,

par contre la largeur de transition (Tc_{onset} - Tc_{offset}) est de 13 K, ceci peut s'expliquer par la présence d'une phase d'impureté dans le film Tl-1223(Voir figure IV-6).

La figure IV-8 donne une représentation des domaines de stabilité des phases supraconductrices du système TlO_{1.5}-BaO-CaO-CuO proposée par Jorda et al [6] .La ligne Tl_x-223 a été matérialisée. Le domaine d'existence de la phase Tl-2223 est légèrement décalé vers CaO en raison d'une substitution partielle du thallium par du calcium dans la maille. Cette ligne permet de localiser la zone de formation de Tl-2223 en fonction de la quantité de thallium. Pour x > 2



Figure IV-6 Microstructure optique d'un film Tl-1212 formé après un long traitement (1400 min). La phase Tl-1223 est présente comme une phase d'impureté.



Figure IV-7. Domaines de stabilité des phases supraconductrices dans le système TlO_{1.5}-BaO-CaO-CuO.

(point C), la composition se situe au dessus d'un plan d'équilibre dont les sommets sont Tl₂Ca₃O₆, Tl-2212 et CuO. L'équilibre implique ces trois phases et une quatrième riche en thallium qui n'a pas été identifiée. Lorsque le contenu de thallium est proche de x = 2, entre les points C et B sur le schéma, on se trouve dans le volume délimité par Tl₂Ca₃O₆-Tl-2212-CuO-(Ca,Tl)_{1-x} CuO_z et Tl-2212 est de nouveau la seule phase supraconductrice à l'équilibre. Pour 2 > x > 1.7 c'est à dire entre les points B et A, la composition des échantillons se trouve à l'intérieur du domaine quaternaire Tl₂Ca₃O₆-Tl-2212-Tl-2223-(Ca,Tl)_{1-x}CuO_z. Enfin, quand 1.7 > x > 1.4, Tl-2223 est la phase principale et se trouve dans un équilibre biphasé avec Tl-2212

La phase TI-2223 est la plus difficile à se former en phase pure. Nous notons l'absence de cette phase dans la quasi-totalité des films préparés (100-125 nm d'épaisseur). Cependant pour des films épais préparés par pyrolyse d'aérosol, Phok et al [18] ont montré que la phase TI-2212 est la première phase supraconductrice à apparaitre .Cette phase se transforme rapidement en TI - 2223 et la phase TI-2223 se transforme lentement en TI-1223 malgré que la transformation complète ne soit jamais atteinte. Dans notre cas, différentes conditions de thallination ont été essayées mais la transformation n'a jamais été observée. Nguyen et al [19] ont montré que la difficulté d'élaboration de la phase pure de TI-2223 sous forme de film est liée aussi à la cinétique de croissance de cette phase à double plan TIO. La phase TI-2212 se forme rapidement au début du processus de thallination, et la texturation et la croissance des grains réduit ainsi les centres de

nucléation de la phase Tl-2223 qui se fait préférentiellement sur les faces parallèle à l'axe c des grains de Tl-2212. La transformation devient infiniment lente, ou même quasiment stoppée et c'est ce que nous avons aussi constaté sur l'ensemble des films élaborés. Des traitements plus longs semblent être la solution pour pallier à ce problème, mais les pertes de thallium suite à des traitements longs dans le cas de thallination en tube scellé, conduisent à la transformation Tl-

2223 → TI-1223. Donc il serait très utile d'essayer des thallinations longues mais avec un four à deux zones pour imposer une pression partielle constante de l'oxyde de thallium. L'une des deux zones du four comprend le film à thalliner et l'autre l'oxyde de thallium porté à une température requise pour générer la pression Tl₂O nécessaire. Nous signalons que la difficulté de synthétiser une phase pure de TI-2223 peut être d'origine liée à la composition du précurseur. A travers des films purs de TI-2223 obtenus par par pulvérisation cathodique de couches minces (*e* < 500 nm) de précurseurs sur LAO et thallination dans un four deux zones sous faible pression



Figure. IV-8. Susceptibilité a.c du film Tl-1212.

d'oxygène Holstein *et al.* [6] ont étudié l'influence de la composition en calcium cuivre du précurseur sur la pureté de la phase TI-2223. Ils ont remarqué que la phase TI-2212 coexiste avec la phase TI-2223 quand le rapport cationique Cu/Ba est inférieur à 1.7 et que la quantité de calcium n'a pas d'influence sur la transformation TI-2212 \rightarrow TI-2223.(figure IV-5).

