

RAPPORT SCIENTIFIQUE

1998

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

**24, quai Ernest-Ansermet
CH-1211 GENÈVE 4**

Table des matières

1	GROUPE DU PROFESSEUR R. CAR	4
1.1	Groupe de calcul numérique	4
2	GROUPE DU PROFESSEUR Ø. FISCHER	10
2.1	Surfaces	10
2.2	Couches minces et multicouches	18
2.3	Propriétés électroniques par annihilation de positrons et diffusion Compton	25
3	GROUPE DU PROFESSEUR R. FLÜKIGER	28
3.1	Nouveaux équipements	28
3.2	Cristallogénèse	28
3.3	Etudes thermodynamiques	32
3.4	Croissance texturée des supraconducteurs à haut T_c	35
3.5	Mesures à basse température	43
4	GROUPE DU PROFESSEUR J. SIERRO	47
4.1	Thermodynamique de supraconducteurs à haute température critique, d'oxydes magnétiques et de composés à fermions lourds	47
4.2	Transport sous haute pression	56
5	GROUPE DU PROFESSEUR J.-M. TRISCONE	60
5.1	Contrôle et étude locale de la polarisation ferroélectrique et stabilité des domaines ferroélectriques	61
5.2	Etude d'effet de taille ferroélectrique	62
5.3	Modulation électrostatique de la supraconductivité	62
5.4	Nano-dispositif à ondes acoustiques de surface	64
5.5	Couches minces de LaTiO_3 et PbTiO_3	66
5.6	Développements techniques	67
6	COLLABORATIONS	68

7	PUBLICATIONS	72
7.1	Publications parues en 1998	72
7.2	Publications à paraître	85
7.3	Thèses de doctorat	89
7.4	Travaux de diplôme	89
7.5	Travaux de licence	90

1 Groupe du Professeur R. Car

1.1 Groupe de calcul numérique

Prof. R. Car, Dr T. Jarlborg, Dr S. Dugdale (jusqu'au 30/09/98), Dr G. Santi

1.1.1 Désordre thermique et dopage du FeSi

Les systèmes FeSi pur et dopé ont été l'objet d'un grand nombre d'études ces dernières années. Plusieurs travaux expérimentaux ont montré que ces systèmes se comportent comme un système Kondo à haute température, ce que certaines théories ont attribué à une forte corrélation. Cependant, nous avons proposé que le désordre thermique soit responsable de ce comportement. Cela est basé sur des calculs de bandes dans des supercellules (jusqu'à 64 atomes) qui contiennent du désordre variable selon la température. Les résultats montrent que le petit "gap" semi-conducteur du FeSi se ferme vers 150-200 K, et le matériau devient un métal paramagnétique à haute température. L'apparition d'un facteur de "Stoner" est essentielle pour comprendre l'augmentation de la susceptibilité magnétique. Les études ont continué sur FeSi dopé par Ir, Al etc., afin de comprendre les nombreuses expériences qui existent pour la résistivité, le pouvoir thermoélectrique, la chaleur spécifique, et des résultats spectroscopiques en fonction de T. L'ensemble de ces résultats est en général en très bon accord avec les calculs de bandes, s'ils contiennent du désordre ou des impuretés. Le désordre ne semble pas jouer un grand rôle en ce qui concerne le pouvoir thermoélectrique à basse température, alors que son effet apparaît important pour expliquer les autres propriétés pour $T > 200$ K environ. Certains résultats semblent indiquer que le degré de désordre est sous-évalué dans les calculs, puisque l'échelle de température est plus comprimée dans l'expérience. Des degrés de dopage plus élevés ont été étudiés dans le but de chercher la possibilité d'utiliser ce système comme réfrigérateur Peltier à basse température.

1.1.2 Correction du modèle de Stoner par localisation de charge

Dans le modèle de Stoner on calcule les énergies cinétiques et d'échange provoquées par une polarisation infinitésimale, pour voir la réponse magnétique d'un système. Pourtant, les effets auto-cohérents ne sont pas inclus. On peut constater qu'une petite polarisation dans un système où la densité d'état totale ou partielle varie beaucoup en fonction de l'énergie, mène également à un transfert de charge entre des orbitales différentes ou entre des sites différents. Avec le Ce comme exemple, on peut montrer que l'énergie Coulombienne diminue, et peut favoriser une transition magnétique. Le facteur de Stoner corrigé par cette énergie électrostatique, augmente d'à peu près 8 %

par rapport au facteur traditionnel, et ce résultat correspond au résultat d'un calcul auto-cohérent. Cependant, la correction peut être positive ou négative, selon la forme de la densité d'état et la valeur de l'énergie Coulombienne de chaque système étudié, mais l'amplitude de la correction est petite pour un système qui montre peu de variation dans la densité d'état près du niveau de Fermi.

1.1.3 **Structure électronique, couplage électron-phonon anisotrope et propriétés de transport des composés à haute T_c**

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés liées à la surface de Fermi (SF) de plusieurs oxydes supraconducteurs. Pour cela, en plus du composé au mercure, HgBa_2O_4 (HBCO) ayant déjà fait l'objet de recherches, nous avons également calculé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), ainsi que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BiSCCO). Les surfaces de Fermi obtenues sont en bon accord avec les autres calculs de structure de bandes. Dans le cas du BiSCCO, en plus des deux feuillets de la SF dus aux plans de CuO_2 , une troisième bande, trouvant son origine principalement dans les plans de BiO, coupe le niveau de Fermi (voir figure). Ce feuillet n'est pas observé en photoémission, et il est possible qu'il soit dû à la non prise en compte du couplage spin-orbite dans nos calculs. Il semble que le trait commun à toutes les SF de ces matériaux soit la présence d'un feuillet cylindrique dû aux plans extrêmement peu dispersifs selon l'axe c (c'est le seul feuillet dans le cas du HBCO, alors que, pour BiSCCO et YBCO, la présence de deux plans se traduit par un deuxième feuillet cylindrique plus dispersif). Pour répondre à la question de savoir si l'absence de séparation entre les deux feuillets de la SF de BiSCCO vus par la photoémission était due à des effets de surface au niveau des plans de BiO (on pense que le clivage se fait le long de ces plans), nous avons considéré un cas où des sphères vides ont été ajoutées afin de simuler le vide. Le résultat est que les deux feuillets des plans de CuO_2 restent parfaitement distinguables dans le calcul. Néanmoins, en considérant différents déplacements atomiques, il apparaît un "élargissement" des SF qui devrait se traduire par une impossibilité de les distinguer à cause du désordre thermique.

Utilisant les méthodes développées précédemment pour les ruthénates, et appliquées à HBCO, nous avons calculé les propriétés de transport de YBCO et BiSCCO. Une grandeur particulièrement intéressante est l'anisotropie puisqu'elle reflète le caractère bi-dimensionnel de ces matériaux ainsi que les propriétés inhabituelles de l'état normal. Il apparaît que notre calcul sous-estime fortement l'anisotropie par rapport aux résultats expérimentaux, sauf pour l'YBCO, avec des valeurs approximatives de : 30 pour YBCO, 50 pour BiSCCO (150 en ne tenant pas compte de la bande responsable de la poche de BiO) et 300 pour HBCO. Il faut noter que nous ne tenons pas compte d'une probable anisotropie du taux de diffusion τ^{-1} qui pourrait contribuer à l'anisotropie, mais que nous nous limitons au terme des bandes en $N(E_F) v_F^2$. De plus, v_{Fz} est plus grande près du point X (bord de la zone de Brillouin) que près de la diagonale ΓM , ce qui indique que les mesures impliquant un transfert d'électrons le long de l'axe c (comme le STM, par exemple) doivent être plus sensibles aux électrons vers le bord de la zone de Brillouin (là où le "gap" supraconducteur est grand).

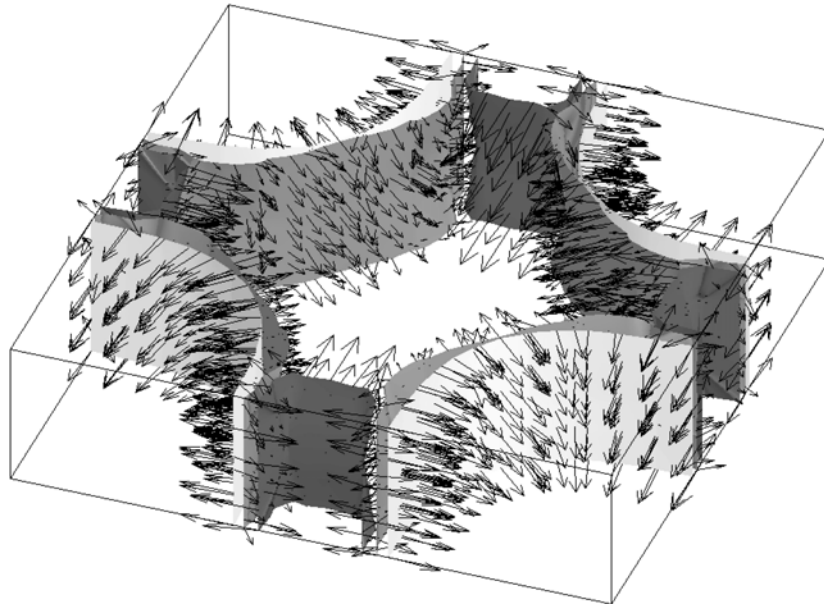


Figure: Surface de Fermi du BiSCCO. Les flèches représentent la vitesse de Fermi et montrent que la composante z est très petite (les vitesses sur le « tonneau » intérieur ont été inversées pour des raisons de visibilité).

En plus des estimations de la force du couplage électron-phonon moyen que nous avons calculées dans le cas de HBCO, qui montraient l'importance des amplitudes des déplacements atomiques et, incidemment, de la température, nous avons calculé les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon, $g(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$, entre différents états \mathbf{k} et \mathbf{k}' de la surface de Fermi (du cas normal, non déformé). Les résultats viennent corroborer l'hypothèse de la diffusion vers l'avant ("forward scattering") que nous avons émise pour montrer la possibilité d'une solution "onde d" des équations de Eliashberg, c'est-à-dire que le couplage n'est important que le long de la diagonale de la matrice $g(\mathbf{k}\mathbf{k}')$ (quand $\mathbf{k} \approx \mathbf{k}'$). Le couplage anisotrope a été calculé pour les quatre déplacements atomiques les plus importants dans HBCO: Ba-z, $O_{\text{apical-z}}$, Cu-xy et $O_{\text{plans-xy}}$. L'insertion de ce couplage dans les équations de Eliashberg fournit une densité d'états qui diffère sensiblement du cas "onde d" standard à basse énergie, et qui est en surprenant accord avec celle dérivée des mesures de chaleur spécifique de B. Revaz sur Y-124.

1.1.4 *Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes à magnétorésistance colossale*

Nous avons étendu l'étude des matériaux pérovskites commencée sur les ruthénates ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{RuO}_3$), ainsi que sur certains manganates ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, CaMnO_3), aux composés dits à "magnétorésistance colossale" (CMR) à base de La. Nos calculs ont porté sur le composé pérovskite (pseudo-cubique), $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ainsi que sur celui à structure en couches, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_2\text{O}_7$. Un des grands intérêts de l'étude de ces matériaux réside dans le fait que leur structure électronique a fait l'objet de récentes mesures dans les groupes des Prof. West, Cooper et du Dr Alam (voir ci-dessous).

Afin de simuler l'effet du dopage, nous avons utilisé deux techniques : l'approximation du cristal virtuel ("Virtual crystal approximation", VCA) ainsi que, plus récemment, de grandes supercellules. La méthode VCA consiste à remplacer l'atome sur le site de substitution par un atome fictif de valence fractionnaire (c'est-à-dire avec un numéro atomique non-entier) correspondant à la proportion de dopant. Quoique relativement simpliste, cette méthode permet, contrairement à celle des "bandes rigides", de tenir compte des effets de réarrangement électronique, tout en gardant le temps de calcul dans des proportions raisonnables (les supercellules ne permettent pas l'étude de dopages quelconques).

Pour une maille (pseudo-cubique) de 3.89 Å correspondant à la maille estimée pour le composé $x = 0.3$, le moment magnétique μ vaut 3.0, 3.1, 3.1, 3.2 et 3.5 μ_B pour $x = 1, 0.8, 0.5, 0.3$ et 0 respectivement, en assez bon accord qualitatif avec les mesures (il est à noter que le composé SrMnO_3 ne peut pas être synthétisé). Néanmoins, la maille doit varier avec le dopage, et il est probable que cela influe de manière importante sur le magnétisme ; nous sommes en train de procéder à des calculs pour différents paramètres de maille afin d'en estimer les effets. Ces résultats sont obtenus en prenant le LaMnO_3 comme base. Afin de tester la méthode VCA, nous avons calculé certaines de ces compositions à partir de SrMnO_3 . Il semble que le moment magnétique soit plus grand dans ce dernier cas (3.5 μ_B pour $x = 0.5$, par exemple). De plus, les calculs à base de supercellules (40 atomes) en cours, devraient nous permettre de confirmer ces résultats.

Le composé en couches a une structure électronique très bi-dimensionnelle, comme prévu. La surface de Fermi semble être en bon accord avec les mesures récentes obtenues dans le groupe du Dr Alam.

Ces matériaux montrent des signes évidents de la présence d'une forte interaction électron-réseau. En particulier, plusieurs travaux ont montré l'importance de la distorsion de Jahn-Teller. Nos calculs sur supercellules, au-delà de l'étude de l'effet du désordre thermique, doivent nous permettre de faire des recherches sur l'effet de la déformation particulière présente dans ces composés.

1.1.5 *Supraconductivité dans SrTiO_3 dopé*

Quand SrTiO_3 , qui est un isolant, est faiblement dopé par le Nb, il devient métallique et supraconducteur avec un $T_c \sim 1\text{K}$, cela malgré le fait que la densité d'état ainsi que la valeur conventionnelle du couplage électron-phonon sont faibles. Cependant, l'écrantage est faible pour un isolant ou un "mauvais" métal. Des calculs pour des supercellules, avec ou sans un remplacement d'un Ti par un Nb, montrent que l'écrantage des déplacements atomiques, est très différent dans les deux cas. Ces études poursuivies selon une approche de "cristal virtuel" pour permettre des investigations à plus faible dopage. Près de l'impureté, les états sont plus affectés que plus loin (dans la supercellule) où la situation est semblable à l'état non-dopé, isolant. Les résultats vont être utilisés pour calculer le couplage dipolaire et monopolaire en fonction du dopage. Ce projet est fait en collaboration avec le groupe du Prof. Triscone.

1.1.6 **Calculs de la densité d'impulsion**

La topologie de la surface de Fermi (SF) peut être déterminée à partir de techniques mesurant la densité d'impulsion telles que les profils Compton (CP) et l'annihilation de positrons (ACAR). Les résultats sont comparés avec les SF et densités d'impulsion dérivées des calculs de structure électroniques. Les résultats calculés sont très importants pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous avons poursuivi nos collaborations avec différents groupes faisant des mesures de densité d'impulsion électronique, c'est-à-dire les expériences de diffusion Compton (Prof. Cooper, Université de Warwick, UK) et d'annihilation de positrons (Dr Alam, Université de Bristol, UK et Prof. West, Université du Texas à Arlington, USA), ainsi qu'avec le groupe du Dr A. Manuel à Genève.

Les manganates sont un groupe de matériaux qui présentent le phénomène de la magnéto-résistance colossale. Sur ce projet nous avons établi une collaboration avec les groupes des Profs. Cooper et West. L'expérience de diffusion de Compton magnétique a été faite sur la ligne à haute énergie ID-15 de l'ESRF à Grenoble. Cette expérience exploite la polarisation elliptique des rayons X pour mesurer la densité d'impulsion de spin en inversant l'aimantation de l'échantillon par la rotation d'un aimant permanent de 1 T. Nous avons étudié le composé $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$. Nous avons aussi calculé une SF en très bon accord avec celle mesurée par annihilation de positrons dans le groupe du Prof. West. Nos calculs montrent clairement l'existence d'un feuillet de la SF de forme quasi cubique et, par conséquent, qui soutient le phénomène de "nesting"

L'alliage Gd-Y a été étudié avec des positrons et par diffusion Compton magnétique. Ce système montre un diagramme de phase compliqué, avec deux phases ferromagnétiques et une phase antiferromagnétique (où les moments magnétiques dus aux électrons 4f s'ordonnent eux-mêmes hélicoïdalement). Ceci constituait une partie d'un projet pour étudier l'effet de la topologie de la SF sur l'ordre magnétique dans les alliages. Pour calculer la structure électronique de l'alliage, nous avons utilisé une supercellule avec seize atomes. Afin de simuler différentes compositions, nous avons substitué de l'Y sur certains sites de Gd. A partir de nos calculs et mesures, nous avons montré que les électrons de conduction sont polarisés par les électrons 4f (le couplage entre électrons 4f est médié par l'interaction d'échange indirect RKKY).

Nous avons démarré un calcul de EuO afin de comparer le CP magnétique avec des expériences récentes.

Nous avons continué l'étude de l'effet de la température sur les profils Compton. Notre étude sur les alcalins, qui avait suggéré que l'effet de désordre thermique a un effet semblable à celle de la corrélation, avait inspiré une expérience à l'ESRF pour étudier le profil Compton en fonction de la température. Cette mesure, réalisée par le groupe de Prof. Schulke, a établi qu'il y a un effet en fonction de T. Cependant la variation totale du CP ne suit pas la tendance calculée pour l'électron de valence seul. Nous avons donc inclus le mouvement de "point zéro", ce qui diminue considérablement les variations en T. Deuxièmement, nous avons étudié l'effet de Debye-Waller sur la contribution de cœur. Cet effet va s'opposer à l'effet sur la fonction d'onde de valence. En conséquence, la soustraction de la contribution de cœur du CP total devient un problème très délicat. Ce projet se poursuit dans une étude sur le Al en faisant les calculs sur des supercellules plus grandes que celles utilisées pour les alcalins.

Après avoir participé à la mise au point d'une technique utilisant les ondelettes pour supprimer le bruit des spectres 2D-ACAR (avec le groupe de Dr. Alam, Bristol), nous les avons utilisées pour faire des reconstructions de la densité d'impulsion et de surface de Fermi. Cependant, cette méthode est toujours en phase de développement parce que les calculs prennent beaucoup de temps.

1.1.7 *Propriétés magnétiques du CeRu₂Ge₂*

Le CeRu₂Ge₂ (étudié par les Dr H. Wilhelm, B. Revaz, S. Raymond et D. Jaccard dans le groupe du Prof. Sierro) possède un diagramme de phase particulièrement intéressant. Nos calculs avaient montré un bon accord au niveau du module de compressibilité, mais un moment magnétique trop faible. Nous avons donc calculé les contributions orbitales au moment magnétique total qui apparaissent quand on prend en compte l'interaction spin-orbite en même temps que la polarisation de spin. Ces contributions valent environ 1.5 μ_B , ce qui, ajouté aux 0.5 μ_B des contributions de spin, donne un moment total en bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce composé semble donc être bien décrit par l'approximation de la densité locale (LDA).

1.1.8 *Projets divers*

Les études de composés à base de Ce, dans le groupe de Fermion lourds, ont été poursuivies, d'une part pour calculer le spectre ACAR, mesuré dans le groupe du Dr A. Manuel, et d'autre part pour chercher des anomalies dans la chaleur spécifique. Nous avons également une collaboration avec le Dr B Barbiellini sur le calcul du profil Compton dans le BiSCCO. Les expériences du profil Compton se font à Grenoble.

Nous avons repris un ancien projet de calcul de corrélation dans un densité constante ou non-constante par un modèle à deux électrons. Le résultat pour un densité constante est similaire aux résultats de la fonctionnelle de densité. Ce modèle est développé pour traiter l'échange et la partie de spin, le but étant d'évaluer les contributions d'échange et corrélation pour une densité de spin non-constante.

La masse effective des bandes du Si près du gap a été calculée pour comparer aux mesures fait par M. A. Friedrich à l'Institut des microsystemes de l'EPFL.

La structure électronique de Gd dans la structure hcp a été étudiée, en utilisant différents potentiels, sans ou avec l'état 5p dans la valence. On a cherché à comprendre le problème de la chaleur spécifique à basse T, qui est trop grande dans la théorie.

2 Groupe du Professeur Ø. Fischer

Prof. Ø. Fischer, Dr L. Antognazza, Dr S. Arisawa (jusqu'au 30.01.98), Dr M. Decroux, Dr V. Dharvamaram (jusqu'au 30.09.98), Dr B. Grévin (depuis le 01.11.98), Dr S. Ishibashi, Dr E. Koller, Dr I. Maggio-Aprile, Dr A.A. Manuel, Dr C. Renner, B. Hoogenboom (depuis le 01.02.98), O. Kuffer, M. Kugler, P. Reinert (depuis le 01.09.98), S. Reymond, A. Takagi, P.-E. Bisson, J.-G. Bosch et A. Stettler

2.1 Surfaces

Dr Ch. Renner, Dr I. Maggio-Aprile, Dr B. Grévin, M. Kugler, A. Takagi, O. Kuffer, B. Hoogenboom

Résumé

Le mécanisme de la supraconductivité à haute température critique demeure l'une des questions fondamentales de la physique du solide en cette fin de vingtième siècle. Elle donne lieu à des débats passionnés, motivant de nombreux développements théoriques et expérimentaux. Ces dernières années, l'un des points les plus vivement discuté concernait la symétrie du paramètre d'ordre. Le concept d'un gap de symétrie d présentant des noeuds sur la surface de Fermi s'est largement imposé, du moins pour les composés dont les porteurs majoritaires sont des trous. Récemment, l'intérêt s'est reporté sur un autre aspect surprenant des supraconducteurs à haute température critique (HTS) : ces matériaux ont la particularité d'avoir un gap au niveau de Fermi dans l'état normal, gap dont l'amplitude et la symétrie dans l'espace réciproque semblent étroitement liés à ceux du gap supraconducteur. La compréhension de cette structure dans l'état normal, souvent appelée pseudogap dans la littérature, apparaît comme une des clefs pour comprendre le mécanisme des HTS. Alors que la spectroscopie tunnel ne donnait qu'un accès très indirect à la symétrie du gap, elle est particulièrement bien adaptée à l'étude du pseudogap. En effet, toute réduction de la densité spectrale au niveau de Fermi se manifeste directement par une conductance tunnel réduite à tension nulle, et il n'est pas nécessaire de faire appel à un modèle pour déceler la présence d'un pseudogap dans les données expérimentales. Les mesures STS ont montré la présence d'un pseudogap dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO) sous-dopé et sur-dopé. Le pseudogap observé dans l'état normal de BSCCO apparaît aussi dans les coeurs de vortex. Ce résultat est remarquable, car il suggère une nature très différente des coeurs de vortex dans BSCCO comparé à YBCO ou NbSe_2 . Ces derniers sont caractérisés par l'existence d'au moins un état localisé dans les coeurs de vortex alors que dans BSCCO ils ne semblent en contenir aucun.

L'étude détaillée des coeurs de vortex et de la dépendance en température des spectres tunnels furent les deux efforts majeurs de cette année. D'autre part, dans le but de mieux cerner et comprendre les implications des spectres tunnels, nous avons entrepris de les simuler numériquement afin d'identifier les contributions respectives de la structure de bande, des éléments de la matrice tunnel, et de la supraconductivité.