Une des voies possibles pour préparer des films à phase pure de TI-2223 est d'éviter la formation de la phase TI-2212 dans les premiers stades du processus de thallination. A cet effet la substitution de l'oxyde de thallium TI_2O_3 par le fluor de thallium TIF dans la pastille source conduit à la formation d'une phase pure de TI-2223 dans le cas de films épais [18]. Nous avons essayé un processus de thallination sur une série de films précurseurs d'une épaisseur toujours de 100-125 nm, à travers une substitution de l'oxyde de thallium TI_2O_3 par du fluor de thallium TIF. Ceci sera décrit dans le paragraphe suivant.


Figure IV-9. Influence de la composition en Ba, Ca et Cu sur la formation de la phase Tl-2223 : plus de 5% Tl-2212 (cercles noirs) et moins de 2% Tl-2212 (cercles blancs) [6].

IV-4 Synthèse de films supraconducteurs de la phase Tl-2223 à travers une substitution de Tl_2O_3 par TlF

La synthèse de films épais de la phase TI-2223 à travers une substitution de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 par du fluor de thallium TIF a déjà été expérimenté dans des travaux précédents [11, 18]. Ces travaux ont montré que des couches thallinées avec une source contenant du fluor de thallium TIF (875°C/3h) contiennent uniquement la phase TI-2223 pure et BaF₂ en surface et que les couches présentaient une texture bi-axiale prononcée [11].

A cet effet une série de films précurseurs déposés sur des substrats monocristallins (001) LAO ont été thallinés avec des sources contenant du fluor de thallium dans différentes conditions de synthèse. Le tableau V-3 regroupe les conditions de thallination que nous avons adopté et les résultats obtenus.

Tableau IV-3 : Conditions de thallination des films précurseurs à travers une substitution de l'oxyde de Tl₂O par le fluor de thallium TlF ; microstructure et phases formées.

Film	Conditions de thallination	Phases	
F1	860°C-180min TIF-2.0 P(O ₂)=500 mbar	Formation d'une phase liquide et adhésion du film à la pastille source.	
F2	860°C-180min (T1)1.0(T1F)-1.0 P(O ₂)=500 mbar	TI-1212 (22%) TI-2212 (64%) TI-1223 (14%)	
F3	860°C-120min TIF-1.8 P(O ₂)=500 mbar	Formation d'une phase liquide et adhésion du film à la pastille source.	

F4	860°C-120min TlF-1.6 P(O ₂)=500 mbar	Tl-1212 (27%) Tl-1223 (73%)	
F5	850°C-120min TlF-1.6 P(O ₂)=500 mbar	TI-2223 (49%) TI-1212 (36%) TI-1223 (15%)	
F6	840°C-120min TIF-1.6 P(O ₂)=500 mbar	TI-2223 (25%) TI-1212 (22%) TI-1223 (53 %)	

F7	860°C-120min Tl-1.5 P(O ₂)=500 mbar	TI-2223 (58 %) T1-1223 (42) %	
F8	850°C-120min TIF-1.5 P(O ₂)=500 mbar	Tl-2223 (66%) Tl-1212 (23%) Tl-1223 (11%)	
F9	880°C-180min TIF-1.0 Tl-1.0 p(O ₂)=500mbar	Formation d'une phase liquide et adhésion du film à la pastille source. (forte réaction) extraction impossible du film.	
F10	870°C-180min TIF2.0 P(O ₂)=500 mbar	Tl-1223 (4 %) Tl-1212 (47 %) Tl-2212 (11%) Tl-2223 (38 %)	

F11	820°C-60min T1F-2.0 p(O ₂)=300mbar	pas de cristallisation. Film amorphe.	<u>- 20100</u>
-----	--	--	----------------

La substitution de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 par le fluor de thallium dans le processus de thallination entraine un abaissement de la température du liquidus et du solidus de ce composé. L'apparition d'une phase liquide favorise la transformation Tl-2212 \longrightarrow Tl-2223. Cependant l'apparition de la phase liquide provoque l'adhésion du film à la pastille source. Dans nos conditions de synthèse (tableau IV-3, l'obtention d'un film à Tl-2223 pur et loin d'être réalisée. Tous les films préparés renferment de multiples phases supraconductrices. Néanmoins, un film (F8) avec 66% de la phase Tl-2223 a pu être élaboré. A la lumière des résultats obtenus, nous pensons qu'il est encore fort possible d'optimiser la formation d'une phase pure de Tl-2223 à travers des sources fluorées dont la composition est $TlF_xBa_2Ca_2Cu_3O_z$ (avec $1.3 \le x \le$ 1.6) et en variant la température de traitement dans la gamme de température comprise entre

820°C et 850°C.

Références du chapitre IV

[1] R. S. Liu, J. L. Tallon, P. P. Edwards, Physica C182, 119 (1992).

[2] T. Nabatame , Y. Saito, K. Aihara, T. Kamo, S. P. Matsuda, Jap. J. Appl. Phys., 29 L1813, (1990).

[3]B.T. Ahn et coll., United States Patent N° 5306698 (1994).

[4]H. K. Singh, O. N. Srivastava, Bull. Mater. Sci., 23(6), 475-481(2000).

[5]J.L.Jorda, Ph. Galez, S. Phok, T. Hopfinger, T. K. Jondo, High temperature superconductivity

materials, Ed, A. V. Narlikar, Springer-Verlag/Berlin Heidelberg, Allemagne.29-78(2004).

- [6] W. L. Holstein, L. A. Parisi, Journal of Materials Research, 11, 1349 (1996).
- [7] H. C. Lin, T. M. Uen, C. K. Liu, J.Y. Yuang , K. H. Wu, Y. S. Gou, Appl. Phys. Lett., 67 (14), 2084 (1995).
- [8] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, Nature. 332, 138 (1988).
- [9]W. L. Holstein, J. Phys. Chem., 97, 4224 (1993).
- [10]T. L. Aselage, J.A. Voigt, K. A. Keefer, J. Am. Ceram. Soc., 73, 3345 (1990).
- [11] H. X. Nguyen, Thèse de l'Université de Savoie, France Décembre (2005).

[12] Ph. Galez, Ch. Bertrand, Th. Hopfinger, M. Lomello-Tafin et Ch. Opagiste ILL Millennium Meeting and European Users Meeting, 6 et 7 avril 2001.Grenoble, France.

[13] R. Beyers, S. S. P. Parkins, V.Y. Lee, A. I. Nazzal, R. Savoy, G.Gorman, T. C. Huang, S. La Placa, Appl. Phys. Lett., 53, 432(1988).

- [14] Ph. Galez, Th. Hopfinger, J. L. Soubeyroux, M. Lomello-Tafin, Ch. Opagiste, Ch. Bertrand,
- J. L. Jorda, Physica C, 372-376, 1137 (2002).
- [15] C.T. Cheung, E. Ruckenstein, J. Mater. Res., 5, 1860 (1990).

[16] W. Y. Lee, S. M. Garisson, M. Kawasaki, E. L. Venturi, B. T. Ahn, R. Boyers, J. Salem, R. Savoy, J. Vazquez, Appl. Phys. Lett. 60, 722 (1992).

- [17] P. S. Wang, D.G. Naugle, Mater. Lett, 29, 205 (1996).
- [18] S. Phok, Thèse de l'Université de Savoie, France, Décembre (2002).

Conclusions générales

Conclusions générales

Parmi les quatre groupes majeurs des cuprates supraconducteurs découvert ceux à base de Thallium offrent une haute température critique qui peut aller jusqu'à 125 K, une meilleure stabilité en oxygène que l'YBCO, moins de toxicité que les cuprates à base de Mercure, et une petite anisotropie électronique comparée à celle de la famille BSCCO. Il en résulte une meilleure propriété d'ancrage de vortex et une meilleure performance en présence de champs magnétiques.

La famille de cuprates à base de thallium est très intéressante à la fois pour les applications en électrotechnique avec la phase TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9+ δ} (Tl-1223, Tc = 115K) et les applications en microélectronique avec la phase Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{9+ δ} (Tl-2223, Tc=125 K) et avec la phase Tl₂Ba₂Ca₁Cu₂O_{6+ δ} (Tl-2212, Tc = 110 K). Ces deux phases offrent, en effet, d'excellentes propriétés supraconductrices sous forme de couches minces déposées sur des substrats monocristallins.