2.1.1 **Microscopie à effet tunnel à basse température**

a) Spectroscopie tunnel des vortex sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

La forme détaillée des coeurs de vortex est susceptible de nous renseigner plus en détail sur la nature microscopique du paramètre d'ordre. Par exemple, la symétrie de la fonction de gap devrait se refléter dans la forme des coeurs de vortex dans l'espace direct. Mais, en raison de leur taille extrêmement réduite, qui est de l'ordre de la distance interatomique dans BSCCO, et par le fait que les lignes de flux sont susceptibles de bouger, il est très difficile d'observer leur structure fine par spectroscopie tunnel à balayage (STS). Une série de mesures préliminaires semblent toutefois indiquer que les coeurs possèdent une symétrie interne d'ordre 4 corrélée d'une manière ou d'une autre, comme le paramètre d'ordre, avec le réseau atomique sous-jacent. Ce résultat repose sur des progrès importants réalisés dans la résolution spatiale de nos images spectroscopiques. Nous sommes en effet parvenus à obtenir simultanément un contraste topographique à l'échelle atomique et un contraste spectroscopique montrant les lignes de flux individuelles. Il est par contre trop tôt pour donner une forme précise des coeurs.

Les propriétés des supraconducteurs à haute température impliquent que les coeurs de vortex doivent être considérés différemment que dans les supraconducteurs classiques. D'une part, l'anisotropie du paramètre d'ordre (symétrie d) ne permet pas d'appliquer l'analogie simple d'une "particule dans une boîte" faite pour les supraconducteurs classiques pour expliquer les états liés aux coeurs de vortex. D'autre part, les mesures STS ont montré que la taille des coeurs de vortex est extrêmement petite, de l'ordre des constantes réticulaires. On peut alors s'attendre à ce que leur nature électronique soit dominée par des effets quantiques. L'absence des états de quasiparticules dans ces coeurs reste une question ouverte. En raison de la signature spectroscopique très inhabituelle des coeurs de vortex dans BSCCO, il fallait démontrer de manière indiscutable que les structures observées dans les images STS sont bien des lignes de flux. Ceci fut fait en visualisant la même région à différents champs magnétiques. Une structure topographique indépendante du champ nous a permis de retrouver avec précision le même endroit de la surface, alors que les petites structures attribuées aux vortex variaient en nombre et en position avec le champ, confirmant leur interprétation en tant que vortex.

Les spectres mesurés au coeur d'un vortex sont très différents de ceux mesurés en dehors d'une ligne de flux ou dans l'état Meissner. Pour mémoire, rappelons ici quelques-unes de ces différences. Le pic de conductance à tension échantillon négative disparaît lorsqu'on s'approche du coeur. Le pic de conductance à tension positive ne disparaît pas, mais il s'affaiblit un peu en se décalant vers une énergie légèrement plus élevée. Nous observons aussi une légère augmentation de la conductance au niveau Fermi lorsqu'on s'approche du centre du vortex. Cette augmentation pourrait être liée aux prédictions des théories semi-classiques, sauf que la théorie prédit une augmentation beaucoup plus importante que ce que nous observons.

b) Microscopie et spectroscopie tunnel sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

L'étude de la dépendance en température du gap supraconducteur sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) a débuté cette année. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au cas d'un cristal dopé de manière optimale ($T_c=92\text{K}$). Il apparaît clairement de nos mesures que l'amplitude du gap Δ est constante à toutes les températures, de 4.2K jusqu'à T_c . L'amplitude des pics de conductance à $\pm 20\text{ meV}$ se réduit progressivement, pour devenir nulle proche de T_c . Contrairement au cas du BSCCO, nous n'observons donc aucune signature évidente d'un pseudogap dans l'YBCO dopé optimalement. Le cas de la dépendance en température du gap sur YBCO à différents dopages fera l'objet d'études prochaines.

c) Microscope à effet tunnel à très basse température

Le système de microscopie à effet tunnel (STM) couplé à un cryostat ^3He sous ultra-haut vide (UHV) est complet et fonctionnel. Ce système original permet de travailler dans une gamme de température s'étendant de 275 mK à 120 K dans un champ magnétique pouvant atteindre 14 Teslas . La température de base de 275 mK est stable pendant environ 30 heures , après quoi il est nécessaire de recondenser l' ^3He (*single-shot* cryostat). La pression minimale dans l'espace UHV est d'environ $5 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$ (système froid). Une plate-forme de manipulation *in situ*, permet l'échange de l'échantillon et de la pointe du STM, le clivage ainsi que le positionnement grossier de l'échantillon par rapport à la pointe selon une direction. Ces interventions s'effectuant à température ambiante, une durée d'environ 10 heures est nécessaire pour refroidir à nouveau le microscope à sa température de base.

Afin de tester le fonctionnement du système, des mesures topographiques et spectroscopiques ont été effectuées. En mode topographique, nous avons obtenu des images à résolution atomique à 275 mK sur du graphite (HOPG, fig.1a), ainsi qu'à 2.67K sur du $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO, fig.1b).

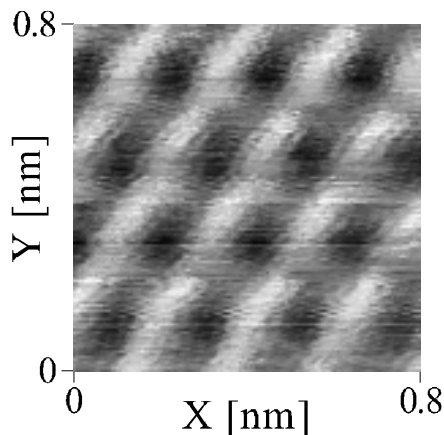


fig.1a : HOPG, clivé à l'air
 $T=275\text{mK}$, $P=5 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$
 $I_t=0.5\text{A}$, $U_{\text{sample}}=0.2\text{V}$, pointe en Ir

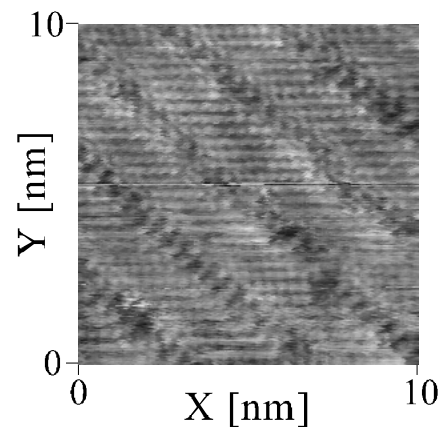


fig.1b : BSCCO, $T_c=77\text{K}$
 $T=2.67\text{K}$, $P=1 \cdot 10^{-9}\text{mbar}$
 $I_t=0.6\text{A}$, $U_{\text{sample}}=0.4\text{V}$, pointe en Ir

En mode spectroscopique, nous avons mesuré des spectres tunnels dans l'état Meissner de cristaux de BSCCO. Nous montrons ici une mesure à 2750mK (fig.2a), ainsi que des

spectres pris le long d'une trace de 100\AA à 2.57K (fig.2b) avec une excellente reproductibilité.

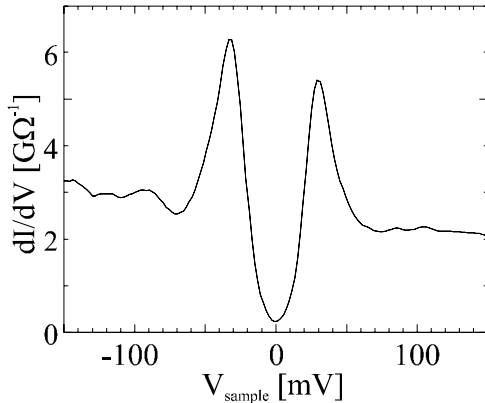


fig.2a : BSCCO, $T_c=77\text{K}$
 $T=275\text{mK}$, $P=4.1\cdot 10^{-9}\text{mbar}$
 $I_t=0.8\text{A}$, $U_{\text{sample}}=0.4\text{V}$, pointe en Ir

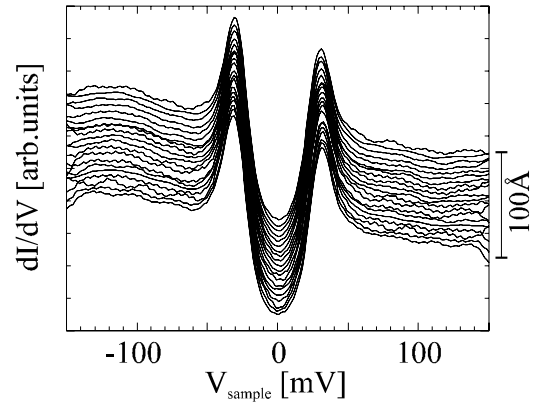


fig.2b : BSCCO, $T_c=81\text{K}$
 $T=2.57\text{K}$, $P=1.8\cdot 10^{-9}\text{mbar}$
 $I_t=0.9\text{A}$, $U_{\text{sample}}=0.35\text{V}$, pointe en Ir

Nous avons également testé les conditions de mesure sous champ magnétique en appliquant un champ de 6 Teslas. Exploitant la différence entre la signature spectrale de l'état supraconducteur et d'un vortex (fig.3a), nous avons pu observer directement les vortex par mesures STS (fig.3b). Ces mesures confirment les résultats obtenus précédemment dans notre groupe avec un système de mesure fonctionnant à ^4He (Ch.Renner *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 3606 (1998)).

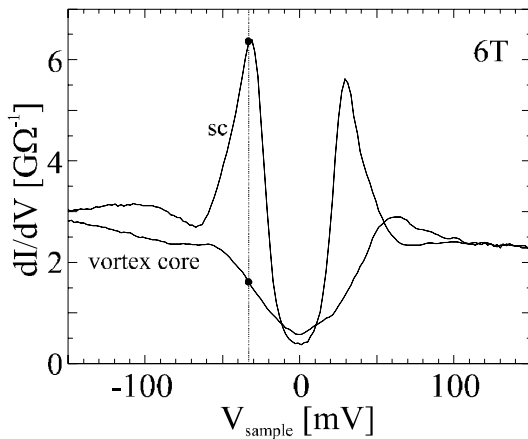


fig.3a : BSCCO, $T_c=77\text{K}$, 6 Teslas, $T=2.65\text{K}$,
 $P=2.3\cdot 10^{-9}\text{mbar}$. Spectre du cœur d'un vortex (*vortex core*) et spectre supraconducteur (*sc*). Le gap supra est de 30mV et le pseudogap de 50mV .

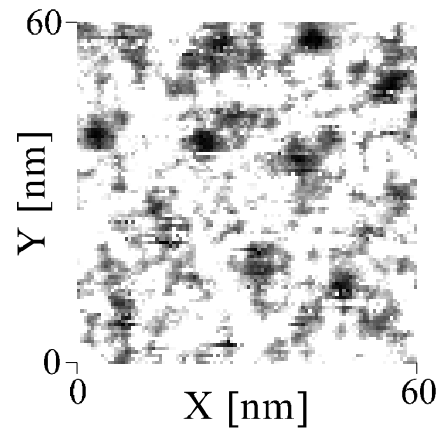


fig.3b : BSCCO, $T_c=77\text{K}$, 6 Teslas, $T=2.65\text{K}$,
 $P=2.3\cdot 10^{-9}\text{mbar}$. Image STS prise en mesurant la conductance tunnel à -32mV (fig.3a, Régions sombres = vortex, régions claires = état supra)

Ces premiers résultats démontrent la grande stabilité du système, que ce soit en topographie ou en spectroscopie. Nous avons montré la capacité de l'instrument de mesurer à basses températures, sous ultra-haut vide et sous champ magnétique. Ces premiers tests ont également donné la possibilité de calibrer le microscope et de réduire les sources de bruit à un niveau acceptable. L'étape suivante constitue l'étude systématique de divers composés supraconducteurs en exploitant les nombreuses et nouvelles possibilités de ce système de mesure.

d) Simulation des spectres tunnels

Nous avons effectué quelques essais de simulation numérique des spectres tunnels mesurés sur les HTS, en allant au-delà du simple modèle BCS pour la densité d'états. Le but est de mieux comprendre la forme détaillée des spectres observés sur $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Pour le moment nous nous concentrons sur les effets de la structure de bande ainsi que sur la dépendance des éléments de la matrice tunnel du vecteur d'onde des électrons. Nous avons aussi appliqué quelques modèles simplifiés pour expliquer la petite baisse de la conductivité à une tension négative correspondant à environ deux fois la valeur du gap. Ce dernier phénomène peut difficilement s'expliquer dans le cadre de la théorie BCS.

2.1.2 Microscopie à effet tunnel à température ambiante

a) Potentiométrie à effet tunnel

Dans ce projet, le premier but recherché a été de maîtriser le dépôt de couches minces conductrices présentant de vastes surfaces planes, et ceci pour deux raisons principales. D'une part parce que la résolution spatiale des techniques de sonde locale est de manière générale fortement dépendante de la qualité des surfaces des échantillons, les meilleures mesures étant réalisées sur des surfaces atomiquement planes. D'autre part, la réalisation de nanostructures au moyen du microscope à effet tunnel est d'autant mieux contrôlée si les surfaces présentent des plateaux étendus très peu rugueux. La situation est particulièrement critique dans le cas de la potentiométrie à effet tunnel. En effet, la présence de structures proéminentes en surface peut induire des sauts dans le contact tunnel, la pointe ne parvenant pas à suivre avec précision les contours topographiques, et conduire à des structures artificiellement discontinues dans la chute de potentiel. Lors d'études préliminaires, nous avons montré que le composé supraconducteur à haut T_c du type $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est particulièrement intéressant. En effet, les paramètres de réseau du composé non-stoechiométrique $\text{Nd}_{1.12}\text{Ba}_{1.88}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont très proches de ceux du substrat SrTiO_3 . De ce fait, les contraintes mécaniques accumulées lorsque la couche s'épaissit sont moins importantes, et la probabilité de nucléation de dislocations (vis ou edge) est fortement réduite. La croissance procède alors selon un mode de type bidimensionnel ou par îlots. Les structures en spirale, observées couramment pour la plupart des composés de la famille « 123 » et responsables d'une rugosité de surface non négligeable, sont dans ce cas absentes. En affinant les conditions de dépôt, nous sommes parvenus à fabriquer des couches minces hautement épitaxiales (rocking curve (005))

FWMH $<0.08^\circ$), avec des T_{c0} de l'ordre de 91K. La rugosité des surfaces observées par STM est de l'ordre de 2-3 nm (pic à pic) sur 1 micron.

La potentiométrie par effet tunnel (STP) est une technique qui permet la mesure directe de la distribution de potentiel à la surface d'un échantillon traversé par un courant. La résolution spatiale de la technique est essentiellement dépendante de deux paramètres : la résistance tunnel R_t de la jonction et le champ électrique appliqué E . La résolution spatiale est augmentée en réduisant R_t , et/ou en augmentant E . Toutefois, les gammes de travail typique pour ces paramètres sont relativement limitées. Les mesures montrent qu'avec les composés du type « 123 », R_t ne peut pas être diminuée en deçà d'environ $1 \times 10^8 \Omega$, sans que l'on assiste à de substantielles dégradations des conditions tunnel, accompagnées d'importantes pertes de résolution. Le champ électrique est lui directement associé au courant qui parcourt l'échantillon. Ce dernier devant être réduit au minimum afin d'éviter d'importantes dissipations thermiques, il s'avère indispensable d'augmenter au maximum la résistance de la bande de courant. Il est donc nécessaire de réduire la section de celle-ci, c'est-à-dire sa largeur et son épaisseur. Dans nos études préliminaires, les bandes gravées mécaniquement atteignaient des largeurs de l'ordre de 100-200 μm . L'utilisation de la photolithographie a permis de franchir un seuil supplémentaire. Après le dépôt de la couche, la structuration est réalisée dans l'air ambiant, par une technique standard de photolithographie UV, et bombardement ionique (Ar, 500 eV). Les dimensions actuelles de ces structures atteignent 10 μm de large, 1 mm de long, pour des épaisseurs de 10 nm environ. Les contacts sont établis dans l'air, et l'échantillon est replacé dans le système d'analyses de surfaces. De façon à nettoyer la surface des contaminations qui résulte des opérations de structuration, on procède à un recuit de l'échantillon dans une atmosphère d'oxygène pur. La pointe du microscope est positionnée avec précision sur la bande de courant à l'aide du microscope électronique à balayage. A l'heure actuelle, les mesures tests ont été réalisées sous ultra haut vide pour des champs électriques de l'ordre de 15000 V/m, et la chute de potentiel détectée avec une résolution spatiale de 30 à 40 nm.

b) Nanolithographie par effet tunnel

Encouragés par les résultats de l'année dernière, nous avons continué nos efforts dans l'étude des processus de nanolithographie par microscope à effet tunnel (STM). Nous avons, en effet, identifié deux type de processus d'érosion sur des monocristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: le premier se passant à basse tension ($V_{\text{échantillon}} < +1.5\text{V}$) et le second à haute tension. Le processus à haute tension nous ayant, en particulier, permis de creuser des tranchées avec une précision du nanomètre, nous nous sommes penchés cette année, sur une étude plus détaillée de celui-ci.

Pour évaluer la dépendance du processus d'érosion sur l'orientation de la tranchée par rapport aux axes cristallographiques, nous avons effectué des gravures dans le plan ab orientées à 0° , 45° et 90° par rapport aux axes cristallins. Nous n'avons jusqu'ici observé aucune différence entre ces différentes orientations, ce qui semble indiquer que l'érosion est indépendante de la direction de gravure.

Nous nous sommes intéressés à l'influence de l'atmosphère environnante sur le processus d'érosion pour deux raisons: D'une part, l'érosion par STM semble inefficace sous vide. D'autre part, la suite de notre projet qui consiste à faire de la spectroscopie tunnel sur des structures gravées par STM, implique la gravure des structures à basse température dans un gaz d'échange (hélium). En effet, la dérive thermique de la pointe par rapport à l'échantillon lors du refroidissement de 300K à 4.2K est telle qu'il est pratiquement impossible de retrouver une structure gravée à température ambiante. Nous avons donc étudié le comportement du taux d'érosion à l'air ambiant, sous hélium et sous oxygène. Afin de quantifier l'érosion, nous définissons un taux d'érosion comme la profondeur de la tranchée obtenue en balayant la pointe STM un nombre déterminé de fois le long d'une même ligne. Nous avons étudié la dépendance de ce taux en fonction de la pression de gaz, du courant et de la tension tunnel.

Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- Sous air ambiant, le taux d'érosion varie exponentiellement avec la tension appliquée pour un courant tunnel donné. En augmentant le courant, la tension à laquelle le processus est amorcé (tension seuil) baisse, tandis que la dépendance sur le courant reste inchangée (même exponentielle). Le seuil passe de 2.0V à environ 1.6V quand le courant est augmenté de 0.3nA à 10nA.
- Sous hélium, nous retrouvons la même dépendance exponentielle du taux d'érosion qu'à l'air ambiant. La seule différence est une tension de seuil plus élevée. Le seuil est de 2.9V pour 0.3nA et de 1.8V pour 10nA (fig.1).
- Nous avons également pu établir la dépendance du taux d'érosion en fonction de la pression du gaz. Nous observons que la pression limite au-dessous de laquelle aucune érosion ne s'amorce dépend de la nature du gaz. Ainsi, il faut une pression minimale de 0.2, 0.7 et 1.6 bar pour obtenir un taux d'érosion non nul à l'air, sous oxygène et sous hélium respectivement.

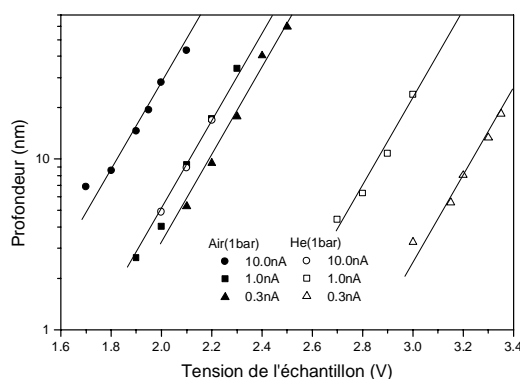


fig. 1 : Dépendance du taux d'érosion vis-à-vis du courant et de la tension. En augmentant le courant, la pente est invariante, mais la tension de seuil baisse. Le seuil de tension est plus élevé dans l'hélium que dans l'air.

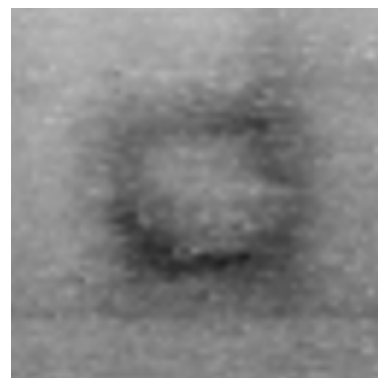


fig.2 : Structure fabriquée à 80K. Les dimensions latérales sont $(15\text{nm})^2$ et la profondeur la tranchée est de 1nm. Elle montre la possibilité d'effectuer la nanolithographie à plus basse température.

Une étape importante dans ce travail est la démonstration d'une nanostructure gravée à basse température. La figure 2 montre une nanostructure gravée dans YBCO à 80 Kelvin. Ses dimensions latérales sont de $15 \times 15 \text{ nm}^2$, pour une profondeur de 1 nm. La prochaine étape consiste à mesurer les spectres tunnels à 4.2 Kelvin à l'intérieur d'une telle structure pour voir les éventuels effets quantiques dans sa densité d'états.

c) Etude nanoscopique de la polarisation de couches épitaxiales de films ferroélectriques

En collaboration avec Prof. J.-M. Triscone

L'idée de ce projet est d'étudier les possibilités de créer et de modifier des domaines ferroélectriques dans des films minces de grande qualité cristalline à l'aide d'une sonde locale. Le matériau ferroélectrique utilisé est le $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, et les films produits ont une croissance épitaxiale bien contrôlée. Dans notre approche, nous utilisons un microscope à effet tunnel (STM) sur des bi-couches de PZT recouvertes d'une fine couche métallique. Nous allons tester les possibilités de créer et de modifier des domaines ferroélectriques avec des pulses de courant, pour ensuite mesurer par spectroscopie tunnel (STS) les propriétés induites dans la couche métallique. Le groupe du Professeur J.-M. Triscone s'intéresse à une étude similaire, mais directement sur le matériau ferroélectrique avec un microscope à force atomique (AFM).

La préparation des échantillons est cruciale dans ce projet. En effet, dans le but d'observer la polarisation du film ferroélectrique par spectroscopie tunnel sur un film mince métallique recouvrant le PZT, il est nécessaire de contrôler de façon optimale l'interface ferroélectrique/métal. Dans cette perspective, la rugosité des surfaces doit donc être aussi faible que possible, cette condition est également essentielle pour la croissance de films métalliques ultra minces sur le PZT. Ainsi, cette année, nous avons développé un nouveau système entièrement dédié à ce projet. Il est maintenant possible d'étudier plus systématiquement et avec plus de flexibilité la croissance de nos échantillons.

La méthode de déposition utilisée est la pulvérisation magnétron cathodique par radiofréquence de cibles stoechiométriques des matériaux utilisés. Notre nouveau système a été développé sur la base de ceux existant déjà dans notre groupe. Il est composé d'une chambre permettant d'utiliser jusqu'à quatre différents canons fixes, alors que le porte-échantillon peut être déplacé par un bras rotatif en-dessous de chaque position. Une double paroi permet un refroidissement par eau de l'enceinte et il est ainsi possible de maintenir une bonne stabilité de la température de l'environnement pour de longues durées de déposition. La température de l'échantillon est quant à elle mesurée par un thermocouple placé directement dans le porte-échantillon et un système d'auto-régulation la maintient parfaitement constante durant la déposition. Nous pouvons également la mesurer pendant le procédé avec un pyromètre directement à travers des fenêtres placées au-dessus de chaque canon. Les gaz utilisés pour la décharge sont introduits par des fluxmètres, et le contrôle de la pression est réalisé par une vanne papillon placée devant la pompe turbomoléculaire, qui est directement commandée par la mesure de la jauge de pression absolue.