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de couches minces bi-texturées d'épaisseur 100-125 nm de différentes phases à base de thallium et spécialement la phase Tl-1223 et Tl-2223 déposées un substrat monocristallin LaAlO₃ (001), avec pour objectif d'optimiser les conditions de préparation des phases TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9- γ} (Tl-1223) et Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{9+ δ} (Tl-2223). Ces deux composés sont parmi les candidats les plus prometteurs pour des applications Micro-ondes (bolomètres et filtres passifs) en raison de propriétés intrinsèques particulièrement intéressantes (température critique T_c élevée, bonne résistance de surface).

La méthode de préparation que nous avons adoptée est celle qui qui consiste en deux étapes distinctes :

- i) dépôt de films minces précurseurs de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ sur un substrat monocristallin.
- incorporation du thallium par traitement ex-situ de thallination (réaction gaz –solide)
 des films précurseurs.

Notre choix de technique de dépôt s'est porté sur la pulvérisation cathodique radio-fréquence. Cette technique de dépôt convient très bien pour le dépôt de couches minces à surface réduite. La cible destinée à réaliser le film précurseur est un oxyde mis en forme de pastille de diamètre 50mm, d'épaisseur 5 mm et de composition $Ba_2Ca_2Cu_3O_x$. L'obtention de la cible se fait par des réaction à l'état solide à partir des poudres primaires de BaO_2 , CuO et CaO. Ce dernier est préalablement prétraité à 550°C pendant une heure en raison de la présence de Ca(OH)₂ dans le produit initial.

L'étude du dépôt par pulvérisation radiofréquence de films précurseurs destinées à former les phases Tl-1223 et Tl-2223, nous a permis de déterminer les paramètres physiques de dépôt qui offraient la meilleure qualité (film d'épaisseur de 100-125 nm, dense, homogène et de surface lisse, apte à la thallination). Les conditions préconisées par ce travail sont : Une puissance incidente de 250W- Distance cible-substrat de 5 cm.-pression d'argon 1-2 10⁻² mbar- Temps de dépôt de 18min.

Les films obtenus sont ensuite thallinés ex-situ à une température entre 800 et 900°C par réaction solide-gaz., en tube scellée de quartz et en présence d'une pastille source non traitée et de composition appropriée en thallium.

Afin d'optimiser la formation de la phase supraconductrice Tl-1223 nous avons étudié l'influence de chaque paramètre tel que la teneur de thallium dans la pastille source, la température et le temps de thallination, la pression partielle d'oxygène ou d'autres atmosphères telles que l'azote et l'argon, sur la qualité du film obtenu en termes de pureté de la phase et de propriétés physiques qui en découlent.

Les résultats obtenus confirment solidement que la pureté, la microstructure, la qualité des films supraconducteurs dépendent fortement des paramètres de thallination. La technique de DRX nous a permis d'identifier les différentes phases formées et ainsi de corréler la fraction pondérale α de chaque phase avec les paramètres physiques de thallination. Il semble que le domaine d'existence de la phase supraconductrice Tl-1123 soit très étroit, tel que tout écart à ce domaine entraîne en équilibre deux ou plusieurs phases. Cependant, la phase Tl-1223 a pu être obtenue quasiment pure $\alpha \approx 0.9$ et les conditions de thallination préconisées par ce travail sont : composition x = 0.8 en thallium de la pastille source, pression partielle d'oxygène p(O₂) = 500 mbar, t = 180 min, T=860°C, ou x = 0.9, p(O₂) = 300 mbar, t = 180min, T=860°C). La rugosité des films déterminées par microscopie AFM varie entre 36nm et 60 nm.

La mise en évidence, par Diffraction de rayons X(DRX) à bas angles, de phases d'intercroissance transitoires entre les structures 1223 et 2223 dans certains films par diffraction DRX à bas angles montre, montre bien que La dernière étape de la formation de la phase Tl-1223 est la conversion de Tl-2223 vers Tl-1223 cette conversion se produit par une désintercalation progressive et ordonnée de plans TlO comme cela a été déjà montré dans la littérature dans le cas d'échantillons massifs hors équilibre. Ceci nous a permis de conclure que le chemin de formation de la phase Tl-1223 dans le cas de films minces est le même que à celui des échantillons massifs.

Nous avons également rencontré des difficultés dans l'élaboration de la phase TI-2223 comme il est reporté dans la littérature. Cette dernière est la plus difficile à se former en phase pure. Nous notons l'absence de cette phase dans la quasi-totalité des films préparés (100-125 nm d'épaisseur). Une des origines possible de cette difficulté peut être d'ordre cinétique comme il a été déjà établi dans la littérature. La phase TI-2212 se forme rapidement au début du processus de thallination, et la texturation et la croissance de ces grains réduit ainsi les centres de nucléation de la phase TI-2223 qui se fait préférentiellement sur les faces parallèle à l'axe c des grains de TI-2212. La transformation TI-2212 \longrightarrow TI-2223 devient ainsi infiniment lente, ou même quasiment stoppée.

Enfin nous avons également étudié la possibilité de stabiliser la formation de la phase Tl-2223 à travers une substitution partielle de l'oxyde thallium Tl_2O_3 par le fluor de thallium TlF.

Nous avons constaté que la substitution de l'oxyde de thallium Tl_2O_3 par le fluor de thallium dans le processus de thallination a entrainé un abaissement de la température du liquidus et du solidus de ce composé. L'apparition d'une phase liquide favorise la transformation Tl-2212

→ Tl-2223, Cependant l'apparition de la phase liquide a provoqué l'adhésion du film à la pastille source.

Dans les conditions de synthèse que nous avons untilisées, l'obtention d'un film de TI-2223 pure à travers une substitution partielle de l'oxyde thallium Tl₂O₃ par le fluor de thallium TlF s'est avérée tout aussi difficile. Tous les films préparés renferment de multiples phases supraconductrices. Néanmoins, un film avec 66% de la phase TI-2223 a pu être élaboré. A la lumière des résultats obtenus, nous pensons qu'il est encore fort possible d'optimiser la formation d'une phase pure de TI-2223 à travers des sources fluorées dont la composition est TlF_xBa₂Ca₂Cu₃O_z (avec $1.3 \le x \le 1.6$) et en variant la température de traitement dans la gamme de température comprise entre 820°C-850°C.

Enfin, en perspectives nous pensons qu'il serait très utile d'utiliser four à deux zones dans le processus de thallination des films précurseurs et de comparer les résultats obtenus avec ceux obtenus par la en tube scellé de quartz et en présence d'une pastille source non traitée et de composition appropriée en thallium.

"Effet des substitutions dans les nouveaux matériaux supraconducteurs : cas particuliers des couches minces à base de thallium "

Résumé

L'objectif de cette thèse est l'élaboration de couches minces bi-texturées d'épaisseur 100-125 nm de différentes phases à base de thallium, spécialement les phases TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9- γ} (Tl-1223) et (Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ}) Tl-2223, sur un substrat monocristallin LaAlO₃ (001), avec pour objectif d'optimiser les conditions de préparation des phase citées. L'étude du dépôt par pulvérisation radiofréquence de films précurseurs destinés à former les phases Tl-1223 et Tl-2223, nous a permis de déterminer les paramètres physiques qui permettaient d'obtenir la meilleure qualité des films minces précurseurs (film d'épaisseur de 100-125 nm, dense, homogène , de surface lisse et apte à la thallination). Les conditions préconisées par ce travail sont : Puissance incidente de 250W ; Distance cible-substrat de 5 cm ; pression d'argon 1-2 10⁻² mbar ; Temps de dépôt 18min. Les films obtenus sont ensuite thallinés ex-situ à une température entre 800 et 900°C par réaction solide-gaz en tube scellé de quartz et en présence d'une pastille source non traitée et de composition appropriée en thallium.

Les résultats obtenus confirment solidement que la pureté, la microstructure, la qualité des films supraconducteurs dépendent fortement des paramètres de thallination. La technique de DRX nous a permis d'identifier les différentes phases formées et ainsi de corréler la fraction pondérale α de chaque phase avec les paramètres physiques de thallination. Il semble que le domaine d'existence de la phase supraconductrice Tl-1123 soit très étroit, tel que tout écart à ce domaine entraîne un équilibre de deux ou plusieurs phases. Cependant, la phase Tl-1223 a pu être obtenue quasiment pure ($\alpha \approx 0.9$) et les conditions de thallination préconisées par ce travail sont : composition x = 0.8 en thallium de la pastille source ; pression partielle d'oxygène p(O₂) = 500 mbar ; t = 180 min, T=860°C ; ou x = 0.9 ; p(O₂) = 300 mbar ; t = 180min ; T=860°C. La rugosité des films déterminée par microscopie AFM varie entre 36nm et 60 nm.