La croissance des films est réalisée dans une décharge d'oxygène et d'argon dans une gamme de pression variable autour de 100mtorr. Les températures de croissance sont comprises entre 500°C et 600°C. Nous avons pu obtenir des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ de grande qualité. Des mesures de diffraction par rayons X montrent un effet de taille finie sur les pics des réflexions (001) et (002) du PZT. Ces mesures permettent notamment une bonne calibration du taux de déposition qui vaut 250 Å par heure. D'autre part, des mesures par AFM de rugosité de la surface ont donné des valeurs de 2 Å rms sur des portions de surface allant jusqu'à 5 micromètres carrés.

L'étape suivante consiste à déposer une fine couche métallique sur le PZT. Plusieurs candidats vont être testés, les principales restrictions pour optimiser l'interface sont liées aux conditions de croissance, à la compatibilité des paramètres de maille pour une bonne croissance épitaxiale et au caractère plus ou moins métallique du composé considéré pour les mesures STM/STS. Les matériaux que nous allons déposer ont comme le PZT une structure en perovskite avec des paramètres de maille compatibles. Il s'agit du $\text{Sr}(\text{Ru}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ pseudocubique, dont la résistivité et le paramètre de maille dépendent du rapport entre Ti/Ru. Le $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ ont des surfaces remarquablement plates et homogènes, et constituent par conséquent d'excellents candidats que nous allons tester dans un deuxième temps.

Les mesures STM serviront d'abord à déterminer les propriétés piézo-électriques des bicouches produites. Nous poursuivrons notre projet par l'étude STS de la variation de la densité d'état locale de l'oxyde métallique induite à l'interface par l'effet de champ du ferroélectrique.

2.2 Couches minces et multicouches

Dr M. Decroux, Dr L. Antognazza, Dr E. Koller, Dr S. Arisawa, S. Reymond, P. Reinert

Résumé

Ces études visent la fabrication et l'étude des propriétés physiques de couches minces épitaxiales, hétérostructures et multicouches à base de supraconducteurs à haute température. L'étude de la fabrication concerne la recherche de conditions optimales pour la croissance épitaxiale de couches minces ainsi que la recherche des conditions pour la croissance d'hétérostructures avec des propriétés nouvelles. Les études des propriétés visent à la fois l'exploration des propriétés microscopiques de ces supraconducteurs, essentielle pour la compréhension du mécanisme à l'origine de cette supraconductivité à haute température, et la dynamique des vortex, propriété fondamentale pour l'application de ces matériaux. Pendant l'année 1998, nous avons concentré nos efforts sur 3 sujets. D'abord, nous avons entamé une nouvelle approche à l'étude des multicouches. Le but ici est de fabriquer des structures sans dislocations vis et avec un minimum de rugosité de l'ordre d'une maille. Le but scientifique visé est la fabrication de structures permettant l'étude de la conduction dans la direction c perpendiculaire aux couches individuelles. Afin d'arriver à ce but, il s'est avéré

nécessaire de modifier le système de dépôt, et cette année nous avons donc concentré nos efforts sur cet aspect. Le deuxième sujet d'étude concerne la fabrication de couches minces de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et l'étude de la dynamique de vortex dans ce système. Ici, nous avons pu mettre en évidence un changement de régime entre les bas champs magnétiques (< 200 mT) et les hauts champs magnétiques. Finalement, nous avons commencé des études du comportement des couches d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à très haut courant dans le but de mieux comprendre le comportement de telles couches dans des applications à haut courant. Les premières mesures ont mis en évidence la transition d'un état faiblement résistive à un état hautement résistif quand le courant dépasse un seuil critique. L'origine de cette transition reste à éclaircir.

2.2.1 *Multicouches ultra-plates et transport axe-c*

Le but de cette étude est de réaliser des couches et multicouches extrêmement plates comme base pour des études de transport électrique dans la direction c perpendiculaire aux couches. Une application de cette approche sera la fabrication de jonctions tunnel supraconducteur haut- T_c - isolant - supraconducteur haut- T_c (SIS) avec une barrière isolante de l'ordre de $20\text{-}30\text{\AA}$. Une rugosité trop grande produirait donc des courts-circuits indésirables à travers la barrière.

Des études préliminaires ont montré que dans le système 123, le composé au Néodyme hors stoechiométrique ($\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$, $x \sim 0.13$) croît sur SrTiO_3 sans dislocations vis et de façon extrêmement plate. C'est pourquoi nous avons décidé de travailler pour ce projet avec ce composé.

Pendant le développement et en attendant la fabrication d'un nouveau système de dépôt mieux adapté à ce projet (voir ci-dessous), nous avons commencé en parallèle à chercher les conditions de croissance de ce matériaux. Naturellement, outre la caractérisation standard de nos films par rayons-x, il est d'une importance capitale de visualiser *systématiquement* la topographie. En effet la rugosité de la surface des films est le point clé pour la réussite de ce projet de jonctions SIS. Nous avons donc fait l'acquisition d'un petit STM à l'air aussi simple que facile à utiliser. Les premiers essais ont montré assez rapidement la possibilité de visualiser la surface en terrasse d'un film $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les mesures de topographie par STM seront donc dorénavant effectuées systématiquement après chaque dépôt. Les informations obtenues sur la surface et sur la structure (rayons-x) ainsi que la détermination de la température critique nous permettront de bien contrôler les conditions de dépôt et donc de mener à bien ce projet de jonction.

Nouveaux équipements

Nous sommes actuellement en train de développer un nouveau système de dépôt pour des couches minces. Ce nouveau système est conçu pour la fabrication de films ultra minces et la réalisation de jonctions supraconducteur haut- T_c - isolant - supraconducteur haut- T_c (SIS). Sa conception, même si elle est de haut niveau technique, reste extrêmement simple et souple, permettant d'envisager d'autres utilisations dans le futur. Bien que la méthode de dépôt reste la même, soit la pulvérisation cathodique à magnétron, des idées récentes (pour certaines d'ailleurs déjà testées sous forme de kit sur les systèmes existants), vont être mises en oeuvre.

D'abord nous allons adjoindre à l'enceinte principale un petit sas qui nous permettra de changer d'échantillon sous atmosphère contrôlée. Cela nous évitera d'un côté de contaminer la surface sensible de certaines cibles et de l'autre de gagner du temps lors du pompage préliminaire pour atteindre le haut vide.

Ensuite le chauffage des échantillons sera radiatif grâce à deux lampes de forte puissance. Ce chauffage étant très directionnel, il nous permet de n'avoir qu'une petite zone chaude dans le système, soit le substrat plus son support. Ce dernier doit être, bien entendu, le plus petit possible et parfaitement isolé thermiquement. La réduction des surfaces à hautes températures qui dégagent fortement sont naturellement un plus pour éviter d'éventuelles contaminations.

Le système pivotant sur lequel est fixé non seulement le support de l'échantillon mais aussi le chauffage, les connections électriques ainsi que les tuyaux de refroidissement à circulation d'eau seront d'un seul tenant grâce à l'utilisation d'un passage avec table rotative extérieure. Un système non seulement plus esthétique mais surtout nettement moins complexe à l'utilisation.

Cette nouvelle enceinte à haut vide sera aussi équipée d'un canon à évaporation d'or avec masque qui permet le dépôt *in situ* (donc avant une éventuelle contamination de la surface) de différentes géométries de contact.

Nous avons aussi prévu de monter dans cette enceinte un système original de refroidissement ultra rapide de l'échantillon grâce à un jet d'azote gazeux très froid directement sur la surface de la couche mince.

Les premiers tests seront effectués très probablement durant l'été 1999. Le système devrait donc être opérationnel à partir du dernier trimestre de l'année 1999.

2.2.2 Propriétés à haut courant de couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Le but de cette recherche est d'étudier le potentiel de couches minces épitaxiales d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ déposées sur un substrat en saphir pour des applications à courant fort par exemple un limiteur de courant supraconducteur. Puisque plusieurs compagnies proposent sur le marché des couches minces épitaxiales de grandes dimensions (jusqu'à 20cmx20cm) nous avons focalisé nos travaux sur l'étude du régime transitoire du limiteur lors de son changement. Le limiteur de courant devrait être capable de supporter une puissance moyenne de $100\text{W}/\text{cm}^2$ pendant 20 à 40 millisecondes, temps nécessaire pour qu'un coupe-circuit mécanique puisse s'ouvrir. Avec de telles puissances, il est clair que la maîtrise du régime transitoire est cruciale, ceci afin d'éviter que la puissance totale appliquée au limiteur ne se retrouve focalisée sur quelques défauts microscopiques. Nous devons également étudier le comportement thermique du limiteur et particulièrement la diffusivité thermique de la chaleur dans le substrat et l'échange thermique de la couche avec le bain d'azote liquide.

Les *wafers* utilisés dans cette étude sont constitués d'une couche de 300 nm de YBCO déposée sur un substrat en saphir avec une couche tampon de CeO_2 . La couche de YBCO est protégée par un film d'Au d'environ 40 nm. Pour la suite nous utiliserons le terme *wafers* pour décrire l'ensemble substrat/YBCO/Au.

Homogénéité du courant critique

Nous avons développé un système pour mesurer la densité de courant critique j_c par une méthode inductive afin de déterminer l'homogénéité de j_c sur les *wafers*. Nous utilisons une méthode qui mesure l'amplitude de la troisième harmonique du signal induit qui est reliée à l'apparition d'une distorsion du signal lorsque l'on atteint j_c . Pour l'instant ce système travaille uniquement à la température de l'azote liquide, mais il est envisageable de le faire fonctionner à des températures différentes moyennant la construction d'un bloc à température variable. Notre système peut balayer une surface de 20cm par 20 cm. La bobine de détection permet une résolution spatiale meilleure que 2mm. La densité de courant critique maximale que l'on peut mesurer est de l'ordre de 6 MA/cm^2 pour un film de 300nm d'épaisseur.

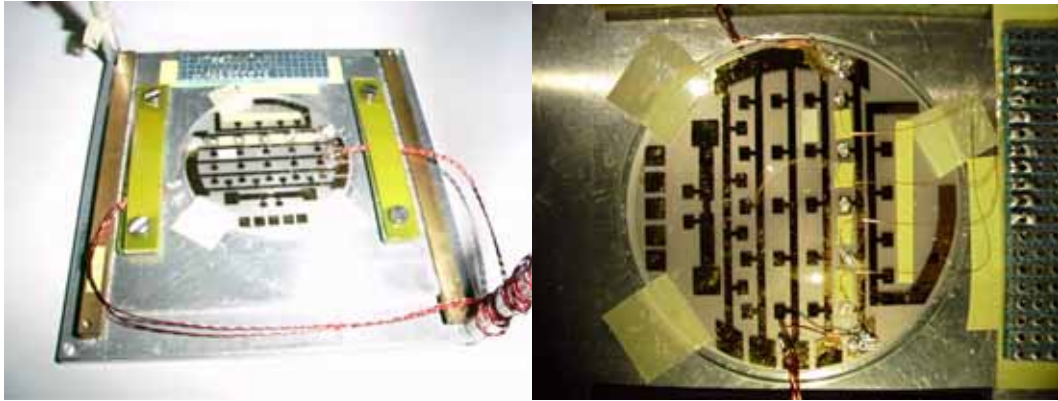
Les mesures effectuées sur des *wafers* de 5 cm montrent que la densité de courant critique est relativement homogène (variations de $\pm 10\%$) avec des valeurs mesurées de $2 \pm 0.2 \text{ MA/cm}^2$. Ces inhomogénéités ne proviennent pas de défauts répartis aléatoirement mais elles sont la conséquence de la position du substrat par rapport à la symétrie du flux d'atomes lors de la déposition de la couche supraconductrice. Ces inhomogénéités seront donc difficilement contrôlables et si cela s'avère nécessaire, il faudra trouver un moyen de les compenser.

Photolithographie

Le processus de photolithographie est un pas important dans la réalisation du limiteur de courant. Les meilleurs résultats pour la structuration de l'YBCO sont généralement obtenus avec une attaque sèche par Ion-Beam. Malheureusement, les tailles des substrats qui devront être structurés dans le futur nécessiteraient des équipements trop onéreux et en conséquence nous nous sommes concentrés sur la voie chimique classique.

Toutes les étapes de structuration sont effectuées dans une salle blanche qui a été mise en opération durant la première phase de ce projet. Actuellement, les masques sont réalisés par une technique classique de photographie puisque les dimensions des structures sont de l'ordre du millimètre.

Les tests de structuration ont montré que la densité de courant critique des pistes obtenues après l'attaque chimique humide est identique à celle mesurée initialement, montrant ainsi qu'un procédé de structuration classique par attaque chimique humide est parfaitement adapté.



Photographie d'un "wafer de saphir avec 6 pistes de YBCO/Au de 1mm de large et une constriction.

Caractéristiques I-V

Dans le but de mieux modéliser le comportement thermique du limiteur de courant, il est nécessaire d'obtenir des caractéristiques tension-courant jusqu'à des champs électriques aussi élevés que possible ceci avec des pistes supraconductrices ayant des courants critiques comparables au courant critique du limiteur de courant (piste d'une largeur de 1mm avec $I_c=6A$). Ce travail s'est déroulé en trois étapes:

i) Mesure des courbes $V(I)$ en courant statique

Avec ce genre d'expérience il est difficile de réaliser des mesures avec des courants nettement au-dessus du courant critique car la dissipation provoque rapidement une transition dans l'état normal. Néanmoins ces mesures nous ont montré que le courant critique s'accordait parfaitement avec la densité de courant critique mesurée par la technique inductive. Des mesures fiables ont pu être réalisées jusqu'à environ 8 A soit 1.3 fois le courant critique. Le champ électrique maximal est de l'ordre du millivolt/cm soit 10^3 fois le critère utilisé pour déterminer I_c ($1\mu V/cm$)

ii) Mesure des courbes I-V en courant pulsé lent

Nous avons développé une expérience de mesure I-V pulsée avec des durées de pulse de 20 msec au minimum en utilisant un matériel standard. Nous avons pu alors mesurer les courbes I-V jusqu'à des courant d'environ 10 A. Le champ électrique maximal est de l'ordre de 10 millivolts/cm. Nous observons un bon recouvrement entre les mesures statiques et pulsées lentes. Néanmoins le champ électrique est encore beaucoup trop faible pour nous renseigner utilement sur le comportement transitoire du limiteur de courant lorsque le champ appliqué sera de l'ordre du volt/cm.

iii) Mesure des courbes I-V en courant pulsé rapide

Pour augmenter le champ électrique supporté par l'état supraconducteur, nous avons développé une expérience de mesure I-V avec des pulses de courant pouvant atteindre 32 A de durées allant de 10 microsecondes jusqu'à quelques millisecondes. Notre système, basé sur la décharge à courant constant d'une capacité, nous permet de limiter la quantité d'énergie déposée par pulse et donc d'éviter des dommages irréversibles aux

pistes supraconductrices. Ce système nous a permis d'étudier le comportement de plusieurs pistes supraconductrices jusqu'à des courants de 18 A soit presque 3 fois le courant critique. A ces courants, le champ électrique maximal approche 1V/cm, soit plus de 10^6 fois le critère pour I_c . Pour des courants supérieurs à 18 A nous observons l'apparition brusque d'un état hautement résistif, proche de la résistivité de l'état normal. L'origine de cet état et la dynamique de son apparition n'est pas claire et si cela s'avère nécessaire nous envisagerons des mesures complémentaires avec un système capable de générer des pulses ultra rapides. Finalement, nous avons réalisé des mesures I-V sur une petite portion de piste de 2mm de long jusqu'à des courants de 30 A avec une durée de 100 microsecondes. Dans ces conditions, la puissance totale fournie à la piste atteignait 350 W pour une surface de 2mm^2 , soit 17kW/cm^2 . Ces expériences ont été répétées un très grand nombre de fois et nous n'avons jamais eu de modification dans la réponse I-V de la piste indiquant une grande capacité à supporter des pics de puissance importants pendant des temps très courts. Notons que dans ce cas, plus de 90% du courant passe dans la couche d'Au ce qui correspond à une densité de courant de 80 MA/cm^2 . Nous considérons ces résultats comme particulièrement positifs.

iv) Recherche de points faibles

Nous avons réalisé une étude systématique en vue de mettre en évidence l'existence de points faibles dans des structures proches de celles qui seront utilisées pour la réalisation du limiteur de courant. A notre grande surprise, aucun point faible microscopique n'a pu être clairement mis en évidence. Entre I_c et $3I_c$, nous observons l'apparition d'une zone dissipatrice macroscopique qui surgit avec un retard qui diminue au fur et à mesure que le courant augmente. Lorsque le courant est supérieur à $3I_c$, cette zone hautement résistive surgit en quelques microsecondes, cette limite étant une borne supérieure puisqu'elle correspond au temps de montée du pulse en courant. L'établissement de cet état très dissipatif ne semble pas être la conséquence d'une extension par diffusion thermique de points faiblement résistifs, puisque les temps de commutation de l'ordre de la microseconde sont nettement trop faibles pour résulter de tels mécanismes. Une étude plus approfondie sur l'origine de cette transition est prévue.

2.2.3 Etude de couches minces de BSCCO

a) Synthèse de couches minces épitaxiales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ par rf magnetron sputtering

La croissance de ce composé sous forme de couches minces n'est pas aisée, comme le démontre le nombre réduit de publications reportant l'obtention de couche minces de BSCCO de bonne qualité, c'est-à-dire monophasée avec un T_c proche de celui des échantillons bulk. Nous pensons que la difficulté principale provient de larges déviations possibles de composition par rapport à la stoechiométrie. La composition de la cible constitue donc le paramètre clé pour obtenir des couches de bonne qualité. Les meilleures couches de Bi-2212 que nous avons obtenues à ce jour, ont été déposées à partir d'une cible hautement non stoechiométrique : $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.8}\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_{2.8}$. La résistance de

ces couches s'annule à la température de 77K, alors qu'avec une cible stoechiométrique, le T_c maximum obtenu est de 57K.

Une autre caractéristique que montre la plupart des échantillons de BSCCO est la présence d'intercroissances des deux autres phases voisines : Bi-2201 et Bi-2223. Néanmoins, des couches de Bi-2212 pur peuvent être obtenues, quelle que soit la composition de la cible, en ajustant les paramètres de déposition, en particulier les pressions de gaz et la puissance du canon.

Nous avons par ailleurs observé que dans le cas des échantillons déposés avec la cible non stoechiométrique indiquée plus tôt, la température de transition pouvait encore être élevée par un recuit à 450°C sous 1 atmosphère d'Oxygène. Le temps optimal semble être de 4 ou 5 heures. Notons qu'aucun effet sur le comportement résistif n'avait été observé après un recuit sur les échantillons issus de cibles stoechiométriques.

b) Dynamique des vortex dans des couches minces de Bi-2212

Le diagramme de phases des vortex dans des couches minces de YBCO/PBCO a été étudié en détail par le groupe au cours des années précédentes (J.-M. Triscone and Ø. Fischer, Rep. Prog. Phys. 60, 1 (1997)). Ce travail s'inscrivait dans une étude plus large visant à comprendre le rôle de la dimensionnalité dans ce diagramme de phase. L'étude dans les multicouches a abouti à un diagramme de phase dans lequel les phases liquides et solides sont séparées par un champ B_{cr} indépendant de la température. Au-dessous de B_{cr} , un comportement bidimensionnel était observé, signature de lignes de flux rigides sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Nous nous sommes donc intéressés ici à la situation dans le composé beaucoup plus anisotropique qu'est le BSCCO.

Des mesures de transport dans le plan ab ont été effectuées en fonction du champ magnétique et de la température sur des couches photolithographiées. Nous nous sommes surtout focalisés sur la phase de liquide de vortex, à des courants suffisamment petits pour nous trouver dans le régime ohmique.

La résistivité en fonction de la température montre une dissipation thermiquement activée sur 6 ordres de grandeur. La dépendance en champ de l'énergie d'activation est une indication importante de la structure et de la dimensionalité du réseau de vortex. Les mesures ont été effectuées entre 10mT et 9T. Le comportement de l'énergie d'activation montre un changement à 200 mT, signe d'une transformation de la structure du réseau.

Afin de déterminer plus précisément la forme de la dépendance en champ de l'énergie d'activation, nous avons effectué des mesures de résistivité en fonction du temps pendant les rampes de courant dans la bobine supraconductrice. Comme le champ est établi à un taux constant, cette mesure nous fournit directement la résistivité, et donc l'énergie d'activation en fonction du champ magnétique.

Par ces mesures, on peut constater effectivement qu'un point d'inflexion apparaît à B_{cr} . Au-dessus de B_{cr} , les données peuvent être fittées par une loi de puissance en $B^{-1/2}$, ce qui est caractéristique d'un régime 3D dominé par des déformations plastiques. Le coefficient de la loi de puissance permet de déduire le facteur d'anisotropie : $\gamma=150$. Ce

résultat doit être comparé avec la situation dans les superréseaux YBCO/(Y_{1-x}Pr_x)BCO, qui sont des composés moins anisotropiques. Un champ de crossover, caractérisé par une déviation d'une loi en log(B) à bas champ à une loi de puissance à haut champ, y avait été observé aux alentours de 1T [P. Fivat et al, Physica C 235-240 (1994) 2599]. Ce champ avait été interprété comme la limite d'un état de vortex « entortillé ». Dans les films de Bi-2212, nous n'avons pas encore d'évidence qu'un tel état ait lieu (comme une dépendance en 1/d de B_{cr}), mais le changement dans la forme de la fonction indique qu'il existe un réarrangement des vortex induit par le champ, et ceci dans le liquide. Il est par ailleurs remarquable que ce champ de crossover est proche de celui trouvé dans les monocristaux par différentes méthodes (SANS, μ SR ou susceptibilité dc) dans la phase solide.

La grandeur de l'énergie d'activation nous fournit une information sur L_c, la longueur de corrélation des vortex le long de l'axe c. Si l'on suppose en effet que l'énergie d'activation est proportionnelle à L_c, nous pouvons estimer cette longueur à environ 15 Å, sachant qu'elle vaut 450 Å dans l'YBCO. Ce qui signifie que, bien que L_c soit beaucoup plus petit que dans l'YBCO, les plans ne sont pas complètement découplés dans le liquide. Ceci est confirmé par le fait que l'énergie d'activation ne présente pas une dépendance en log(B), que l'on s'attend à trouver dans un supraconducteur bidimensionnel.

Afin d'explorer le régime non linéaire, les caractéristiques courant-tension ont été mesurées. Une courbure négative des isothermes logI-logV à basse température, indique la présence d'une phase solide avec un courant critique non nul. La température de transition T_g est généralement définie comme celle de l'isotherme logI-logV de courbure nulle. Nous observons que le champ de transition correspondant B_g montre une dépendance en loi de puissance jusqu'à 9T : B_g(T) = (1 - T/T_C)^{6.1}. Une telle loi de puissance avec un exposant critique 2v est en effet prédite si le système se fige dans un état de verre à basse température.

Mais au lieu de v=3 comme nous l'observons dans le Bi-2212, la valeur prédite et observée dans l'YBCO est v=2. De plus, si l'on extrait l'exposant critique dynamique z, à l'aide de la même théorie de verre de vortex en 3D, on obtient une valeur déraisonnablement grande. Il n'est donc pas clair que l'on puisse, dans les couches minces de Bi-2212 associer T_g à une vraie transition de verre de vortex.