La phase $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Tl-2223) est la plus ardue à élaborer en phase pure. Une des origines possible de cette difficulté peut être d'ordre cinétique comme cela a été déjà établi dans la littérature.

Mots clés : Couches minces à base de thallium, supraconducteurs, pulvérisation, thallination.

ملخص:

تأثير الاستبدالات في المركبات الجديدة فائقة الناقلية : حالة خاصبة للأفلام الرقيقة ذات أساس الطاليوم

الهدف من هده الأطروحة هو محاولة إعداد أفلام رقيقة مزدوجة التوجيه ذات سمك يتراوح بين -100 125nm دات التوجيه 125nm من أطوار مختلفة ذات أساس الطاليوم موضوعة على البلورة الأحادية LaAIO ذات التوجيه (001) مع العمل من أجل إيجاد أفضل ظروف مراحل الإعداد الطورين وTl₂Ba₂Ca₂Cu₃O و الطور (001) مع العمل من أجل إيجاد أفضل ظروف مراحل الإعداد الطورين وTl₂Ba₂Ca₂Cu₃O و الطور الطورين و001) مع العمل من أجل إيجاد أفضل ظروف مراحل الإعداد الطورين وTl₂Ba₂Ca₂Cu₃O و الطور الطورين و001) مع العمل من أجل إيجاد أفضل ظروف مراحل الإعداد الطورين و001 و الطور المورين و001 و الطورين و001 و الطور المورين و001 و الطورين و001 و الطور و الطور و الطور و الطور و من و و الطور و الطورين و001 و الطورين و001 و الطور و الطور و الطور و الطور و الطور و الطور و المورين و و الطورين و و الطورين و001 و الطورين و و الطور و الطور و الطور و الطور و الطور و الطور و الموليمان و و المورين و و الطورين و و الطور و الطور و الطور و الطور و الموليمانيا و الموليمانيا و الموليمانيا و مقاومة سطحية جد مناسبة).

ألأسلوب الذي اعتمدناه في تحضير الأفلام الرقيقة يتكون من مرحلتين متميزتين وضع الأفلام الرقيقة ذات التركيب Ba₂Ca₂Cu₃O_x السابقة لعملية إضافة الطاليوم على ركائز أحادية البلورة و عملية إضافة الطاليوم خارجيا للأفلام الرقيقة من خلال التفاعل غاز - صلب.

وقد ركزنا اختيارنا لتقنية الترسيب على الترسيب ألمهبطي دو التردد الراديوي لأنه مناسب جدا لوضع الأفلام الرقيقة العازلة كهربائيا على مساحات صغيرة.

إن دراسة وضع الأفلام ،السابقة للمعالجة بالطاليوم, عن طريق الترسيب ألمهبطي الراديوي و الموجهة لتكوين الطورين T1-1223 و T1-2223 سمحت لنا بتحديد الشروط الفيزيائية المثلى من أجل ترسيب أفلام ذات جودة عالية (فلم رقيق دو سمك يتراوح بين 100- 125nm كثيف ومتجانس يملك سطحا أملسا و بالتالي قابل للمعالجة بالطاليوم. الشروط الفيزيائية المقترحة و المعتمدة من خلال هده الدراسة هي: استطاعة واردة قدرها W 250 و المسافة هدف الركيزة هو 5cm و ضعط غاز الأرغون هو 125 - 210 م