2.3 Propriétés électroniques par annihilation de positrons et diffusion Compton

Dr A.A. Manuel, Dr V. Dharmavaram (jusqu'au 30.9.98), Dr. S. Ishibashi (jusqu'au 31.8.98)

Résumé

Nous disposons de deux instruments pour les mesures positroniques. Le spectromètre de *corrélations angulaires bidimensionnelles de la radiation d'annihilation* (2D-ACAR). Il permet l'étude de la distribution de la quantité de mouvement électronique, modulée par la fonction d'onde positronique. Le spectromètre de *temps de vie des positrons* fournit

des informations sur la densité électronique dans les matériaux et sur les défauts structuraux du réseau cristallin. Nous avons utilisé ces équipements pour étudier les propriétés des lacunes d'oxygène dans le composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. Les mesures de *profils Compton* directionnels sont faites sur la ligne à haute énergie ID-15 de l'ESRF. Nous obtenons des projections unidimensionnelles de la distribution de quantité de mouvement électronique. Nous avons analysé les spectres Compton obtenus sur des cuprates et des métaux organiques, pour étudier leurs structures électroniques respectives.

2.3.1 Cuprates supraconducteurs

L'origine du comportement isolant du $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ est toujours incertaine et d'autant plus intéressante du fait de l'apparition occasionnelle de la supraconductivité dans ce matériau. Comme l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ est nominalelement isostructurel, nous avons poursuivi notre étude des spectres Compton dans ces deux composés. Nous avons observé qu'ils diffèrent de manière significative. Nous nous sommes attachés à comprendre l'origine de cette différence. Nous l'avons attribuée, grâce à des calculs de la structure électronique effectués par B. Barbiellini (Los Angeles), à une forte diminution de la longueur de cohérence électronique dans $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. Nous avons conclu qu'un désordre substitutionnel entre les atomes de Pr et de Ba est à l'origine de cet effet. Cette hypothèse a trouvé un fort support dans les efforts de A. Erb et E. Walker qui ont obtenu dans $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ une supraconductivité à 90K, grâce à une méthode de synthèse qui prévient la substitution des atomes de Ba et Pr.

L'origine du *fishtail* que présentent les courbes de magnétisation de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, est toujours l'objet de nombreuses spéculations. Certains pensent que c'est une propriété intrinsèque de la supraconductivité à haute température. A. Erb et E. Walker ont observé l'absence du *fishtail* dans les cristaux très purs obtenus avec des creusets de BaZrO_3 . Ils ont aussi déterminé les conditions de recuit et d'oxygénation pour faire apparaître l'anomalie dans ces cristaux. Ils ont suggéré que le *fishtail* est la manifestation de l'ancrage des lignes de flux par les agglomérations de lacunes d'oxygène.

Nous avons pu confirmer leur conjecture l'année passée, en analysant le piégeage du positron par les lacunes d'oxygène et les agrégats de lacunes d'oxygène. Cette année, nous avons vérifié la reproductibilité de nos résultats 2D-ACAR et la robustesse de nos conclusions. Nous avons, d'autre part, commencé l'étude de la dépendance en température des spectres 2D-ACAR dans des échantillons avec et sans *fishtail*. Ces mesures ont été interrompues par l'arrêt définitif de l'ordinateur qui pilote le spectromètre. Cet ordinateur (micro-VAX) étant d'un modèle ancien, il faudrait investir beaucoup de temps afin de transférer l'acquisition des données sur un ordinateur récent (PC ou station de travail).

Nous avons tenté de compléter les mesures 2D-ACAR par des mesures de temps de vie. La taille limitée des échantillons monocristallins disponibles ne nous a pas permis d'obtenir des mesures exemptes de contributions parasites qui gênent grandement l'analyse des spectres et la détermination précise des composantes de temps de vie dans les lacunes d'oxygène et dans le bulk.

2.3.2 Conducteurs organiques

Notre activité dans le domaine de l'étude des conducteurs organiques a été double : d'une part la mesure 2D-ACAR dans $(\text{TMTSF})_2\text{ClO}_4$ et, d'autre part, le calcul *ab initio* de la structure électronique de ce composé et de TTF-TCNQ que nous avons précédemment étudié par 2D-ACAR et Compton. De gros efforts ont été consacrés à développer les programmes nécessaires à ces calculs précis par la méthode des pseudopotentiels. Etant donné la complexité de la structure cristalline, ces calculs sont loin d'être triviaux et n'ont été entrepris à ce jour que par un autre groupe. Les résultats de ces calculs ont été comparés avec ceux obtenus par des méthodes plus légères, comme celle de la combinaison linéaire d'orbitales moléculaires, et avec nos mesures de la densité de quantité de mouvement électronique par annihilation de positron et diffusion Compton. Nous avons constaté que l'on peut très précisément reproduire les mesures, ce qui est très encourageant, étant donné la complexité de ces matériaux. Nous avons aussi mis en évidence les effets fins de l'hybridation des orbitales moléculaires par le réseau. Ces travaux ouvrent des perspectives dans l'étude des propriétés électroniques des métaux organiques, une famille de matériaux qui présentent une grande variété de propriétés, parmi lesquelles figure la supraconductivité.

3 Groupe du Professeur R. Flükiger

Thermodynamique, croissance texturée et courants critiques des supraconducteurs à haut T_c

Prof. R. Flükiger, Dr M. Dhallé, Dr A. Erb, Dr J.-Y. Genoud (depuis le 01.10.98), Dr Y.B. Huang (jusqu'au 31.10.98), Dr L. Porcar (depuis le 1.5.98), Dr. G. Triscone (jusqu'au 30.9.98), Dr E. Walker, E. Bellingeri, E. Giannini, F. Marti, A. Polcari (jusqu'au 31.05.98), R. Passerini, M. Schindl, Mme H.L. Suo, G. Witz (depuis le 01.09.98), J.-L. Mas

3.1 Nouveaux équipements

Four de croissance cristalline

Jusqu'à présent nous avons utilisé uniquement la technique de précipitation/décantation pour faire croître des monocristaux d'oxydes supraconducteurs. Avec la disponibilité de creusets en $BaZrO_3$ qui sont inertes par rapport au flux utilisé, la technique de croissance dans laquelle on immerge un germe fixé à une tige dans une solution saturée ("top seeding solution growth") est plus intéressante car la nucléation est mieux contrôlée. Une installation standard pour cette technique de croissance n'est pas commercialement disponible. Par conséquent nous avons entrepris en fin d'année la construction d'un système permettant de faire croître des monocristaux selon cette méthode.

3.2 Cristallogenèse

Dr E. Walker, Dr A. Erb

Travaux en collaboration

Suite aux progrès importants que nous avons réalisés les années précédentes dans le domaine de la croissance cristalline des oxydes supraconducteurs de la famille 123, ceci grâce aux creusets de $BaZrO_3$ que nous avons développés, il y a eu encore en 1998 une demande considérable de ce type de cristaux avec différentes concentrations d'oxygène et différentes substitutions de terres rares. Du fait que jusqu'à très récemment ces creusets en $BaZrO_3$ étaient produits uniquement dans notre groupe, nous avons accepté de collaborer à plusieurs projets sur les sujets suivants:

En Suisse :

- avec le groupe du Prof. Güntherodt de l'Université de Bâle
Etude de monocristaux Y-123 par AFM, STM et SFM; observation de l'ancrage des vortex par les plans de macle dans YBCO ; observation de la distribution des atomes d'oxygène à la surface de l'YBCO.

- avec le groupe du Prof. Brinkmann de l'Université de Zürich
Etude par NMR d'YBCO sousdopé et substitué avec l'isotope oxygène 18 - l'ordre antiferromagnétique; recherche par NMR d'agrégats de lacunes d'oxygène dans l'YBCO dopé de manière optimum.

- avec le groupe du Dr. Rossel, IBM Rüschlikon
Etude de l'aimantation d'un réseau de vortex secoué par rapport aux états d'équilibre.

- avec le groupe du Dr. D'Anna, EPFL Lausanne
Etude magnéto-optique et étude de l'anomalie de l'effet Hall lors de la fusion du réseau de Vortex.

En Europe :

- avec le groupe du Dr. Marcenat, SPSMS/LCP/CEA Grenoble
Etude de la chaleur spécifique de l'YBCO en fonction du champ magnétique jusqu'à 28 Tesla; observation de la fusion du réseau de Vortex

- avec le groupe du Dr. Hackl, Institut Meissner, Munich
Etude du pseudo gap dans l'YBCO par spectroscopie Raman en fonction du niveau de dopage.

- avec le groupe du Prof. Van der Marel de l'Université de Groningen, Hollande
Spectroscopie dans l'infrarouge proche et lointain pour différents niveaux de dopage de l'YBCO.

- avec le groupe du Prof. Gmelin, Max-Plank Inst. Stuttgart
Mesure de la chaleur spécifique à la transition antiferromagnétique du PrBaCuO.

- avec le groupe du Dr. Müller-Vogt, Université de Karlsruhe
Mesure du coefficient de diffusion de l'oxygène dans des cristaux 123 pour différents niveaux d'impureté et d'atomes de terres rares.

- avec le groupe du Dr. Ch. Meingast, INFP Forschungszentrum Karlsruhe
Mesure du coefficient de dilatation linéaire dans des monocristaux de Y-123 et Nd-123.

- avec le groupe du Prof. Forgan, Université de Birmingham
Diffraction des neutrons par le réseau de vortex dans YBCO7 : symétrie et fusion du réseau de vortex.

- avec le groupe du Prof. K. Fossheim, Norwegian University of Science and Technology
Measurements of the shear-modulus of the vortex lattice in YBCO7.0.

Aux Etats-Unis :

- avec le groupe du Prof. Shridhar, Northeastern University Boston
Mesure de l'impédance micro-onde de surface pour différents dopage de l'YBCO.

- avec le groupe du Prof. D. Larbalestier, University of Madison
Etude de l'influence des joints de grains sur le transfert de courant dans des bicristaux, propriétés d'ancrage des composés 123 avec une terre rare légère.

Au Japon :

- avec le groupe du Dr. Aoki, Tsukuba Magnet Labs.
Effet dHvA ; absence de l'effet "fishtail" jusqu'à 30T dans des échantillons complètement oxygénés.

En Nouvelle Zélande :

- avec le groupe du Prof. Tallon, Lower Hutt
Effet du dopage par le Ca dans YBCO.

L'anomalie "Fishtail" dans Y-123

Suite aux travaux des années précédentes, nous avons étudié l'influence de la microstructure sur les propriétés d'ancrage dans les composés 123. Dans le composé Y123 ainsi que dans les composés 123 avec une terre rare plus lourde, il a été trouvé que la précipitation de lacunes d'oxygène est la seule source d'ancrage en l'absence d'impuretés métalliques. Ceci a pu être prouvé non seulement par une étude détaillée de l'évolution dans le temps de l'anomalie « Fishtail » mais aussi par des mesures de temps de vie des positrons (Dr. A. Manuel) et par des mesures NMR (Prof. Brinkmann) dans Y-123 avec différents dopages d'oxygène ainsi que différentes distributions spatiales des lacunes d'oxygène. Les mesures NMR ont prouvé pour la première fois de manière irréfutable, l'existence d'agrégats de lacunes d'oxygène dans Y-123. Leur corrélation avec l'apparition/disparition de l'anomalie « fishtail » devrait clore la discussion sur l'origine physique de cette anomalie dans l'YBCO pure.

L'anomalie "Fishtail" dans RE-123 (RE =Dy, Eu, Nd)

Pour les composés RE-123, les propriétés d'ancrage et l'anomalie "Fishtail" ont été étudiées par rapport à 2 types additionnels de désordre présents dans ces composés.

- 1) une substitution partielle du site du Barium par l'atome de terre rare qui conduit à un désordre du type $Re_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_x$, c'est-à-dire la formation d'une solution solide.
- 2) Un désordre du type $Re_{1-x}Ba_x(Ba_{1-x/2}Re_{x/2})$ par décomposition spinodale lors du refroidissement qui produit une variation spatiale de la composition et par conséquent des plans CuO, ceci particulièrement avec les terres rares légères Nd et Sm.

Par des techniques de préparation appropriées, ces types de désordre peuvent être au moins partiellement supprimés ou amplifiés selon les propriétés d'ancrage désirées. Les composés 123 à terre rare légère requièrent un traitement d'oxydation aux environs de 300°C pour obtenir une température de transition supraconductrice supérieure à 90K (dans le cas du Nd123 on peut obtenir un maximum autour de 96K). Cependant, ce traitement d'oxygène final est un inconvénient majeur pour des applications techniques car le temps d'oxygénation nécessaire est de 2 ordres de grandeur supérieur au temps nécessaire pour Y-123 où l'oxygénation qui donne le T_c maximum se fait aux environs de 500°C. Des mesures *in-situ* du coefficient de diffusion effectuées en collaboration avec l'Université de Karlsruhe ont montré que ce coefficient ne dépend ni de l'atome de

terre rare ni des impuretés métalliques mineures. Par conséquent, pour des composés texturés massifs, sans canaux additionnels pour le transport d'oxygène (fissures), l'utilisation de tels composés, particulièrement les composés 123 à base de Nd et de Sm, pour des applications techniques ne paraît pas favorable en dépit des propriétés supérieures d'ancrage. Une exception est le composé 123 à base d'euporium, dans lequel on trouve les 2 types de désordre mentionnés ci-dessus et pour lequel on obtient un T_c optimum à une température d'oxydation plus élevée.

Comme dans le cas de Y-123, l'anomalie "Fishtail" peut être attribuée aux inhomogénéités microstructurales. Inversement de telles mesures magnétiques peuvent maintenant être utilisées pour étudier la microstructure locale dans des monocristaux des supraconducteurs à haut T_c .

Supraconductivité dans le système $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_x$

Parmi les composés RE-123, $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ est le seul composé qui peut être synthétisé et qui ne montre normalement pas de supraconductivité. Cependant, des rapports récents font état d'échantillons massifs supraconducteurs de PrBaCO . Pour expliquer ceci, il a été suggéré que cette supraconductivité était un artefact dû à une préparation non appropriée de l'échantillon.

Notre étude a été motivée par la comparaison des différents mécanismes de désordre que l'on trouve dans le composé Y-123, par les complications additionnelles qui sont présentes avec les terres rares légères telles que Eu, Sm et Nd, ainsi que par les problèmes plus sévères auxquels on doit faire face dans le cas du $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. En évitant les différentes sources de désordre, ce qui est de plus en plus difficile quand on passe de l'Y au Nd et au Pr, il est cependant possible d'obtenir finalement du $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ à l'état supraconducteur. A partir de la dépendance du dopage en oxygène, il est possible de conclure que le $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ parfait, c'est-à-dire sans les différents types de désordre, est un supraconducteur intrinsèque. Cependant, c'est un composé métastable et les échantillons perdent leur supraconductivité après quelques semaines à la température ambiante.

Croissance de monocristaux de SrZrO_3

Du fait de l'impossibilité de faire croître des monocristaux de BaZrO_3 dans un four à image, à cause de la décomposition en BaO et ZrO_2 , nous avons poursuivi des essais sur SrZrO_3 , composé qui ne semble pas se décomposer. Toutefois, la température de fusion étant extrêmement élevée ($> 2600^\circ\text{C}$), nous n'avons pas obtenu pour l'instant de résultats positifs.

3.3 Etudes thermodynamiques

3.3.1 *Étude de la formation de la phase Bi,Pb(2223) dans des rubans supraconducteurs en gaine d'Argent par diffraction de neutrons à haute température*

E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini

La plus grande difficulté dans l'étude de la formation de la phase $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ dans les rubans supraconducteurs de Bi,Pb(2223) en gaine d'Argent vient de cette dernière elle-même. Les techniques normalement utilisées pour analyser la croissance des grains de la phase supraconductrice ainsi que des phases voisines, notamment la diffraction des rayons X à basse énergie, la microscopie électronique et l'analyse EDX, ne peuvent pas être employées sans enlever au préalable la gaine d'argent et ne peuvent que fournir des résultats concernant les phénomènes qui ont lieu dans une couche superficielle ayant une épaisseur de 1 à 5 μm .

Pour étudier comment la phase se forme à l'intérieur de la gaine d'Ag et au travers de la totalité du filament, il faut soit utiliser des rayons X à haute énergie (20 – 100 keV) soit un faisceau de neutrons, dont la longueur de pénétration est suffisante pour effectuer des mesures de diffraction en transmission.

De plus, dans le but d'étudier la formation de la phase Bi,Pb(2223) ainsi que le rôle joué par les phases voisines, la diffraction des neutrons a l'avantage de fournir une mesure quantitative absolue des phases présentes dans l'échantillon, grâce à son interaction avec les noyaux et donc à un facteur de structure connu et à une diffraction intense même par des phase légères.

Nous avons effectué, pour la première fois, une expérience de diffraction de neutrons *in-situ* sur des rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag, c'est-à-dire pendant le traitement thermique à haute température et sous les mêmes conditions utilisées pour la préparation des rubans à haute valeur de courant critique. Cette expérience a été menée au réacteur ILL à Grenoble, en utilisant le diffractomètre D1A. Un four en vanadium a été employé pour éviter les pics de diffraction dus au four. Un porte-échantillon rotatif, pour réduire les effets d'orientation préférentielle des grains dans l'échantillon, a été réalisé au DMPC pour le diffractomètre D1A. L'analyse des données a été faite à l'aide d'une technique de "*full pattern profile refinement*" en suivant la méthode de Rietveld.

Huit phases différentes ont été reconnues simultanément et leur évolution durant le premier traitement thermique a pu être suivie dans les conditions réelles de préparation des rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag. De plus, différentes vitesses de refroidissement ont été comparées pour étudier l'effet de la vitesse de refroidissement sur le taux de phases secondaires à la fin du traitement.

Plusieurs nouveaux résultats ont été atteints au moyen de cette expérience, ainsi qu'une confirmation de certains résultats obtenus par des techniques *ex-situ*, qui soutiennent un modèle de formation de la phase Bi,Pb(2223) par *nucléation et croissance*:

- a) A la suite de la décomposition du Ca_2PbO_4 , du Pb et du Ca peuvent entrer dans la phase Bi,Pb(2212) en changeant sa stœchiométrie et en l'amenant à la limite de stabilité: la fusion partielle de la phase Bi,Pb(2212), ainsi que son interaction avec

- les autres phases voisines, fournit un liquide intermédiaire qui agit comme source de nucléation pour la phase Bi,Pb(2223).
- b) La quantité totale de matière cristalline dans l'échantillon n'est pas constante, mais varie d'une façon non monotone pendant le traitement thermique. La mesure directe de cette quantité nous a donné une preuve irréfutable d'une fusion partielle et d'une recristallisation au début de la formation de la phase 2223.
 - c) 8 phases ont été détectées à l'intérieur de nos rubans: Bi(2201), Bi(2212), Bi(2223), Ca_2PbO_4 , $\text{Pb}_3(\text{Sr},\text{Bi})_3\text{Ca}_2\text{CuO}_x$, $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, CuO et Ag. Grâce au facteur de structure pour la diffraction par neutrons, très différent par rapport à celui pour rayons X, une évaluation quantitative de la phase $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ a pu être faite pour la première fois: cette phase se révèle être la phase secondaire principale durant la conversion de Bi,Pb(2212) à Bi,Pb(2223).
 - d) Une recristallisation de la phase Bi(2212) a été observée pendant le refroidissement, tandis que le taux de Bi,Pb(2223) reste constant et les taux de Bi(2201) et $(\text{Sr},\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ diminuent. La phase Bi,Pb(2223) se révèle stable pendant le refroidissement et la croissance de la phase Bi,Pb(2212) semble être liée à la décomposition des autres phases secondaires. Seule une mesure absolue du taux des phases présentes aurait pu mettre en évidence ce phénomène.

3.3.2 Développement de la texture dans des rubans Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag par diffraction de rayons X à haute énergie de rayonnement de synchrotron.

E.Giannini, F.Marti, E.Bellingeri en collaboration avec A.Shukla, A.Royer, V.Honkimaki (ESRF Grenoble, France).

La diffraction de rayons X à haute énergie de rayonnement de synchrotron est une technique très efficace pour étudier les phénomènes qui ont lieu dans les rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag car sa grande longueur de pénétration permet de traverser la gaine d'Ag et le filament céramique. Les avantages de cette technique consistent en une intensité du faisceau au compteur beaucoup plus importante (l'absorption par la gaine d'Ag étant beaucoup plus faible) et en la possibilité de focaliser le faisceau jusqu'à une section transverse de quelque $(\mu\text{m})^2$. Cependant, la diffraction de rayons X a le désavantage de ne fournir qu'une mesure absolue car les facteurs de structure des phases présentes ne sont pas tous connus. La diffraction de rayons X à haute énergie et celle de neutrons s'avèrent donc être deux techniques complémentaires : la première est plus efficace pour étudier la texture et les rubans multifilamentaires alors que la seconde permet d'étudier le mécanisme de formation des rubans monofilamentaires ainsi que les phases secondaires.

Une expérience de diffraction de rayons X à haute énergie a été menée au synchrotron ESRF à Grenoble (France), en utilisant un faisceau à 90 keV et un détecteur CCD 2D. Le but de cette expérience était l'étude du développement de la texture le long de l'axe *c* dans les rubans multifilamentaires préparés par notre nouvelle méthode de " *pressage périodique* " en comparaison de celui des rubans préparés par laminage standard. Cette technique permet de mesurer l'orientation préférentielle de 100% des grains du filament céramique au lieu de se cantonner uniquement aux grains situés à l'interface avec l'argent. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par mesures de transport

nous a permis d'étudier les différents développements de la texture à l'intérieur et à la surface du filament au cours des deux méthodes du traitement mécanique.

Cette expérience a aussi montré qu'il n'y a aucune orientation préférentielle des grains dans le plan *ab*.

Interaction des précurseurs de la phase Bi,Pb(2223) avec zirconates

E. Giannini, A. Erb en collaboration avec Y.B. Huang et G. Witz (GAP, Genève)

L'introduction de barrières d'oxydes autour des filaments a permis d'augmenter la résistivité transversale de la gaine et de réduire les pertes AC dans les rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag.

Dans le but de trouver le meilleur composé à utiliser comme barrière et de comprendre l'effet de la barrière sur les propriétés du filament supraconducteur, une étude systématique de l'interaction des précurseurs de la phase Bi,Pb(2223) avec cinq zirconates a été faite à l'aide de plusieurs techniques d'analyse. Les composés choisis comme barrières possibles étaient : BaZrO₃ (commercial et préparé par réaction à l'état solide), SrZrO₃ (commercial ou préparé par "freeze drying"), Sr_{0.5}Ba_{0.5}ZrO₃ ("freeze drying"), CaZrO₃ et PbZrO₃ (commerciaux). Les précurseurs (Bi,Pb(2212), Ca₂PbO₄, CuO) ont tout d'abord été mélangés avec les zirconates (en rapport de poids 4:1) et recuits à la température de formation de la phase sous atmosphère contrôlée (7% O₂ – 93% Ar). La réaction a été étudiée par analyse thermique différentielle (DTA/TG) et les échantillons réagis ont été analysés par XRD et susceptibilité AC. Une analyse des phases secondaires, de la cinétique de formation ainsi que des propriétés supraconductrices a été faite pour chaque zirconate utilisé.

Une deuxième méthode utilisée est une méthode de "Couples de Diffusion" : des couples de diffusion Bi,Pb(2223)-Zirconate (avec ou sans feuille d'Ag au milieu) ont été recuits à la température de formation de la phase Bi,Pb(2223) sous atmosphère contrôlée et ensuite analysés par microscopie électronique SEM et analyse EDX.

Comme troisième route, des rubans multifilamentaires avec les différents zirconates comme barrière ont été préparés par la méthode PIT, pour étudier la stabilité de la barrière, ses propriétés à la suite du traitement mécanique et les propriétés supraconductrices du ruban final.

Le meilleur composé à utiliser comme barrière parmi ceux que nous avons considérés est le SrZrO₃ commercial : son homogénéité, la taille fine des grains, l'absence de réaction avec les précurseurs de la phase Bi,Pb(2223), l'uniformité des barrières autour des filaments, nous ont permis d'atteindre de très bonnes valeurs du courant critique (21kA/cm² à 77 K et 0 T) ainsi que des pertes AC très réduites (décalage de la fréquence correspondante au maximum de perte de 5Hz à 100Hz).

De bons résultats avaient aussi été obtenus avec du SrZrO₃ préparé par "freeze drying" et avec du BaZrO₃ préparées par réaction à l'état solide ainsi que du BaZrO₃ commercial.

Les interactions les plus fortes entre les zirconates et les précurseurs Bi,Pb(2223) ont été trouvées en présence de CaZrO₃ et de PbZrO₃. Ces phases ne sont pas stables pendant la montée en température et réagissent avec les précurseurs de la phase Bi,Pb(2223) pour former beaucoup de phase secondaires (notamment du Ca₂PbO₄, du SrZrO₃, du Ca₂CuO₃); la formation de la phase Bi,Pb(2223) peut être fortement ralentie ou même empêchée dans le cas de mélange des poudres.

3.4 Croissance texturée des supraconducteurs à haut T_c

3.4.1 Préparation de rubans supraconducteurs à base de thallium par dépôt électrochimique

E. Bellingeri

Une méthode alternative pour la préparation de rubans supraconducteurs à base de Thallium a été développée. La méthode consiste en une co-déposition des métaux par électrochimie (électrodéposition) suivie par un recuit à haute température. Ce dernier a pour effet l'oxydation des métaux et la formation de la phase supraconductrice.

L'électrodéposition est un processus de dépôt de couches permettant d'obtenir une couverture et des propriétés uniformes sur des substrats conducteurs à partir d'un bain contenant les ions désirés en solution (p. ex. Tl^{1+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+}).

Dans la plupart des cas, l'une des deux phases qui contribuent à l'interface d'électrodéposition est un électrolyte, c'est-à-dire une phase dans laquelle la charge est transportée par le mouvement des ions. La deuxième phase à la frontière est le substrat dans lequel la charge est transportée par les électrons. Dans l'électrodéposition cathodique, quand le potentiel du substrat (électrode) est déplacé de sa position d'équilibre vers le potentiel négatif, le cation qui est réduit en premier est celui ayant le potentiel redox E^0 le moins négatif (ou le plus positif). Dans une solution contenant les quatre ions Tl^{1+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} et Cu^{2+} , ceux-ci peuvent être tous déposés simultanément sur la surface du substrat pour peu que le potentiel soit suffisamment négatif (inférieur à -2.58 V, le potentiel de réduction du Ca et Ba). De si bas potentiels empêchent l'utilisation de l'eau comme solvant, car la réduction de l'eau à -1.23 V est cinétiquement plus favorable que celle des métaux alcalins : le *dymetil sulfoxide* (DMSO) a été utilisé comme solvant et les nitrates des métaux comme soluté pour fournir les ions.

Les couches peuvent être déposées avec l'application d'un potentiel constant ou pulsé. Le potentiel pulsé améliore la morphologie du dépôt, facteur très important pour les propriétés supraconductrices de la couche.

Le système développé pour l'électrodéposition est constitué d'une cellule avec trois électrodes : *working* -substrat d'argent-, *counter* -platine-, *reference* - $Ag/AgNO_3$ -. La cellule est scellée et l'atmosphère contrôlée pour éviter les contaminations de la solution. Tous les paramètres de la cellule (potentiels, pH, température) sont contrôlés par ordinateur. Ce système particulier d'électrodéposition permet l'utilisation de profils voltage / courant complexes et permet un contrôle précis et reproductible des paramètres de dépôt.

Les constituants du bain sont modifiés empiriquement pour produire la stoechiométrie correcte nécessaire à la formation de la phase supraconductrice.

Les couches déposées par électrochimie sont formées d'un mélange à l'échelle atomique très réactif; les temps et les températures de réaction sont ainsi très réduits par rapport à la méthode usuelle de calcination des poudres.

L'étape suivante est l'oxydation des précurseurs et la synthèse de la phase supraconductrice, cette étape est effectuée dans un four à haute pression gazeuse (50 bar He/1 bar O₂) pour limiter les pertes de thallium.

L'utilisation de substrats texturés d'argent est en projet pour introduire une orientation biaxiale des grains supraconducteurs afin d'améliorer les propriétés de transport du courant supraconducteur en présence d'un champ magnétique. La texture idéale du substrat pour une croissance épitaxiale des phases supraconductrices à base de thallium est de type cubique (100)<001>. Cette texture peut être obtenue par déformation et recristallisation de rubans d'argent pur, ce travail fait l'objet d'un projet de notre groupe dont les résultats sont décrits séparément dans le présent rapport.

3.4.2 Préparation de rubans d'argent texturés

Texture de rubans d'argent par laminage et recristallisation pour croissance épitaxiale de supraconducteur de type Y-123

H.L. Suo, Dr J.-Y. Genoud (dès le 1.10.98), Dr G. Triscone (jusqu'au 31.8.98), Dr E. Walker, en collaboration avec Dr F. Cléton, CIME, EPFL, Lausanne

Si des techniques sophistiquées de dépôt ont permis d'obtenir des rubans supraconducteurs de phase Y-123 aux performances remarquables, une application à grande échelle demande de nouvelles méthodes plus simples et surtout moins onéreuses. Une de ces approches, et c'est celle que nous avons adoptée, est la croissance épitaxiale du supraconducteur sur un substrat texturé. La faisabilité est démontrée pour de courtes longueurs sur des substrats monocristallins comme nous le mentionnons séparément dans le présent rapport. En vue d'un transfert vers les longues longueurs nous avons étudié la texture de rubans d'argent après laminage et recristallisation, l'argent étant connue pour être le substrat idéal pour les rubans d'oxydes supraconducteurs.

Le but de cette étude est d'obtenir une texture stable (100)<001> dite cubique dans des rubans d'Argent. Rappelons que l'argent cristallise dans une structure FCC. (100) indique que les faces de la maille d'argent sont dans le plan du ruban, on parle d'une orientation (100) tandis que <001> dit que les faces (001) sont parallèles à la direction de laminage, on parle de direction <001>. Cette texture est favorable à la croissance épitaxiale de phase Y-123, son intérêt a été démontré dans le cas des supraconducteurs à base de thallium.

Une systématique a été entreprise afin d'étudier l'effet de la taille des grains d'argent sur la texture finale. Des lingots d'argent 99.9% ont été fondus et recristallisés de manière à obtenir des grains de taille variant entre 1 mm et 1 cm. Pour obtenir des tailles de grains plus petite, des poudres 99.99% argent ont été utilisées. Les effets de la température de pré-chauffage avant laminage à froid, d'un laminage à chaud, de l'atmosphère, de la durée et de la température du recuit de recristallisation ont été analysés de manière extensive.

Il a été montré que les conditions idéales pour obtenir une texture cubique $(100)\langle 001 \rangle$ sont un barreau d'argent à grains fins, typiquement de l'ordre de $15 \mu\text{m}$, un préchauffage à 100°C suivi d'une déformation sur laminoir froid de l'ordre de 95% par paliers successifs de 20%. La texture dite de déformation est alors $(110)\langle 001 \rangle$. Le recuit optimal est effectué sous vide primaire à 700°C durant 30 min., le chauffage est rapide avec deux paliers de 10min à 150°C et 250°C , le refroidissement s'effectue, le four étant éteint, en 6 à 8 heures. Le ruban montre alors une orientation majoritairement cubique $(100)\langle 001 \rangle$, les orientations secondaires sont $(100)\langle 011 \rangle$ et $(012)\langle 112 \rangle$, leur pourcentage est faible.

Les techniques de caractérisation utilisées sont principalement la microscopie optique et électronique ainsi que la diffraction des rayons-X. Un outil moderne de détermination de texture particulièrement efficace a été utilisé : la technique dite ODF (Orientation Distribution Function, fonction de répartition de la texture) permet de connaître toutes les orientations et directions présentes dans le ruban. Les mesures sont effectuées dans un diffractomètre à quatre cercles. Un programme calcule les valeurs d'ODF à partir de trois figures de pôle. A chaque valeur ODF est attachée une texture, cette valeur est d'autant plus grande que l'orientation concernée est majoritaire. Grâce à ces mesures nous avons pu mieux comprendre les différentes étapes du mécanisme de formation de la texture $(100)\langle 001 \rangle$.

Nous pouvons voir l'effet du préchauffage comme suit : si la température de préchauffage est basse, la texture de déformation obtenue est celle dite de type Argent $(110)\langle 112 \rangle$, comme prévu après laminage d'un métal à basse énergie des défauts d'empilement (Stacking Fault Energy : SFE) comme l'argent. En augmentant la température de préchauffage, la valeur d'ODF maximum change de $(110)\langle 112 \rangle$ à $(110)\langle 001 \rangle$, la composante de type "Goss". Il est notoire que la texture de type cuivre $(112)\langle 111 \rangle$ augmente également. Ces changements indiquent que le comportement de l'argent préchauffé s'apparente plus à celui d'un métal à haute SFE. Or, il est connu que les métaux à haute SFE forment après déformation une texture de type cuivre et cristallisent en texture cubique, c'est justement la texture que nous voulons obtenir. En augmentant encore la température de préchauffage à 130°C , ou en pratiquant un laminage à chaud, toute texture tend à disparaître indiquant qu'une recristallisation a eu lieu durant la déformation, les grains d'argent ont alors une orientation aléatoire.

Des températures de recristallisation entre 100°C et 900°C ont été testées. Des mesures d'analyse thermo-différentielle ont montré qu'une recristallisation se produisait à 150°C déjà sur les rubans déformés. Pour des températures de recuit jusqu'à 500°C , les valeurs d'ODF sont faibles, la texture cubique est majoritaire mais d'autres textures ont des valeurs d'ODF très proches. A partir de 500°C , la valeur ODF de la texture cubique augmente rapidement pour être maximum à 700°C , elle est alors près de dix fois plus grande que celle des autres textures. A plus haute température, la texture $(100)\langle 001 \rangle$ reste majoritaire mais la valeur d'ODF diminue.

Des mesures de diffraction des électrons secondaires (BSED) ont été effectuées à Lausanne sur nos rubans d'argent texturés. Cette technique utilise un microscope électronique à balayage et permet de faire des analyses ponctuelles de texture. Nous avons effectué des cartes d'orientation de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ pour lesquelles une mesure de diffraction est faite chaque 4mm, un programme analyse les images de diffraction et

indexe les pseudo-lignes de Kikuchi. Nous pouvons ainsi connaître l'orientation de tous les grains d'argent séparément. Ces mesures ont confirmé l'orientation cubique (100)<001> de nos rubans mais ont également montré un pourcentage non négligeable de l'orientation (012)<112>, un maillage a été mis en évidence.

En conclusion, nous sommes parvenus à obtenir des rubans d'argent de texture cubique de grande qualité. Rappelons que les techniques utilisées sont simples et directement applicables à grande échelle. Nous avons mis en évidence qu'un préchauffage tendait à faire croître la SFE du métal et favorisait la texture de recristallisation cubique. Des tests de dépôt de supraconducteurs à base de Thallium vont être effectués sur ces rubans. Nos propres tests de dépôt de phase Y-123 présentés dans ce rapport ainsi que de toutes récentes publications ont montré que deux orientations pouvaient croître par épitaxie sur de l'argent texturé (100)<001>, alors que les textures d'orientation (110) donnaient des rubans texturés de manière univoque. Nous avons donc tenté de produire cette texture (110) en modifiant les conditions de laminage et de recuit. En raison de la faible SFE de l'argent, cette texture est très difficile à obtenir. Les résultats publiés sont contradictoires. Nous sommes parvenus à produire un ruban montrant cette texture (110) mais sans en maîtriser complètement la reproductibilité. La particularité la plus flagrante de ce ruban est la présence de grains de très grande taille, de plusieurs mm de côtés ! Des mesures de EBSD ont montré que ces grands grains étaient correctement orientés (110). Cette constatation nous sert de point de départ pour tenter d'obtenir de manière reproductible une texture (110). Il nous faut parvenir à maîtriser cette croissance exagérée des grains. Ces travaux sont actuellement en cours.

Croissance biaxiale de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sur argent texturé et $SrTiO_3$

Dr G. Triscone (jusqu'au 31.8.98), M. Schindl, Dr E. Walker, Dr J.-Y. Genoud (dès le 1.10.98), en collaboration avec Dr E. Koller

Le but de ce projet de recherche est d'obtenir des rubans supraconducteurs de phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y-123) sur de l'argent afin de profiter des propriétés intrinsèques de cette phase, en particulier de son haut champ magnétique d'irréversibilité. Pour obtenir des courants critiques élevés, il a été établi qu'un alignement biaxial des grains supraconducteurs d'Y-123 était indispensable. Dans une optique d'application à grande échelle, nous avons voulu obtenir une croissance épitaxiale de la phase Y-123 sur des rubans d'argent texturés. Ces derniers peuvent être obtenus par laminage et recristallisation et font l'objet d'un autre projet de recherche de notre groupe. Les résultats sont présentés indépendamment dans le présent rapport.

Durant cette année, nous nous sommes efforcés de démontrer la faisabilité du projet. Il s'agissait de déposer une poudre fine de Y-123 sur nos divers substrats (rubans et monocristaux d'argent, monocristaux de $SrTiO_3$), puis d'effectuer un traitement thermique adéquat afin de favoriser une croissance biaxiale et de bonnes connexions entre les grains. Pour déposer l'Y-123 sur nos substrats, nous avons utilisé l'électrophorèse, qui est une méthode électrochimique ayant l'avantage d'être rapide, peu coûteuse et applicable à grande échelle. Nous avons également effectué quelques dépôts par pulvérisation cathodique pour tester la qualité de nos substrats et observer l'épitaxie de la phase par méthode de couches minces.

Les traitements thermiques, après le dépôt par électrophorèse, se sont faits entre 900°C et 960°C, car il fallait rester en dessous de la température de fusion de l'argent (962°C à l'air). Mais pour assurer de bonnes connexions entre les grains d'Y-123, une fonte partielle est indispensable. Or, à l'air, la température de fusion de la phase Y-123 est de 1012°C, qui est donc plus élevée que celle de l'argent. Pour diminuer cette température en dessous de 962°C, nous avons exploité deux possibilités. La première consiste à effectuer le traitement thermique sous basse pression partielle d'oxygène et la seconde à substituer l'yttrium par de l'erbium ou de l'ytterbium. L'étude du diagramme de phase de ces systèmes a été présentée dans le précédent rapport.

Les premiers substrats que nous avons utilisés étaient des rubans d'argent non texturés, qui nous ont permis d'optimiser les paramètres concernant la formation et la croissance de la phase Y-123. Nous avons constaté dans ce cas que les grains s'orientaient naturellement avec l'axe c perpendiculaire au ruban. Mais ce type de substrat ne permet pas une croissance biaxiale de la phase.

Pour étudier dans un cadre idéal l'effet de la texture de l'argent sur la croissance du supraconducteur, nous avons travaillé sur des monocristaux d'argent que nous avons obtenus par tirage. Ces cristaux ont ensuite été coupés en plaquettes par électroérosion de manière à obtenir des surfaces orientées d'indice (100), (110) et (111). En déposant par pulvérisation cathodique de l'Y-123 sur des monocristaux des trois orientations, nous avons pu déterminer que l'orientation la plus favorable pour obtenir de l'Y-123 texturé est l'orientation (110). En effet, la croissance biaxiale s'est faite selon deux orientations sur les substrats d'argent (100), les axes a et b de la maille de Y-123 pouvant s'orienter soit selon les axes de la maille FCC d'argent, soit selon sa diagonale. Deux orientations formant entre elles un angle de 45° apparaissent ainsi lors nos dépôts. Aucune orientation préférentielle dans le plan a - b n'est observée lors de dépôts sur des substrats d'argent (111). Pour les substrats d'argent (110) par contre, nous avons observé une unique croissance biaxiale, garantissant ainsi que tous les grains ont le même alignement indispensable au passage d'un fort courant supraconducteur.

Nous avons ensuite essayé de déposer par électrophorèse de l'Y-123 sur un monocristal d'argent (110), mais dans ce cas nous n'avons pas observé de croissance biaxiale. Pour déterminer si cet échec pouvait provenir de notre technique de déposition, nous l'avons testée sur des monocristaux de $(\text{Sr,Nb})\text{TiO}_3$ orienté (100). Ces derniers sont connus pour leur haute qualité et sont couramment utilisés dans la production de couches minces de phase Y-123. Dans ce cas, l'électrophorèse nous a permis d'obtenir une croissance biaxiale. Il semble donc que ce soit plutôt la qualité de nos monocristaux qui doit être améliorée. Les premières couches atomiques sont en effet celles qui participent à la croissance épitaxiale, une surface de très bonne qualité est donc indispensable. Un traitement particulier de nos surfaces doit être envisagé comme par exemple un polissage électro-chimique.

Ces résultats montrent qu'il nous faudra obtenir des rubans d'argent texturés (110) de haute qualité pour pouvoir espérer obtenir des rubans supraconducteurs à courants critiques élevés et que dans ce cas, la technique de dépôt par électrophorèse montre des résultats satisfaisants. La reproductibilité de cette technique est toutefois difficile à maîtriser, il nous paraît essentiel de tester d'autres techniques de dépôt afin de maîtriser

la production de rubans de qualité. Les phases supraconductrices du système Re-Ba-Cu-O (Re=Y, Yb, Er, etc.) sont à ce jour les seules phases capables de supporter de hauts champs magnétiques indispensables à bon nombre d'applications, et méritent de ce fait un effort tout particulier.

3.4.3 **Rubans mono-et multifilamentaires à base de Bi(2223)**

Optimisation des traitements thermiques des rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) sous 7% O₂

R. Passerini, Dr Y. Huang, F. Marti, S. Heck, Prof. R. Flükiger

L'optimisation des conditions de traitement des rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) avec gaine d'argent a été étendue à une atmosphère de 7% O₂ (93% Ar). Ce choix pour la pression d'oxygène est basé sur les études du domaine de stabilité de la phase Bi,Pb(2223) sous forme de pastilles, qui rapportent une valeur optimale pour des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 7%. Dans une gaine d'argent le domaine de stabilité de la phase Bi,Pb(2223) correspond à une plage de température de quelques degrés pour les traitements thermiques effectués à l'air. Une atmosphère plus pauvre en oxygène permet d'élargir ce domaine et ainsi de faciliter le traitement de grandes longueurs et d'améliorer la reproductibilité de courants critiques élevés. De plus la cinétique de réaction est plus élevée, permettant ainsi de diminuer la durée totale du traitement thermomécanique.

Nous avons étudié différentes stoechiométries pour la poudre initiale, correspondant à différentes cinétiques de réaction. Des rubans multifilamentaires (37 filaments) ont été préparés par la méthode PIT (Powder In Tube) avec les différentes poudres. Ces rubans ont été traités sous atmosphère contrôlée pour une durée totale d'environ 100 heures. Les paramètres optimisés sont les suivants : température de recuit (812°C à 828°C), durée du premier recuit, force du laminage intermédiaire, durée du deuxième recuit.

Deux paramètres n'ont montré qu'une très faible influence sur le courant critique, il s'agit de la durée du premier recuit et de la force du laminage intermédiaire. L'étude des autres paramètres nous a permis de mettre en évidence la composition initiale Bi_{1.72}Pb_{0.34}Sr_{1.83}Ca_{1.97}Cu_{3.13}O_x, dont le domaine de températures optimales est le plus large, DT = 8°, et le courant critique le plus élevé. Les observations de la microstructure au SEM montrent que les traitements sous 7% O₂ limitent la croissance des phases secondaires, ainsi que le nombre d'excroissances - liens supraconducteurs indésirables - entre les filaments.

Une nouvelle méthode pour augmenter les propriétés de transport des grandes longueurs de rubans multifilamentaires de Bi(2223) : le pressage périodique

F. Marti, Dr Y. Huang, Dr E. Walker, en collaboration avec Dr G. Grasso (INFM, Italie)

Produire des fils ou des rubans supraconducteurs à haute température, avec des propriétés de transport d'une haute qualité, est un réel défi. Heureusement, d'énormes progrès ont été faits ces dernières années, et notre groupe à l'Université de Genève se situe dans le peloton de tête, premièrement par ses valeurs de courants de transport publiées, mais aussi par des idées novatrices comme les rubans à faibles pertes AC et la déformation avec un laminoir à deux axes. De nombreuses études ont montré les avantages du pressage sur le laminage lors de l'étape de densification. Une des raisons qui est souvent citée est la suivante : en raison de la direction des forces de friction entre les outils de déformation et la surface du ruban, nous avons créé des plans de glissement qui se forment perpendiculairement (à la direction du ruban) dans le cas du laminage, et longitudinalement dans le cas du pressage. On le voit, une série de fractures perpendiculaires au chemin du courant dans l'oxyde n'est certainement pas le gage d'obtenir des hautes valeurs de densités de courant critique. Cependant, cette méthode de déformation restait relativement anecdotique car réservée à de très courts échantillons. Comment, en effet, presser plusieurs centaines de mètres de ruban ? Nous avons donc cherché différentes méthodes et, après quelques tests préliminaires, nous avons construit un prototype en collaboration avec une entreprise suisse.

Ce prototype se compose donc d'une unité hydraulique capable de presser jusqu'à 40 t, d'un système de marteaux avec une forme très spéciale, et d'un module de translation automatique du ruban avec des senseurs. La vitesse moyenne de déplacement du ruban est d'environ 1 m/min ce qui est réellement comparable au laminage. Nous avons appelé cette technique le *pressage périodique*, car le ruban est pressé puis déplacé d'une certaine longueur à définir, puis pressé à nouveau et ainsi de suite. Le point fort de cette machine est la forme des outils de déformation. Pour garantir une parfaite homogénéité du matériau, nous avons utilisé un profil très spécial (une variation graduelle de la hauteur au bout des outils) qui permet d'éviter une forme d'escalier aux bords du pressage (ce qui compromettrait définitivement la connectivité à cet endroit).

Les résultats préliminaires sont pour l'instant à la hauteur de nos espérances. Nous avons augmenté les valeurs de densités de courant critique de près de 40 % passant de 25'000 A/cm² à 35'000 A/cm² (à 77 K) pour le pressage périodique.

Pour comprendre et progresser d'avantage, nous avons analysé quelques caractéristiques physiques, comme l'anisotropie de transport, la diffraction RX, la microstructure sur des échantillons avec différents temps de recuit, et déformés avec plusieurs forces. Des points intéressants ont déjà été mis en évidence, cependant des expériences prévues

cette année ou effectuées à la fin de l'année passée vont prochainement permettre de faire clairement la lumière et la distinction entre les différentes méthodes de déformation.