النتائج المتحصل عليها تؤكد كلها بأن نقاوة الطور, البنية المجهرية جودة الأفلام ذات الموصلية الفائقة تتعلق أساسا بوسائط المعالجة بالطاليوم. تقنية انعراج الأشعة السينية سمحت لنا بالتعرف على مختلف الأطوار المتشكلة و بالتالي ربط الوزن الكسر لكل طور بالوسائط الفيزيائية خلال المعالجة بالطاليوم. ينحسر وجود الطور المتشكلة و بالتالي ربط الوزن الكسر لكل طور بالوسائط الفيزيائية خلال المعالجة بالطاليوم. ينحسر وجود الطور من معنا الفيزيائية خلال المعالجة بالطاليوم. ينحسر وحود الطور المتشكلة و بالتالي ربط الوزن الكسر لكل طور بالوسائط الفيزيائية خلال المعالجة بالطاليوم. ينحسر وجود الطور معن هذا المعالجة بالطاليوم. ينحسر وحود الطور المتشكلة و بالتالي ربط الوزن الكسر لكل طور بالوسائط الفيزيائية خلال المعالمة بالطاليوم. يتحسر وحود الطور معن هذا المعالم الفيزيائية خلال المعالم المعالم وحود المور وحود الطور معن محال ضيق جدا بحيث أن كل انحراف عن هذا المجال يؤدي إلى تشكل طورين متوازنين أو أكثر. استطعنا الحصول على طور شبه نقي تصل فيه نسبة الوزن الكسر إلى 90 % ولوسائط المعتمدة من طرف هذه الدراسة هي: تركيب كيميائي معال في 8.0 × 200 ماليوم في قرص الوسائط المعالم ومن على معال ولام في 90 % ولوسائط المعتمدة من طرف هذه الدراسة هي: تركيب كيميائي معال فيه نسبة الوزن الكسر الماليوم في قرص الوسائط المعتمدة من طرف هذه الدراسة هي: تركيب كيميائي 8.0 × 100 × 1

لاقينا صعوبات في محاولة إعداد الطور TI-2223 كما هو أيضا مقرر في المراجع. هذا الطور هو الأصعب تشكله نقيا من بين كل الأطوار. ننبه على غياب تشكل هذا الطور في غالبية الأفلام التي تم تحضيرها. أحد الأسباب الرئيسية و الممكنة لهذه النتيجة هو حركية التشكل لهذا الطور. أخيرا قمنا بدراسة امكانية استقرار تشكل الطور ومن علي الطور. تشكل الطور. أخيرا قمنا بدراسة المكانية استقرار تشكل الطور الطاليوم TI₂O₃ بفليور الطاليوم TI₂O₃ بفليور الطاليوم TI₂O₃ بفليور الطاليوم TI₂O₃.

Substitutions effects in new superconducting materials : particular cases of thallium based thin films"

Abstract

The purpose of this thesis is the preparation of bi-textured thin films with 100-125 nm thickness of different thallium based phases, specially the TlBa₂Ca₂Cu₃O_{9- γ} (Tl-1223) and Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+ δ} (Tl-2223) phases, deposited on LaAlO₃ (001) single crystal substrate with the aim to optimize the conditions of preparation of the cited phases. The study of the deposit, by radio frequency sputtering, of precursor films for Tl-1223 and Tl-2223 phases allowed us to determine the physical parameters for the best quality (films with thickness of 100-125 nm, dense, homogeneous, with smooth surface and ready for thallination). The conditions suggested by this work are: Incident power of 250 W; Length between target and substrate 5 cm; Argon pressure 1-2 10⁻² mbar; Deposit time 18 min. The obtained films are successively thallined exsitu, at a temperature between 800 °C and 900 °C, by a solid-gas reaction in a sealed quartz tube with an untreated pellet source of appropriate content of thallium.

The obtained results strongly that purity, microstructure and quality of superconducting films are highly dependent of thallination parameters. The XRD (X Ray Diffraction) technique allowed us to identify the different formed phases and thus to correlate the balanced ratio α of each phase with the physical parameters of thallination. It seems that the Tl-1223 superconducting phase exits in a very narrow domain, in such a way that any deviation from that domain will result in two or more phases in equilibrium. Nevertheless, an almost pure Tl-1223 phase has been obtained ($\alpha \approx 0.9$) and the thallination conditions suggested by this work are: Thallium content of the source pellet x = 0.8; Oxygen partial pressure p(O₂) = 500 mbar; t = 180 min; T = 860 °C or x = 0.9; p(O₂) = 300 mbar; t = 180 min; T = 860 °C. The roughness of the films, measured by AFM microscopy, varies between 36 and 60 nm.

The pure $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (Tl-2223) phase is the most difficult phase to prepare. One of the possible origins of this may be of kinetic order as it was established by literature.

Keywords : Thallium based thin films, superconductors, sputtering, thallination.