Une nouvelle configuration de filaments dans les rubans multifilamentaires de Bi(2223) afin d'améliorer efficacement les performances de transport dans un aimant

F. Marti, en collaboration avec Dr G. Grasso (INFM, Italie)

La très large anisotropie de l'oxyde supraconducteur Bi(2223) favorise la formation d'une phase très texturée à l'intérieur de la gaine d'argent. Cependant dans le même temps, elle est le plus grand obstacle à la fabrication d'applications à des températures proches de 77 K. En effet cette anisotropie affecte tout particulièrement les propriétés de transport, ainsi, en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué (ou simplement du champ propre), on peut réduire d'un ordre de grandeur les valeurs de courant critique. Par exemple dans le cas de la fabrication d'une bobine supraconductrice, l'effet est proprement dévastateur aux bords du solénoïde où la composante radiale du champ devient particulièrement élevée (de l'ordre de 30 % du champ généré au centre). Comment résoudre ce problème ? Comme, pour le moment, les techniques de substitution ne s'avèrent pas assez efficaces pour réduire l'anisotropie, nous avons pensé à produire des rubans multifilamentaires où les filaments sont inclinés. Après différentes simulations informatiques, nous avons trouvé qu'un angle de 45° pour l'inclinaison des filaments dans les derniers pancakes aux bords de la bobine permettrait d'éviter beaucoup de problèmes lors du fonctionnement de l'aimant.

Nous ne sommes pour le moment que dans la période d'essai, mais avons déjà déplacé avec succès le maximum du courant critique à un angle d'environ 37° (changement du comportement de l'anisotropie du courant critique en fonction du champ magnétique appliqué). Un meilleur contrôle des différentes étapes de déformation permettra sans aucun doute, dans un avenir très proche, d'obtenir l'angle recherché : 45°.

Augmentation du facteur de remplissage des rubans multifilamentaires de Bi(2223) afin de fabriquer des échantillons pour la fabrication d'un prototype d'amenée de courant

F. Marti, Dr Y.B. Huang, G. Witz avec Dr G. Grasso (INFM, Italie)

Les récents progrès dans la fabrication des rubans multifilamentaires nous permettent d'envisager très sérieusement la production d'applications spécifiques. Cependant pour être encore plus compétitifs sur le marché très tendu de l'industrie de puissance, il est nécessaire de réduire fortement les coûts de production. Un des moyens possibles, est par exemple d'augmenter la valeur de densité de courant critique d'ingénieur (le courant critique divisé par la surface totale du ruban, et non plus juste la section de l'oxyde). Ainsi cela consiste finalement à augmenter le rapport oxyde-argent dans le ruban. Cependant ceci n'est pas aussi simple car une certaine quantité d'argent est nécessaire pour la robustesse mécanique; d'autre part il est connu que la texturation et la réaction

de la phase Bi(2223) sont fortement dépendantes de la proximité de l'argent. La littérature nous montre par exemple que les meilleures valeurs de densité de courant critique sont obtenues pour des rapports d'environ 20%.

Cependant, un des passages possibles pour atteindre des taux plus importants de supraconducteur passe par un meilleur contrôle de la déformation. En alliant deux techniques de déformations utilisées dans notre laboratoire (laminoir à deux axes et pressage périodique) nous avons joué avec des taux allant de 20 à 51 %. La meilleure valeur obtenue est une densité de courant critique « overall » (ou « engineering ») de $8'000 \text{ A/cm}^2$ (à 77 K) pour un taux de 35%. Différentes épaisseurs pour les filaments ont aussi été utilisées, nous avons obtenu un maximum pour des rubans d'épaisseur de 200 mm (avec des taux de 35 %). D'autres tests sont prévus pour les prochains mois, et de notables améliorations sont attendues.

3.5 Mesures à basse température

3.5.1 Préparation de rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) avec des barrières d'oxydes isolantes autour des filaments

Dr Y.B. Huang, G. Witz, Dr M. Dhallé, R. Passerini, F. Marti, E. Giannini, en collaboration avec K. Kwasnitza (PSI, Villigen)

Les pertes AC des rubans multifilamentaires de Bi(2223) limitent actuellement leurs possibilités d'applications en courant alternatif. Il est possible de diminuer ces pertes en fabriquant des rubans multifilamentaires torsadés et en augmentant la résistivité de la gaine d'argent. Divers métaux et alliages ont été testés dans le but de remplacer la gaine d'argent. La possibilité de réaction entre la gaine et la céramique limite le nombre de matériaux utilisables comme gaine. Actuellement seul des ajouts d'Au, Mg, Ti dans l'Ag ne diminuent pas trop les propriétés supraconductrices des rubans, mais elles ne permettent qu'un accroissement d'un facteur 2-4 de la résistivité effective de la gaine. Récemment une nouvelle technique pour augmenter la résistivité de la matrice a été mise au point dans notre groupe, consistant à introduire une barrière d'oxide entre les filaments. Plusieurs matériaux ont été testés, et les meilleurs résultats ont été obtenus avec le BaZrO_3 ($J_c \cong 15 \text{ kA/cm}^2$) qui nous a permis d'augmenter la résistivité transversale des rubans d'un facteur 10 par rapport aux rubans sans barrière.

Nous obtenions néanmoins toujours des courants critiques inférieurs d'environ 25% par rapport à des rubans sans barrières préparés de la même manière. Nous avons dû utiliser un traitement thermique modifié pour stabiliser la barrière, et de gros grains de BaZrO_3 ($>1\mu\text{m}$) subsistaient dans la barrière. Nous avons donc recherché d'autres matériaux commerciaux pouvant être utilisés comme barrière. Nous avons testé le SrZrO_3 , le $(\text{Ca}_{1/2}\text{Sr}_{1/2})\text{ZrO}_3$, et le SrMnO_4 . Le SrZrO_3 s'est montré inerte par rapport au Bi,Pb(2223), et il est disponible sous la forme d'une poudre commerciale très fine, ce qui limite les problèmes de "saucissonage". L'introduction du SrZrO_3 nous permet d'utiliser un traitement thermique standard, et nous avons obtenu un $J_c \cong 20 \text{ kA/cm}^2$. Les autres matériaux testés ne nous ont pas permis d'avoir des résultats satisfaisants, ils réagissent avec le Bi(2223) et les J_c sont faibles $<10 \text{ kA/cm}^2$.

Nous avons aussi commencé à développer des rubans torsadés avec barrière. Nous avons montré que ces rubans peuvent être torsadés jusqu'à une longueur de torsadage de 11 mm sans dégrader leurs propriétés supraconductrices, et la valeur de la fréquence des pertes maximales est montée de $f_m=5$ Hz à $f_m=82$ Hz.

Nous avons aussi introduit une nouvelle géométrie des barrières. A l'origine nous avons une barrière entourant chaque filament (méthode 2 tubes), ce qui fait que le courant de couplage qui circule entre les filaments a toujours deux barrières à franchir. Cette méthode a l'avantage de permettre une déformation plus aisée des rubans. La nouvelle géométrie consiste en une barrière disposée en nid d'abeille (méthode 1 tube), le courant doit donc passer plus de barrières pour transiter d'une face du ruban à l'autre. Cette méthode pose plus de problème pour la déformation et nous avons obtenu des $J_c \cong 15$ kA/cm², mais la fréquence des pertes maximales est montée jusqu'à 116 Hz, ce qui constitue un nouveau record.

3.5.2 *Etude de couples de diffusion Bi,Pb(2223)-MO_x*

Dr Y.B. Huang, G. Witz, E. Giannini

Dans le but de découvrir de nouveaux matériaux pouvant être utilisés comme barrière dans les rubans de Bi, Pb(2223), nous avons étudié des couples de diffusion Bi,Pb(2223)-MO_x, où MO_x représente un oxyde métallique. Nous avons testé de nombreux matériaux : BaZrO₃, SrZrO₃, CaZrO₃, PbZrO₃, (Ca_{1/2},Sr_{1/2})ZrO₃, PbMnO₄, CaMnO₄, SrMnO₄, (Ca_{1/2},Sr_{1/2})MnO₄, SrO, SrF₂, SrSO₄, SrTiO₃, PbWO₄, et CaWO₄ suivant deux méthodes : les couples de diffusion, et le mélange de Bi,Pb(2223) avec 20 % en poids de l'oxyde à étudier.

Les oxydes contenant du Pb ou du Ca réagissent en présence de Bi,Pb(2223), ils ont toujours formé un oxyde contenant du Sr et décomposé le Bi,Pb(2223). Pour cette raison nous nous sommes concentrés sur l'étude d'oxydes contenant du Sr. De tous, seuls le BaZrO₃ (qui était déjà connu), le SrZrO₃, et le SrMnO₄ nous sont apparus suffisamment intéressants pour être testés directement comme barrière dans les rubans. Les deux zirconates nous ont permis d'obtenir des J_c d'environ 15 et 20 kA/cm² respectivement, alors qu'avec le SrMnO₄, J_c n'a pas dépassé les 5 kA/cm².

3.5.3 *L'effet de la géométrie de rubans de Bi,Pb(2223) sur les pertes dues à un courant alternatif.*

Dr M. Dhallé, A. Polcari, F. Marti, G. Witz et Dr Y.B. Huang

Plusieurs facteurs influencent les pertes en courant alternatif mais la forme géométrique joue notamment un rôle déterminant. Le comportement et le niveau de pertes, prédits par le modèle analytique de Norris, sont assez différents selon que les échantillons sont très plats ou qu'ils possèdent une symétrie cylindrique ou ellipsoïdale.

Si la géométrie est plutôt rectangulaire, seuls les calculs numériques peuvent prédire les pertes car il n'existe pas, à ce jour, de théorie analytique.

Afin de déterminer expérimentalement l'influence, sur les pertes, du rapport entre la largeur et l'épaisseur des rubans supraconducteurs rectangulaires, nous avons préparé une série d'échantillons multi-filamentaires de Bi,Pb(2223)/Ag avec des filaments arrangés en colonnes. En variant le nombre de colonnes et le nombre de filaments par colonne, nous avons réussi à garder le nombre de filaments et le courant critique constant d'un échantillon à l'autre, tout en variant de manière contrôlée et continue la géométrie des rubans. Les pertes étaient mesurées en fonction de l'amplitude du courant alternatif à $T=77\text{K}$ pour des fréquences comprises entre 30Hz et 960Hz. Comme prévu dans les rubans avec une gaine d'argent pur, les pertes sont dominées par une forte composante hystérétique, car des courants induits couplent presque entièrement les filaments et l'échantillon se comporte alors comme un supraconducteur massif.

Cette étude a montré que la variation d'un modèle théorique à l'autre (cylindrique/plat) se produit d'une manière graduelle. Ainsi, si on modélise les rubans carrés par des fils ronds et les rubans minces et larges par des échantillons plats, le niveau de pertes, tout comme leur dépendance à l'amplitude, suivent les prédictions théoriques, alors que les géométries intermédiaires montrent une transition continue entre ces deux extrêmes. Ces résultats expérimentaux sont en excellent accord avec des extensions numériques de la théorie récemment publiées.

3.5.4 Pertes en régime alternatif dans des rubans de Bi,Pb(2223) avec des barrières d'oxyde autour des filaments

Dr M. Dhallé, Dr L. Porcar, A. Polcari, F. Marti, R. Passerini, G. Witz et Dr Y.B. Huang en collaboration avec Dr K. Kwasnitza (PSI, Villigen) et Dr M. Leghissa (Siemens AG, Erlangen, Allemagne)

La réduction des pertes en régime alternatif dans les rubans Bi,Pb(2223), due à la suppression des courants de couplage obtenue grâce à l'insertion de barrières isolantes, a connu un progrès assez important en 1998. Nous mentionnons ici les résultats principaux des mesures faites sur ces échantillons, et non les développements liés à la préparation des rubans, ces derniers faisant l'objet d'un paragraphe de ce rapport.

La résistance inter-filamentaire est décrite de manière appropriée par la fréquence pour laquelle les pertes de couplage sont maximales lorsqu'un ruban est soumis à un champ magnétique alternatif d'amplitude modéré ($<10\text{mT}$, pénétration partielle). Cette fréquence est en effet proportionnelle à la résistivité effective de la gaine et inversement proportionnelle au pas de torsadage au carré. Durant cette année, nous avons réussi à augmenter cette fréquence caractéristique de $\sim 60\text{Hz}$ à $\sim 110\text{Hz}$, grâce à un torsadage des filaments supraconducteurs plus poussé, à un meilleur contrôle de l'homogénéité des barrières et à l'introduction d'une nouvelle architecture, alvéolaire et continue, des couches isolantes.

Pour des amplitudes plus élevées, les pertes ne montrent plus un maximum en fréquence car les courants de couplage s'additionnent aux courants supraconducteurs dans les filaments et les rubans ne se comportent plus comme des supraconducteurs multi-filamentaires mais comme des massifs avec des pertes hystérétiques assez importantes (régime de saturation). La réduction du couplage obtenue avec les barrières d'oxyde

pousse ce régime vers des fréquences plus élevées. Dans la dernière génération des rubans aux barrières, ceci a amené une réduction des pertes de 30 % dans un champ magnétique de 22mT, 50Hz appliqué perpendiculairement aux rubans. L'effet est encore plus important si le champ est parallèle au ruban, géométrie particulièrement importante du point de vue des applications. Ainsi, dans un champ parallèle de 0.1T, 50Hz, des pertes de 0.33mW/Am ont été mesurées, ce qui constitue, de loin, le meilleur résultat jamais obtenu dans les rubans de Bi,Pb(2223) et qui est proche de la valeur estimée comme acceptable dans les applications telles que les transformateurs (0.25mW/Am).

3.5.5 Le transfert de courant dans les rubans de Bi,Pb(2223) avec des barrières d'oxyde autour des filaments

Dr L. Porcar, A. Polcari, M. Ivancevic, K. Lanfranconi, G. Witz, Dr M. Dhallé et Dr Y.B. Huang

Dans les rubans classiques, les filaments supraconducteurs sont noyés dans une matrice d'argent, ce qui permet d'améliorer la stabilité dynamique et d'éviter les sauts de flux puisque la chaleur se propage mieux, mais qui a, par contre, le sérieux désavantage de coupler les filaments entre eux lorsque le champ magnétique varie. Afin de diminuer les courants inter-filamentaires, les rubans sont torsadés. Pourtant, à 50Hz dans les rubans classiques, les filaments sont presque entièrement saturés et les pertes sont essentiellement hystérétiques.

Dans les rubans avec des barrières d'oxyde autour des filaments, les courants inter-filamentaires sont réduits et les pertes ac à 50Hz sont largement diminuées. Par contre, le transfert du courant des amenées aux filaments devient plus difficile. Des mesures de longueurs de transfert ont été effectuées, ce qui nous a permis d'estimer la valeur de la résistivité transverse et de la comparer à celle mesurée lors d'une mesure de pertes ac effectuée par aimantation. Cette étude montre notamment que la résistivité de la barrière est 10^6 fois plus grande que celle du cuivre. Cependant, la comparaison de cette même valeur avec des mesures d'aimantation révèle un écart de plusieurs ordres de grandeur qui ne saurait être uniquement attribué à une erreur de mesure. Il semble que les modèles s'attachant à décrire les propriétés des rubans à Bas T_c ne tiennent pas compte de la distribution discrète de l'induction magnétique et du courant au sein du conducteur, ainsi que de la discontinuité de la barrière d'oxyde. Conjointement, nous aimerions mesurer les propriétés de transport (courant critique et résistivité) de ces rubans sous champ magnétique et sous différente température afin de mieux connaître les propriétés de la barrière d'oxyde.

4 Groupe du Professeur J. Sierro

Prof. J. Sierro, Dr D. Jaccard, Dr A. Junod, Dr K. Alami-Yadri (jusqu'au 31.08.98), Dr S. Raymond (depuis le 01.09.98), Dr B. Revaz, Dr M. Roulin, Dr E. Vargoz, Dr H. Wilhelm, R. Cartoni et A. Naula

4.1 Thermodynamique de supraconducteurs à haute température critique, d'oxydes magnétiques et de composés à fermions lourds

4.1.1 Synthèse et traitement de cristaux et de céramiques

Dr A. Mirmelstein (visiteur), Dr A. Podlesnyak (visiteur), Dr B. Revaz

Composés à couches infinies

Dans le cadre de l'« Institutional Partnership » (IP 050162) entre notre groupe, celui du Prof. A. Furrer (ETHZ & PSI), le Laboratory for Radiation Physics and Neutron Spectroscopy, Institute for Metal Physics, Ekaterinburg, Russia et le International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperature, Wroclaw, Pologne, l'optimisation du procédé de fabrication de composés à "couches infinies" $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_2$ s'est poursuivie dans la presse cubique à 100 kbar du département. Des progrès significatifs ont été obtenus dans l'homogénéité de la transition supraconductrice en maintenant la région des enclumes sous atmosphère d'argon pendant la réaction des précurseurs. Si par contre l'on forme la phase sous atmosphère ambiante, l'expérience montre qu'il est impossible de la réduire pour la rendre supraconductrice par des recuits ultérieurs. Le programme continue en Russie avec le passage à une taille d'échantillons supérieure, nécessaire pour des études aux neutrons, dans une presse plus grande, mais moins maniable.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$

Nos cristaux synthétisés dans un four à image ont été utilisés par les groupes suivants au cours de l'année passée :

- Prof. Ø. Fischer (Genève) : microscopie tunnel à balayage, spectres électroniques à basse température et visualisation des vortex ;
- Dr R. Hackl (Garching) : mesures Raman ;
- Dr C. Meingast (Karlsruhe) : mesures de dilatation thermique ;
- Dr J. Halbritter (Karlsruhe) : étude des propriétés chimiques en surface par ARXPS (angle-resolved X-ray photoemission spectroscopy).

4.1.2 Propriétés magnétiques

Dr B. Revaz, Dr M. Roulin, Dr A. Junod, Y.X. Wang (visiteuse)

Modification du magnétomètre à SQUID

Au cours de l'année 1998, nous avons installé un nouveau mécanisme de transport de l'échantillon sur le magnétomètre à SQUID (MPMS5 de Quantum Design) permettant un balayage alternatif. Avec cette option "RSO" il est possible d'effectuer les mesures d'aimantation en utilisant des longueurs de balayage plus courtes d'un ordre de grandeur (1-10 mm), de sorte que l'échantillon est exposé à des variations du champ magnétique plus faibles de deux ordres de grandeur, tout en facilitant l'accumulation de signaux et la réduction du bruit.

$YBa_2Cu_3O_7$ (« Y-123 »)

Nous avons utilisé le magnétomètre modifié pour étudier la fusion du réseau de vortex sur un cristal d' $YBa_2Cu_3O_{7.00}$ complètement oxygéné. Nous nous sommes spécialement intéressés au domaine de champ magnétique dans lequel la transition est du premier ordre en chaleur spécifique ($B > 4,5$ T). La mesure d'aimantation $M(H)$ montre dans ce domaine un saut de l'aimantation à un point $H(T_m)$ proche de celui auquel l'anomalie est mesurée en chaleur spécifique. Cela indique que les deux anomalies sont dues à la même transition. Toutefois, la transition mesurée en aimantation est large (environ 0,5 T). De plus, la variation de l'induction lors de la transition est dix fois plus grande que celle déduite de la mesure de chaleur spécifique. Cette incompatibilité thermodynamique pouvait être précédemment attribuée à la variation de champ magnétique perçue par l'échantillon lors du balayage. Cela n'est plus le cas avec la nouvelle méthode de mesure. Nous étudions maintenant les causes d'un tel comportement, en particulier l'influence des inhomogénéités de la phase liquide sur la transition.

$EuMg_2D_6$ et $EuMgD_4$.

(Collaboration avec Dr H. Kohlman et Prof. K. Yvon, Groupe interdisciplinaire de cristallographie structurale, Université de Genève)

La distance Eu-D dans les composés $EuMg_2D_6$ et $EuMgD_4$ a été déterminée par diffraction de neutrons. Cette distance dépend de l'état de valence de l'euporium, qui peut être 2+ ou 3+. La distance obtenue indique une valence de 2+. Une mesure d'aimantation a été entreprise en vue de confirmer de ce résultat. Si la valence est 2+, le moment magnétique attendu est important, tandis que si la valence est 3+, les électrons peuvent s'organiser par paires de spins opposés avec un moment résultant faible. Pour les deux composés, la susceptibilité présente une température de Curie de 20 K environ, à laquelle les moments de l'euporium s'ordonnent ferromagnétiquement. Un ajustement de type Curie donne un moment de $8\mu_B$ dans les deux cas. Ce résultat confirme que l'état de valence de l'euporium est 2+ dans les deux composés.

LaTiO_x

(Collaboration avec S. Gariglio et Prof. J.M. Triscone, DPMC, Université de Genève)

La phase LaTiO_x est une perovskite dont le diagramme de phase en fonction de la stoechiométrie est très riche. En particulier, une transition métal/isolant est présente près de $x = 3,25$. D'autre part, un domaine ferromagnétique est observé pour $x < 3,1$ et $T < 150\text{K}$. L'intérêt de cette phase en couche mince repose sur le fait que ce diagramme de phase peut être fortement modifié par la présence de contraintes mécaniques dans la couche. Des couches minces (600 \AA , $x \approx 3,0$) ont été déposées sur un substrat de LaAlO₃. Les mesures d'aimantation que nous avons effectuées indiquent que ces couches sont également ferromagnétiques à basse température. De plus, l'étendue de cette phase en température est plus importante que dans les cristaux ($T_c = 200 \text{ K}$). Cela indique que ce composé se comporte comme un cristal avec $x < 3,0$, ce qui est impossible à obtenir dans les matériaux sous forme massive. Ce résultat confirme que des comportements inaccessibles dans les échantillons massifs ont été obtenus sur les couches minces. Une étude systématique est en cours.

CuGe_{1-x}Ga_xO₃

(Collaboration avec Y.X. Wang, USTC Hefei)

CuGeO₃ est le seul matériau inorganique à présenter une transition de spin-Peierls. A champ nul, les chaînes linéaires uniformes antiferromagnétiques de spins $S = 1/2$ (Cu²⁺) courant le long de l'axe c sont dimérisées au-dessous de $T_{SP} \cong 14,25 \text{ K}$, avec pour conséquence un état fondamental singlet de spin nul séparé d'un premier état excité triplet par une bande interdite $\Delta \approx 23 \text{ K}$. La transition de spin-Peierls se manifeste par un point de rebroussement dans la susceptibilité magnétique, suivi d'une décroissance exponentielle lorsque la température tend vers zéro. La substitution de silicium sur le site du germanium peut réduire T_{SP} , de même que la substitution de manganèse ou de zinc sur le site du cuivre. Nous avons procédé à la mesure de l'aimantation pour le cas d'une substitution de 1% de gallium sur le site du germanium dans des champs magnétiques de 0,01, 0,1, 1, 2 et 4 T entre 2 et 300 K. Par rapport à l'échantillon non dopé, la substitution de gallium abaisse la transition de spin-Peierls de presque 2 K. La courbe $\chi(T)$ croît jusqu'à environ 6 K. Un ajustement de la susceptibilité χ indique que l'aimantation peut se diviser en trois composantes: une contribution constante, une contribution paramagnétique de Curie-Weiss, et une contribution exponentielle (due à la bande interdite) de type spin-Peierls. Le terme paramagnétique est à l'origine d'une remontée de la susceptibilité à basse température. La température de Curie correspondante est inférieure à 2,3 K, négative, et augmente lorsque le champ augmente, ce qui peut suggérer une transition de paramagnétique à antiferromagnétique à plus basse température. La température de transition de spin-Peierls et la bande interdite sont toutes deux réduites par l'application d'un champ.

4.1.3 Chaleur spécifique en champ magnétique intense

Dr M. Roulin, Dr B. Revaz, Dr A. Junod

Lois d'échelle dans $YBa_2Cu_3O_x$

Une particularité des supraconducteurs à haute température critique, liée à la faible longueur de cohérence et à la température de travail élevée, est l'importance des fluctuations thermiques au voisinage de la transition supraconductrice. De façon générale, on s'attend à ce que ces fluctuations soient décrites par le modèle critique 3D-XY très près de T_c et dans la limite $B \ll B_{c2}$, tandis le formalisme de Ginzburg-Landau dans l'approximation du plus bas niveau de Landau (3D-LLL) devrait se montrer plus adapté aux champs B plus élevés. Dans les deux cas, la chaleur spécifique des fluctuations, C_{fl} , doit obéir à des lois d'échelle qui permettent d'identifier le type de fluctuations, la dimension effective, et d'estimer la longueur de cohérence. Or cette contribution ne représente que quelques pour-cent de la chaleur spécifique totale. Afin de circonvenir cette difficulté, nous avons étudié les lois d'échelle auxquelles obéit la dérivée de la chaleur spécifique par rapport au champ, en prenant avantage du fait que pour un composé non magnétique, la dérivée de la chaleur spécifique totale est égale à la dérivée de la chaleur spécifique des fluctuations. Les lois d'échelle ont également été étudiées sur la dérivée de la chaleur spécifique par rapport à la température. Dans ce cas, bien qu'il faille tenir compte de la dérivée de la composante régulière, la situation reste cependant plus favorable que si l'on cherche à mettre en évidence les lois d'échelle auxquelles obéit la chaleur spécifique elle-même. Nous obtenons les mêmes conclusions à partir des deux types de dérivées.

Le composé $YBa_2Cu_3O_x$ a été étudié du régime légèrement sous-dopé ($x \cong 6,8$) au régime surdopé ($x \cong 7,0$). Dans le régime sous-dopé, nous observons que le modèle 3D-XY est suivi à condition que le champ soit supérieur à $B_{min}^{XY} \sim 0,75$ T. Cette limite augmente lorsque le système se déplace vers le régime surdopé, et $B_{min}^{XY} \sim 4$ T pour $x = 7,00$. Contrairement à ce que l'on attendrait théoriquement, le modèle critique bas champ 3D-XY reste valide jusqu'à 14 T. Quant au modèle 3D-LLL, il est vérifié si l'on autorise une courbure du champ critique supérieur $B_{c2}(T)$ telle que $B_{c2}(T) \propto |T-T_c|^{4/3}$, ce qui est une dépendance inhabituelle dans un modèle de Ginzburg-Landau. Si nous acceptons toutefois cette modification, on ne peut trancher entre les deux descriptions. Cette ambiguïté résulte de la similarité des exposants qui interviennent alors dans les lois d'échelle des deux modèles.

L'étude des lois d'échelle de l'aimantation, que nous avons poursuivie sur les mêmes cristaux, donne le même résultat: le modèle 3D-XY est vérifié et le modèle 3D-LLL ne devient acceptable que si la courbure de $B_{c2}(T)$ est prise en compte. On peut donc en conclure que les domaines de validité des deux modèles ne sont pas disjoints, mais se recouvrent largement dans la gamme de champ magnétiques allant jusqu'à environ 15 T. Les lois d'échelle universelles, c'est-à-dire permettant de regrouper les quantités thermodynamiques non seulement en fonction de la température et du champ, mais encore de la concentration x , ont également été étudiées dans le cadre du modèle 3D-XY en utilisant les deux techniques de l'aimantation et la dérivée de la chaleur spécifique par rapport au champ. Nous avons montré que la loi d'échelle universelle de $\partial(C_{fl}/T)/\partial B$ est vérifiée au-dessus de $T_c(x)$, en accord avec de récents calculs numériques

par Nguyen et Sudbø. Au-dessus de T_c , les fluctuations critiques dominent l'énergie libre, alors qu'au-dessous de T_c , il faut tenir compte de contribution non singulières dans l'énergie libre provenant des fluctuations de la phase locale du paramètre d'ordre.

La cohérence thermodynamique entre l'aimantation et la chaleur spécifique est maintenue: les rapports $\xi_{||}/\xi_{||}^{\text{ref}}$ obtenus à partir des graphiques d'échelle universels de M_H et de $\partial(C_H/T)/\partial B$ donnent des valeurs similaires. De plus, ces rapports sont semblables à ceux calculés en effectuant des ajustements de la chaleur spécifique de fluctuations critiques en champ nul.

Nous avons observé que l'analyse des lois d'échelle basée sur l'aimantation seulement est insuffisante pour déterminer la validité d'un modèle. Les dérivées de l'énergie libre d'ordre supérieur sont nécessaires pour donner une information plus fine. Le modèle 3D-XY paraît donner une description cohérente, mais les raisons pour lesquelles il reste valable à haut champ restent mal comprises. Des mesures effectuées sur des cristaux de très haute qualité en-dehors du dopage optimal pourraient apporter de nouvelles réponses.

Fusion du réseau de vortex dans $YBa_2Cu_3O_x$

Les vibrations thermiques du réseau de vortex peuvent entraîner sa fusion avant que les vortex ne disparaissent à la transition supraconductrice elle-même. Ce phénomène a été mis en évidence récemment dans certains supraconducteurs à haute température critique, en raison précisément de la température de travail élevée. La nouvelle ligne de transition dans le diagramme de phases B-T qui correspond à cette fusion a pu faire l'objet d'études détaillées dans notre laboratoire, grâce au fait que nous disposons de cristaux de haute pureté (>99.995%, synthétisés par A. Erb), de calorimétrie à haute résolution (0.01%), et de champs magnétiques intenses (16 T).

La ligne de fusion dépend fortement de la qualité de l'échantillon. Les lacunes d'oxygène, les macles, les défauts ponctuels et les impuretés influencent tous la phase solide des vortex et donc l'ordre thermodynamique de la transition de fusion. A part le réseau purement périodique, on distingue deux types de phases solides de vortex. Le "verre de vortex", qui a une résistivité électrique nulle, est dominé par des défauts ponctuels, par exemple lacunes d'oxygène ou défauts provoqués par bombardement électronique, introduisant un désordre à courte portée. En présence de ces défauts ponctuels, les lignes de flux peuvent devenir sinueuses et s'enchevêtrer. Le "verre de Bose", qui a également une résistivité électrique nulle, est dominé par les défauts corrélés, induisant un désordre à longue portée sous forme de lignes ou de plans qui s'étendent à travers une fraction appréciable de l'épaisseur de l'échantillon. En présence de ces défauts corrélés, les lignes de flux restent droites mais tendent à être piégées. Ces deux phases ont des structures vitreuses similaires, mais les propriétés physiques microscopiques sous-jacentes sont différentes.

L'impact des macles sur l'éventuel piégeage des vortex a été beaucoup discuté. Il a été écrit que la transition de fusion n'est pas observable dans des cristaux maclés. Des mesures de résistivité ont montré qu'une à deux macles suffisaient pour faire disparaître cette transition. Ayant à notre disposition des cristaux extrêmement purs (les cristaux de $YBa_2Cu_3O_x$ synthétisé dans des creusets inertes de $BaZrO_3$, en abrégé (BZO)-YBCO_x), nous avons pu étudier séparément l'impact des macles (défauts corrélés) et des lacunes

d'oxygène (défauts ponctuels) sur la transition de fusion, en utilisant notre calorimètre adiabatique. En oxydant totalement un cristal de (BZO)-YBCO₇, les seuls défauts restants sont les macles. A bas champ ($B < B_{\text{low}} = 5 \text{ T}$), un saut dans la chaleur spécifique est observé au-dessous de T_c sur la ligne de fusion. Pour des champs $B > 5 \text{ T}$, des pics dans la chaleur spécifique sont présents sur le prolongement de cette ligne jusqu'à 16 T au moins, en accord avec une transition de fusion du premier ordre. Des mesures effectuées à Grenoble par F. Bouquet et C. Marcenat en prolongement des nôtres montrent que cette transition du premier ordre se maintient jusqu'à 27 T au moins. Ceci confirme la qualité du cristal. La transition de phase à bas champ ($B < 5 \text{ T}$) est cependant du deuxième ordre, ce que nous attribuons au désordre causé par les plans de macles. Cela revient à admettre que les vortex s'arrangent en verre de Bose pour $B < 5 \text{ T}$. L'impact des défauts ponctuels sous forme de lacunes d'oxygène peut être étudié séparément. A cette effet, nous avons utilisé le même cristal (BZO)-YBCO_x pour assurer que la densité de macles reste à peu près constante.

Pour $x = 6,94$, nous avons mis en évidence un point multicritique à un champ $B = B_{\text{cr}}$, reflétant un changement de structure du solide de vortex. Pour $B < B_{\text{cr}}$, la transition de fusion est du premier ordre (c'est-à-dire transition réseau de vortex \rightarrow fluide de vortex); pour $B > B_{\text{cr}}$, elle est du deuxième ordre (c'est-à-dire transition du type vitreux). Pour ce cristal maclé et sous-dopé, la ligne de fusion passe par quatre régimes distincts. Dans le premier, à bas champ $B < (B_{\text{low}} \cong 3-4 \text{ T})$, la transition est du deuxième ordre et le solide est de type verre de Bose. Dans le second, pour des champs $3-4 \text{ T} < B < 9,5 \text{ T}$, les vortex sont ordonnés à longue portée en un réseau et des pics dans la chaleur spécifique sont observés à la fusion, en accord avec une transition du premier ordre. Dans le troisième régime, pour des champs ($B_{\text{cr}} = 9,5 \text{ T} < B < (B_{\text{end}} = 11,5 \text{ T})$), on revient à des sauts dans la chaleur spécifique sur la ligne de fusion, c'est-à-dire une transition du deuxième ordre. Les vortex sont ordonnés aléatoirement, ancrés par des amas de lacunes d'oxygène, et forment un verre de vortex. Enfin dans le quatrième régime, pour des champs $B > (B_{\text{end}} = 11,5 \text{ T})$, il n'y a plus de transition marquée; il s'agit d'une transformation continue du solide en un liquide de vortex. C'est la première fois que le passage d'une transition du premier ordre à une transition du deuxième ordre dû à l'introduction de lacunes d'oxygène est observé sur la même ligne de fusion par calorimétrie. Nous montrons également que la ligne de fusion dépend du taux d'oxygène. Elle se déplace vers des températures plus basses, tandis que le saut d'entropie par vortex et par couche diminue lorsque x diminue.

La fusion du solide vortex a également été étudiée sur un cristal d'YBa₂Cu₃O_x synthétisé par fusion de zone et contenant environ 5% d'impuretés d'YBa₂Cu₂O₅, en abrégé (TSFZM)-YBCO_x. Etant donné sa grande masse ($\approx 0,3 \text{ g}$), des mesures de chaleur spécifique de haute précision ont pu être réalisées. Dans ce cas, nous avons observé uniquement des sauts de chaleur spécifique sur la ligne de fusion. Ces derniers sont attribués à la fusion d'un verre de vortex qui implique une transition du deuxième ordre. Nous avons montré que ces sauts n'existent que dans le régime surdopé; qu'ils ne peuvent être attribués ni aux fluctuations critiques, ni à la limite de la zone d'irréversibilité; qu'il existe un point critique terminant la ligne de fusion, (B^* , T^*), dont la position dépend du taux d'oxygène. D'autre part, nous constatons que la ligne de fusion se déplace à des températures plus basses lorsque x diminue, et que l'anisotropie de la ligne de fusion est égale à celle de $B_{c2}(T)$. Nous avons comparé les anomalies de fusion du cristal (BZO)-YBCO_x et du cristal (TSFZM)-YBCO_x à taux d'oxygène

identique. Lorsque les deux cristaux montrent une transition du deuxième ordre (à bas champ), les sauts sont de même amplitude et ont lieu à la même température. A champ plus élevé, seul le (BZO)-YBCO_x montre une transition du premier ordre. Néanmoins, l'amplitude du saut sous-jacent au pic, qui reflète la différence de chaleur spécifique entre le solide et le liquide de vortex, est la même pour les deux cristaux, c'est-à-dire que le changement de chaleur spécifique à la fusion ne dépend pas de la nature du solide de vortex (réseau ou verre). Par contre, la température de fusion du réseau est légèrement plus élevée que la température de fusion du verre de vortex. Le point critique terminal de la courbe de fusion est situé à un champ beaucoup plus bas pour le cristal (TSFZM)-YBCO_x que pour le cristal (BZO)-YBCO_x. Cet effet peut être attribué à la présence d'impuretés dans les cristaux synthétisés par fusion de zone. La valeur du champ magnétique au point critique terminant la ligne de fusion est un indicateur de la qualité du cristal.

Fusion du réseau de vortex dans DyBa₂Cu₃O_x

La transition de fusion du réseau de vortex, qui est maintenant considérée comme la seule véritable transition de phases dans un supraconducteur de type II dans l'état mixte, n'avait été observée que dans deux composés par des mesures d'aimantation (Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ et YBa₂Cu₃O₇) et dans un seul composé par des mesures calorimétriques (YBa₂Cu₃O₇). Les conditions pour observer cette transition étant maintenant bien comprises grâce aux travaux d'A. Erb sur l'irréversibilité magnétique en fonction de paramètres métallurgiques, il nous a été possible de détecter la ligne de fusion par calorimétrie dans le composé DyBa₂Cu₃O₇.

Le monocristal de haute pureté, fourni par A. Erb, d'une masse de 18 mg, saturé d'oxygène par un traitement thermique sous pression, a été soumis à des mesures dans des champs magnétiques allant jusqu'à 16 T selon les deux directions cristallographiques principales. L'entropie magnétique liée à la dégénérescence de l'ion Dy³⁺ (J = 15/2) est observée quantitativement en champ nul. Elle provoque une variation de la chaleur spécifique avec le champ qui reste importante à 100 K. Bien que le cristal soit maclé, des pics de chaleur spécifique typiques d'une transition du premier ordre sont visibles de 6 à 16 T (B||c) le long d'une ligne de fusion dont la forme analytique $B \propto |T-T_c|^{4/3}$ semble être dictée par l'amplitude des fluctuations critiques. Le saut d'entropie est d'environ 0,5k_B par vortex et par plan de CuO₂. A 5 T et au-dessous, la transition passe au deuxième ordre. L'anisotropie de la longueur de corrélation est identique à celle de YBa₂Cu₃O_x pour le même taux d'oxygène x = 7.00. De façon générale, les propriétés décrivant la fusion du réseau de vortex diffèrent très peu de celles que nous avons mesurées dans YBa₂Cu₃O₇. Ceci montre entre autres que le magnétisme local des ions de Dy³⁺ n'a pas d'influence sur l'arrangement des vortex.

Fusion du réseau de vortex dans EuBa₂Cu₃O₇

En principe, tous les composés supraconducteurs TBa₂Cu₃O₇, où T est une terre rare, devraient également montrer par analogie la transition de fusion du réseau de vortex. En réalité, les terres rares légères tendent à se substituer au baryum, introduisant désordre et irréversibilité magnétique, et modifiant la valence effective du cuivre. Ainsi

l'homogénéité de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est insuffisante (voir rapport 1997), mais $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ s'est révélé être un cas limite où la transition de fusion est encore observable dans un domaine limité de champ magnétique.

Le monocristal de haute pureté fourni par A. Erb, d'une masse de 11 mg, maclé, saturé d'oxygène par un traitement thermique sous pression, a été soumis à des mesures dans des champs magnétiques allant jusqu'à 14 T selon l'axe c. L'ion Eu^{3+} n'est pas magnétique. Les pics de chaleur spécifique typiques d'une transition du premier ordre sont visibles de 4 à 11 T, et se prolongent en-deçà et au-delà de ces limites par des sauts de chaleurs de spécifique indiquant un passage au 2^{ème} ordre. La caractéristique la plus intéressante de ce composé est qu'aussi bien les limites de la zone de transitions de premier ordre que la pente de la ligne de fusion dans le diagramme de phases B-T, et même la valeur réduite de l'entropie mise en jeu à la transition, correspondent à celle d'un échantillon de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sous-dopé, bien que la concentration d'oxygène soit $x = 7$ dans le cristal d' $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ étudié. Ceci confirme que le supraconducteur $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est effectivement sous-dopé par les substitutions d'euprimum sur le site du baryum.

Transition BCS ou condensation de Bose-Einstein?

Les différences qualitatives importantes qui apparaissent dans la forme de la chaleur spécifique à la transition supraconductrice (avec ou sans champ magnétique) quand on compare les divers supraconducteurs à haute température critique ont fait l'objet d'études complémentaires. De façon générale, les supraconducteurs anisotropes mais tridimensionnels tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ montrent une transition asymétrique avec une composante champ moyen (échelon) importante, tandis que les supraconducteurs quasi bidimensionnels tels que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ montrent une transition symétrique dans laquelle la composante champ moyen disparaît. Les exposants critiques sont différents: pour $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ on trouve un accord avec la classe d'universalité 3D-XY ($\nu \approx 2/3$, $\alpha \approx -0$), tandis que pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ les exposants sont inhabituels ($\nu \approx 1$ à 1,5, $\alpha \approx -0,7$ à -1). Rappelons que dans tous les supraconducteurs à haute température critique, la description par un simple modèle BCS est manifestement insuffisante.

Une étude systématique d'un grand nombre d'échantillons a montré que les déviations par rapport à 3D-XY apparaissent déjà dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ en fonction du dopage, ces déviations allant dans le sens BCS pour $x > 6.92$ et dans le sens du $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ pour $x < 6.92$. Une synthèse des résultats de diverses expériences (en particulier la spectroscopie des coeurs de vortex par effet tunnel par C. Renner) et l'avancement de la théorie et des simulations numériques dans la littérature (en particulier le modèle de Hubbard attractif par J.M. Singer, Université de Zürich) nous conduit à interpréter l'accord avec le modèle 3D-XY pour $x = 6.92$ comme une coïncidence valable pour un point isolé dans une région de "crossover" entre deux types de transitions, BCS pour le cas limite du couplage faible et condensation de Bose-Einstein dans le cas limite du couplage fort. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ seraient situés de part et d'autre de ce "crossover", tout en étant relativement proches. Cette interprétation est basée sur les points suivants:

- Le "crossover" est attendu pour un rapport de bande interdite de l'ordre de $2\Delta/k_B T_c \approx 5$. Dans le cas BCS, $2\Delta/k_B T_c = 3.5$, tandis que la spectroscopie tunnel (C. Renner) indique $2\Delta/k_B T_c \approx 8$ à 12 pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.
- Le "crossover" est attendu pour un produit du nombre d'onde de Fermi par la longueur de cohérence de l'ordre de $k_F \xi \approx 1$, au-dessous duquel on ne devrait plus observer d'état localisé dans les coeurs de vortex. La spectroscopie tunnel (C. Renner, I. Maggio-Aprile) montre que pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ il n'y a plus de tel état, contrairement à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$. La diminution de la taille des coeurs de vortex ($\propto \xi$) entre $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ observée par imagerie tunnel est importante, impliquant également une forte diminution du produit $k_F \xi$.
- La chaleur spécifique en champ nul de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ peut être remarquablement bien décrite dans notre céramique la plus homogène par la fonction calculée pour la condensation idéale de Bose-Einstein.
- L'exposant critique ν donné par la chaleur spécifique sous champ magnétique intense d'un cristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ est plus proche de celui attendu pour la condensation de Bose-Einstein ($\nu = 1$) que pour la classe d'universalité 3D-XY ($\nu = 2/3$). Ce changement d'exposant est confirmé dans la forme de la ligne de fusion du réseau de vortex, qui va comme $B \propto |T - T_c|^{2\nu}$.
- De nombreuses mesures dans la littérature indiquent l'existence d'une bande interdite au-dessus de la température critique, ce qui est attendu dans la région $k_F \xi < 1$.
- Dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, la transition supraconductrice sous champ magnétique tend rapidement vers zéro selon les mesures de résistance, tandis que l'anomalie de chaleur spécifique reste bloquée à la température où elle a lieu en champ nul. Cette contradiction apparente peut s'expliquer dans une condensation de Bose-Einstein.
- La stabilité anormale de la symétrie d des paires de Cooper face au désordre peut également s'expliquer à l'approche de la limite où il y a condensation de Bose-Einstein.

Toutes ces raisons conduisent à jeter un regard nouveau sur la phénoménologie de la chaleur spécifique à la transition supraconductrice. Toutefois le rôle de la dimensionnalité réduite des composés à faible longueur de cohérence reste à mieux comprendre et pourrait être en compétition pour expliquer certains des effets observés.

$\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$

(Collaboration avec Y.X. Wang, USTC Hefei)

De nombreux travaux effectués sur les oxydes de manganèse divalents $\text{T}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ ($T = \text{La, Nd, Pr, D} = \text{Ca, Sr, Ba}$) ont mis en lumière l'effet de magnétorésistance "collosale" (CMR). La variation de la température entraîne une transition de paramagnétique à ferromagnétique, accompagnée par une chute brusque de la résistivité, qui est en partie expliquée par la double interaction d'échange entre les ions Mn^{3+} et Mn^{4+} résultant du dopage par l'élément D, ainsi que de l'effet Jahn-Teller et l'effet petit polaron. Pour avoir une image plus claire de l'influence du dopage sur la CMR, nous avons mesuré la chaleur spécifique de polycristaux dopés au potassium dans des champs magnétiques de

0, 0.5, 1, 2, 5 et 10 T. Les deux échantillons $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{MnO}_3$ et $\text{La}_{0.85}\text{K}_{0.15}\text{MnO}_3$ montrent une transition de phase qui se traduit dans la courbe de chaleur spécifique par un pic arrondi aux alentours de 250 K qui s'élargit avec le champ. L'entropie mise en jeu est de $\approx 40\%$ de $R\ln 2$. Cette anomalie s'écrase et se déplace vers les températures plus élevées lorsque le champ magnétique augmente, c'est ce que l'on attend pour une transition de paramagnétique à ferromagnétique. La chaleur spécifique magnétique de cet échantillon est proportionnelle au coefficient en température de la résistivité, $C_{\text{mag}} \propto d\rho/dT$, suivant la relation de Fisher-Langer. Ceci étaye le point de vue que la chute brusque de la résistivité dans $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_3$, qui est au cœur de la CMR, est liée à la transition magnétique et à des effets de diffusion magnétique.

Dans les deux échantillons, une transition étroite du type λ , sensible au champ magnétique, reste à expliquer vers 42,5 K. L'entropie sous ce pic de chaleur spécifique est de $0.12R\ln 2$.

CeRu₂Ge₂

(Collaboration avec Dr H. Wilhelm)

Nous avons achevé l'étude de la phase ordonnée magnétiquement CeRu₂Ge₂ du point de vue thermodynamique. Rappelons qu'un diagramme de phases en champ magnétique et température avait été établi. En champ nul, le système est paramagnétique à $T > 8,5$ K et ferromagnétique à $T < 7,5$ K. Nous avons prédit que la phase intermédiaire était antiferromagnétique sur la base d'arguments thermodynamiques. Ceci a été confirmé depuis par une mesure de diffraction de neutrons. L'étude de la chaleur spécifique à basse température a permis d'obtenir deux paramètres qui décrivent les ondes de spins (magnons) : la bande interdite dans le spectre des excitations dû à l'anisotropie magnétique et la vitesse de propagation des ondes. Ces deux valeurs, qui décrivent la courbe de dispersion des ondes de spins, n'ont pas encore été mesurées directement par diffusion de neutrons.

4.2 Transport sous haute pression

4.2.1 Résistivité électrique de CeRu₂Ge₂

L'intérêt particulier de la solution solide $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ est la possibilité d'étudier la transition de l'état magnétique à l'état non-magnétique. CeRu₂Ge₂ montre un ordre antiferromagnétique (AFM) incommensurable en dessous d'une température $T_N=8.5\text{K}$ et un ordre ferromagnétique en dessous de $T_C=7.4\text{K}$, alors que CeRu₂Si₂ est un composé à fermions lourds non ordonné. Pour une telle étude la pression est un outil indispensable. Elle peut être réalisée soit par la substitution partielle de Ge par Si (pression chimique), soit par l'application d'une pression externe sur CeRu₂Ge₂. Les expériences de substitution indiquent clairement comment les propriétés physiques (chaleur spécifique, susceptibilité magnétique, résistivité) évoluent en fonction du volume de la maille élémentaire du système magnétique (CeRu₂Ge₂) au composé à fermions lourds (CeRu₂Si₂). La réduction du volume de CeRu₂Ge₂ par l'application d'une pression externe donne l'occasion d'étudier l'évolution du liquide de Fermi, observée pour la solution solide $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$, par expérience sur un composé unique. Une étude détaillée du diagramme de phase magnétique de CeRu₂Ge₂ a été effectuée par des

mesures de résistivité électrique et de magnétorésistance transverse dans l'intervalle de température $30\text{mK} < T < 300\text{K}$ pour des pressions quasi-hydrostatiques jusque vers 11GPa .

L'ordre ferromagnétique est supprimé à $P \approx 3.5\text{GPa}$ et un état magnétique ordonné différent existe jusqu'à 7.2GPa en dessous d'une température $T_L \approx 3\text{K}$. Dans l'intervalle de pression $6 < P < P_c$, avec une pression critique $P_c = 8.70(5)\text{GPa}$, l'ordre AFM disparaît selon $T_N \sim (P_c - P)^m$, avec $m = 0.71(8)$. Cette dernière valeur est entre les deux exposants critiques prédits pour des transitions de phase quantique d'un système de fermions itinérants avec des fluctuations ferromagnétiques ou antiferromagnétiques. Dans l'intervalle $P_c \pm 0.8\text{GPa}$, c'est-à-dire au voisinage de la pression critique, la dépendance en température de la résistivité $\rho(T)$ dévie de la loi du liquide de Fermi (LF) et est décrite par $\rho(T) \sim T^n$ avec $3/2 \leq n \leq 5/3$. Lorsque l'état LF est atteint les fluctuations sont supprimées et l'exposant m approche la valeur standard $m=2$. Cependant la déviation au comportement du liquide de Fermi, observée pour une plage de pression où la résistivité résiduelle varie de façon non négligeable, pose la question du rôle du désordre. Les mesures de magnétorésistance montrent que le diagramme de phase magnétique est complexe. Des anomalies prononcées à des champs magnétiques B_a et B_c analogues à ceux observés pour $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1})_2$ existent aussi pour CeRu_2Ge_2 dans l'intervalle de pression $3.5 < P < 7.8\text{GPa}$. En outre, une signature caractéristique du champ métamagnétique de CeRu_2Si_2 a été trouvée à $P = 7.8\text{GPa}$. Les variations en pression et en x des températures des ordres magnétiques de CeRu_2Ge_2 et de $\text{CeRu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ peuvent être transformées en variations de volume. Pour les deux systèmes les diagrammes (T, V) sont presque identiques. Cet accord montre que le volume de la maille élémentaire est le paramètre crucial de ce système ternaire à base de cérium.

4.2.2 *Pouvoir thermoélectrique de CeRu_2Ge_2*

L'analogie entre CeRu_2Ge_2 sous pression et CeRu_2Si_2 à pression ambiante est encore plus évidente si l'on regarde le comportement du pouvoir thermoélectrique $S(T)$. A pression ambiante et pour $T < 300\text{K}$, $S(T)$ de CeRu_2Si_2 est toujours positif tandis qu'il est négatif pour CeRu_2Ge_2 . Les traits saillants de ce dernier composé sont les deux pics de $S(T)$ à $T=6\text{K}$ et $T=80\text{K}$. L'origine du premier pic doit être l'ouverture d'un gap dans le spectre d'excitation des ondes de spin alors que le second pic semble trop haut en température pour être expliqué par des excitations de spin. La position de ces minimums décroît lorsque la pression augmente mais la valeur de $S(T)$ à ces minimums varie peu. Lorsque l'état fondamental magnétique change d'une phase FM à une phase probablement AFM modulée, c'est-à-dire dans la région de pression $3.5 < P < P_c$, $S(T)$ est toujours positif. Dans cet intervalle de pression deux pics positifs se développent, et près de la pression critique P_c ces pics sont trouvés à $T=25\text{K}$ et $T=220\text{K}$. Cette courbe particulière de $S(T)$ est typiquement celle de CeRu_2Si_2 à pression ambiante, les pics ayant été attribués à l'effet Kondo ($T_K=22\text{K}$) et à l'effet du champ cristallin ($\Delta_1=220\text{K}$). Ainsi, pour CeRu_2Ge_2 ($T_K < 2\text{K}$ et $\Delta_1=500\text{K}$ à $P=0$) la pression augmente le couplage Kondo et diminue le champ cristallin. Enfin lorsque le régime de valence intermédiaire est atteint ($P > P_c$) il ne reste plus que le pic de $S(T)$ à haute température. Les mesures de pouvoir thermoélectrique au dessus de P_c sont encore en cours.

4.2.3 CeCu₅Au

Pour le composé à fermions lourds CeCu₆ l'ordre AFM à longue portée peut être induit par effet d'alliage avec de l'or. Dans la solution solide CeCu_{6-x}Au_x l'ordre magnétique se produit au dessus de $x_c=0.1$. A cette concentration critique un point critique quantique sépare l'état fondamental ordonné magnétiquement de l'état fondamental non-ordonné et des déviations au comportement du liquide de Fermi ont été observées jusqu'à très basse température pour la chaleur spécifique et la résistivité, avec $C/T \sim -\ln(T/T_0)$ et $\Delta\rho \sim BT$ respectivement. L'émergence de l'ordre magnétique par effet d'alliage peut se comprendre par la compétition des interactions Kondo et RKKY. Lorsque la concentration en Au augmente, les distances interatomiques diminuent et l'interaction RKKY est favorisée par l'affaiblissement du couplage Kondo. La température de l'ordre AFM monte jusqu'à $T_N=2.3K$ pour CeCu₅Au. L'application d'une pression hydrostatique à ce composé stoechiométrique va décroître les distances interatomiques et conduire le système à travers son point critique quantique vers l'état fondamental non-magnétique. L'échantillon a été fourni par le groupe du Prof. H. v. Löhneysen.

A l'aide de notre technique usuelle en utilisant des enclumes en carbure de tungstène, la résistivité électrique de CeCu₅Au a été mesurée jusque vers 7GPa. Sous une pression de 3GPa l'ordre AFM existe encore en dessous de $T_N=1K$. Une déviation au comportement du liquide de Fermi ($\Delta\rho(T) \sim BT$) est trouvée en dessous de 300mK pour $P=3.68GPa$. A $P=3.84GPa$ la résistivité montre une chute brusque d'environ 12% pour $T < 80mK$ sans saturation jusqu'à la plus basse température atteinte de 50mK. Sous champ magnétique ou en utilisant un courant de mesure supérieur à 20 μA cette transition est supprimée. Une trace de cette transition est encore détectée à $P=4.19GPa$. Au-dessus de cette dernière pression $\rho(T)$ retrouve le comportement du liquide de Fermi ($\Delta\rho(T) \sim AT^2$) pour $T < 400mK$. A partir de cette expérience qui est encore en cours nous concluons que la phase non-magnétique de CeCu₅Au peut être induite en appliquant une pression supérieure à 4.2GPa. Concernant l'existence d'un point critique quantique et peut-être de la supraconductibilité, une étude plus détaillée devra être entreprise aux très basses températures dans la plage de pression $3.6 < P < 4.2GPa$.

4.2.4 CePd₂Si₂ et CeNi₂Ge₂

Le débat concernant la supraconductivité et l'existence d'un point critique quantique à P_c nous a poussé à reprendre ces deux cas. Des polycristaux de CePd₂Si₂ et de CeNi₂Ge₂ ont été synthétisés au four à induction sous atmosphère d'argon 6N. La fabrication de relativement grandes quantités (quelques grammes) a été favorisée car, dans ce cas, la faible courbure à la surface du lingot permet l'obtention de « plaquettes » c'est à dire de grains monocristallins de dimensions millimétriques mais de faible épaisseur et orientés avec l'axe tétragonal perpendiculaire à l'épaisseur de la « plaquette ». L'effet de la température de recuit a été étudié sur CePd₂Si₂ par une caractérisation simple de rapport de résistivité. Les recuits ont été effectués au four à haute fréquence et haut vide (10⁻⁸ mbar) remis en état de marche par A. Naula pour cette configuration propre aux composés intermétalliques. Dans ce four, les échantillons sont suspendus par un fil de tungstène dans un suscepteur métallique. La température de 1200° C (pendant 48 h) présente un optimum pour le rapport de résistivité de CePd₂Si₂. Les cristaux ainsi obtenus sont alors très compétitifs avec ceux des groupes concurrents.

Signalons aussi que d'autres monocristaux ont été obtenus à l'aide de notre four tri-arc. Bien que les conditions du tirage Czochralski paraissent excellentes, les rapports de résistivité sont cependant très médiocres et nous ne nous expliquons pas pourquoi les recuits sont sans effet.

La lourdeur de la mise en oeuvre de la technique de résistivité sous haute pression motive le démarrage d'un projet de mesure visant à augmenter le nombre d'échantillons dans une même cellule de type Bridgman (actuellement deux échantillons au mieux par cellule). Le projet consiste à réaliser une cellule à quatre échantillons. La difficulté est alors de faire passer douze fils de mesures dans le joint. Tout d'abord un test qui s'est révélé concluant a été effectué dans cette configuration. La première cellule de ce type contient des monocristaux de CePd_2Si_2 et CeNi_2Ge_2 récemment synthétisés et de CeCu_6 synthétisés par E. Walker dans le passé. Pour ce dernier composé, un travail d'orientation a été réalisé par l'utilisation de Laue neutrons à Grenoble et deux monocristaux orientés selon des axes de symétrie du cristal ont été mis dans la cellule. Des mesures préliminaires ont été effectuées dans le cryostat à dilution du laboratoire pour des pressions de ~ 0 et 0.7GPa et confirment la très bonne qualité des échantillons ainsi que la faisabilité du projet.

5 Groupe du Professeur J.-M. Triscone

Structures épitaxiales à base d'oxydes ferroélectriques, et d'oxydes supraconducteurs : contrôle et étude locale des propriétés ferroélectriques, nano-structures électroniques, et modulation électrostatique de la supraconductivité dans les oxydes à haute température critique

Prof. J.-M. Triscone, Dr C.H. Ahn, , Dr L. Antognazza, Dr D. Marré (depuis le 1er octobre 1998), T. Tybell, S. Gariglio (depuis le 1er mai 1998), D. Chablaix et D. Matthey (depuis le 1er octobre 1998)

But du projet : Notre projet s'intéresse à la croissance et aux propriétés physiques de couches minces d'oxydes supraconducteurs, ferroélectriques, et à leurs combinaisons dans des hétérostructures.

Un des intérêts de ces combinaisons est d'utiliser les propriétés remarquables des ferroélectriques, telles que la polarisation rémanente et la piézo-électricité, comme « outil » permettant, d'une part, de sonder les propriétés fondamentales des oxydes à forte corrélations électroniques et, d'autre part, de créer des nano-structures électroniques.

Il est par exemple possible de réaliser des bi-couches ferroélectrique/supraconducteur dans le but d'utiliser le champ de polarisation ferroélectrique pour modifier le dopage électronique du supraconducteur et ainsi de moduler, d'une manière réversible, les propriétés supraconductrices.

Il est également possible, en utilisant une sonde locale, de contrôler et modifier la polarisation ferroélectrique sur une échelle de longueur très petite (de l'ordre de 50-100nm). Ce contrôle local permet d'obtenir un effet de champ ferroélectrique local. Cette idée nouvelle ouvre la possibilité de créer de manière réversible des micro- et nano-structures électroniques complexes par modulation de la densité de porteurs de charge, sans lithographie, et sans contact électrique permanent.

Rappels des principaux résultats obtenus en 1997 :

- Développement de la technique de microscopie piézo-électrique permettant de visualiser la structure de domaines ferroélectriques avec une résolution très élevée. Cette technique est basée sur une mesure de la déformation mécanique du ferroélectrique soumis à une tension d'amplitude beaucoup plus faible que la tension coercitive. Cette technique nous a permis de déterminer la structure de domaines intrinsèques des films et de détecter des domaines aussi petits que 15nm. Sur le plan de l'écriture des domaines, nous avons réussi à polariser des lignes de largeur de l'ordre de 100nm, de même que des réseaux de domaines circulaires de 50-100nm de diamètre. Nous avons également montré qu'il était possible de contrôler la polarisation sur de très grandes surfaces (jusqu'à 2500 μm^2).

-Etude des propriétés ferroélectriques locales par microscopie atomique. Il a notamment été mis en évidence des différences importantes sur les possibilités de modification et de contrôle de la polarisation entre des films épitaxiés axe-c purs (polarisation parallèle ou anti-parallèle à la direction de croissance) et des films contenant des grains axe-a. La compréhension de ces différences est importante pour l'utilisation future de ce type de films. Des études de microscopie électronique réalisées à l'EPFL nous ont permis de connaître la microstructure de tels films.

-Développement d'une salle blanche de 35m². Cette salle blanche, de classe 100 sous les flux laminaires, donne au Département de Physique de la Matière Condensée des possibilités de lithographie avancée extrêmement utile pour de nombreuses expériences.

Résultats obtenus en 1998

5.1 Contrôle et étude locale de la polarisation ferroélectrique et stabilité des domaines ferroélectriques

T. Tybell, C.H. Ahn, D. Chablaix

Durant l'année 1998 nous avons poursuivi l'étude locale des domaines ferroélectriques en nous intéressant tout particulièrement à deux questions; d'une part, quelle est la stabilité des domaines ferroélectriques écrits par microscopie à force atomique et, d'autre part, quelle est l'épaisseur minimale de "ferroélectrique" nécessaire pour avoir une phase ferroélectrique stable.

Ces études ont été effectuées sur des couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (PZT), en utilisant, comme décrit en détail dans les rapports scientifiques 1996 et 1997, la pointe métallique d'un microscope à force atomique (AFM) comme électrode supérieure. Pour polariser localement le ferroélectrique, on applique une tension entre la pointe et le substrat métallique ($\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$); lorsque le champ appliqué excède le champ coercitif du ferroélectrique le matériau est polarisé sous la pointe. Pour visualiser les domaines ferroélectriques nous avons utilisé deux techniques: la microscopie de champ électrique (EFM) et la détection piézo-électrique.

Pour étudier la stabilité des domaines, nous avons polarisé des domaines ferroélectriques avec l'AFM, et suivi la dépendance temporelle des signaux EFM et piézo-électrique. Le signal EFM étant sensible à une charge de surface et le signal piézo-électrique à la réponse piézo-électrique du matériau; ces deux types des mesures permettent d'obtenir des informations complémentaires. La comparaison de ces signaux et leur dépendance temporelle permettent de discriminer un signal ferroélectrique de possibles effets parasites, reliés, par exemple, à des effets de charges de surface. Dans le cas de domaines ferroélectriques stables, le signal EFM doit disparaître au court du temps, la charge de surface étant progressivement écrantée, alors que le signal piézo-électrique, qui sonde une propriété intrinsèque du matériau, doit rester constant au cours du temps. C'est effectivement ce que nous observons; les signaux piézo-électriques restent constants sur les 180 heures de mesures qui ont été effectuées alors que le signal EFM est non détectable, en général, après une centaine d'heures. Pendant la durée des nos expériences (typiquement jusqu'à 7 jours), aucune modification de la structure géométrique des domaines n'a été observée. Ceci implique que les domaines polarisés

par AFM sont stables sur cette échelle de temps, et que la technique de détection piézo-électrique, dans les conditions utilisées ici, permet de déterminer la structure de domaines sans perturbation apparente.

5.2 Etude d'effet de taille ferroélectrique

T. Tybell, C.H. Ahn, D. Chablaix

Un autre problème que nous avons commencé à étudier est le problème d'effet de taille finie dans les ferroélectriques. Une des questions clés est de savoir si la polarisation ferroélectrique reste stable quand l'épaisseur d'une couche diminue. Classiquement, dans un modèle de Ginzburg-Landau, l'état ferroélectrique n'est pas stable au-dessous d'une épaisseur critique, typiquement $\sim 100\text{\AA}$ pour les perovskites ferroélectriques à température ambiante. Cependant, selon une approche théorique récente (K. Rabe, Yale University), basée sur des calculs *ab-initio*, une couche mince de perovskite ferroélectrique ayant une épaisseur d'une maille et dans des conditions électriques de bord particulières devrait rester ferroélectrique. Pour tester ces idées théoriques, nous avons fabriqué des films de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ avec des épaisseurs différentes, allant de 12\AA à 800\AA . L'analyse AFM montre que les surfaces des films sont plates et régulières, avec une rugosité nettement inférieure à l'épaisseur de l'échantillon (typiquement une rugosité moyenne de $\sim 2\text{\AA}$), même pour les couches les plus minces. Ceci est un point important pour pouvoir parler d'une épaisseur bien définie. Pour tester si un échantillon est ferroélectrique, nous avons essayé d'écrire des domaines ferroélectriques à l'aide de l'AFM. Nous avons ensuite suivi les dépendances temporelles des signaux EFM et piézo-électriques pour déterminer si le film est ferroélectrique. Les expériences démontrent qu'une couche mince d'une épaisseur de 10 mailles ($\approx 40\text{\AA}$) possède des domaines ferroélectriques stables. Des mesures sur des couches plus minces, allant jusqu'à 12\AA , montrent qu'il est possible d'observer une réponse piézo-électrique, cependant la charge de surface reste non nulle pendant la durée de l'expérience, ~ 100 heures. Ces observations montrent que des études supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir donner une réponse définitive sur le problème de la ferroélectricité à deux dimensions.

5.3 Modulation électrostatique de la supraconductivité

C.H. Ahn, S. Gariglio, T. Tybell, L. Antognazza, D. Chablaix

Nous avons en 1998 poursuivi nos études d'effet de champ ferroélectrique dans des films minces d'oxydes en réalisant des hétérostructures $\text{PZT-GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Le but de ces combinaisons est d'utiliser le champ de polarisation ferroélectrique pour modifier le dopage électronique d'un film supraconducteur très mince. Le fait que la polarisation ferroélectrique soit non volatile permet d'obtenir un effet de champ ne nécessitant pas le maintien d'une tension en continu, comme c'est le cas pour les expériences d'effet de champ classiques. De plus, l'effet mémoire des ferroélectriques permet également de réaliser des expériences de dopage local comme nous l'avons démontré dans des bicouches $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{SrRuO}_3$ (voir rapport scientifique 1997).

Ce type d'expérience est particulièrement intéressant dans le cadre des oxydes supraconducteurs car leur diagramme de phase T-x, température dopage, montre que les propriétés supraconductrices sont très sensibles au nombre de porteurs. A faible dopage, le matériau est isolant et antiferromagnétique. En augmentant le dopage, la supraconductivité apparaît, T_c augmente, atteint un maximum, puis diminue. Une modification réversible et non-volatile du dopage, comme celle produite par un effet de champ ferroélectrique, peut permettre de réaliser un interrupteur supraconducteur. Comme l'effet de champ n'affecte qu'une épaisseur très faible, proche de l'interface, il est essentiel de travailler avec des couches ultra-minces. Dans les structures étudiées, des couches aussi minces que 20Å de $GdBa_2Cu_3O_7$ ont été déposées sur des substrats de $SrTiO_3$ recouverts d'une couche tampon de 72 Å de $PrBa_2Cu_3O_7$. Le $PrBa_2Cu_3O_7$ est un isolant et permet une croissance optimale du supraconducteur. Finalement, environ 3000Å de PZT sont déposés sur la structure. Cette dernière est montrée de manière schématique à gauche sur la figure ci-dessous. Différents contacts en or et une structuration de la couche permettent de contrôler l'état de polarisation du ferroélectrique et de mesurer les propriétés du canal supraconducteur en fonction de la température et de la polarisation.

Pour des couches ayant un nombre de porteurs de l'ordre de $2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, on mesure une modulation importante des propriétés de l'état normal, avec un changement de résistivité allant jusqu'à 50% à 100K, et une modification de T_c allant jusqu'à 7K. C'est la modulation de T_c la plus importante jamais réalisée par effet de champ. Ce résultat est montré sur la figure ci-dessous où chaque courbe correspond à un état de polarisation du ferroélectrique, le plus haut T_c correspondant à la direction de polarisation qui provoque une augmentation du nombre de porteurs dans la couche.

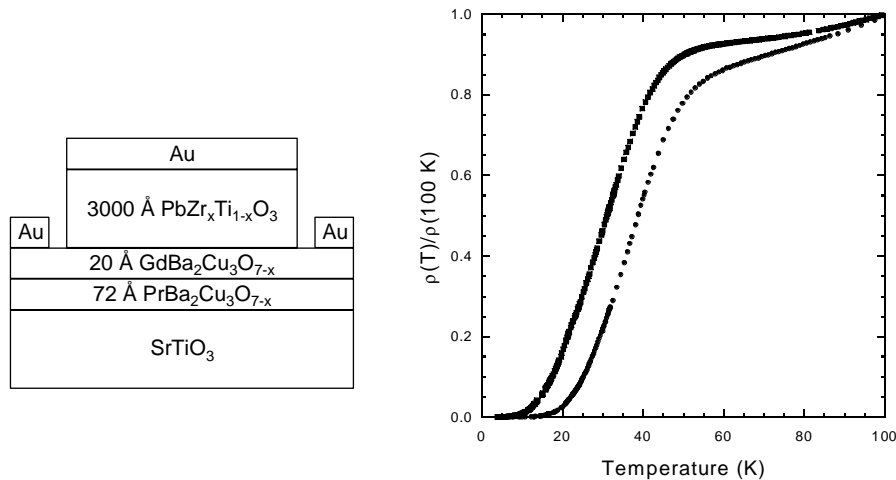


Figure. A gauche, structure schématique du dispositif à effet de champ ferroélectrique. Les différents contacts permettent de mesurer les propriétés du canal supraconducteur et de modifier l'état de polarisation du ferroélectrique. A droite, pour un échantillon dont la couche de supraconducteur est de 20Å, la mesure de $\rho(T)$ normalisée pour les deux états de polarisation. La différence de T_c est 7K. Les deux états sont réversibles et permanents.

Sur cette figure la résistivité a été normalisée à 100K pour ne pas surestimer le changement de T_c . On remarque que la modification de la température critique est uniforme à travers la transition. Connaissant la polarisation du ferroélectrique (environ $10\mu\text{C}/\text{cm}^2$) et le diagramme température-dopage, on peut en fait prédire l'effet du changement de polarisation. Pour des échantillons avec ce nombre de porteurs, il n'est pas possible d'induire un état isolant. Nous avons récemment observé, pour des échantillons dont le nombre de porteurs est plus réduit (environ $7 \cdot 10^{20}\text{cm}^{-3}$), une transition entre un comportement globalement supraconducteur à un comportement globalement isolant lorsque la polarisation est basculée. La transition supraconductrice est cependant large et la résistance, dans l'état supraconducteur, n'atteint pas la valeur zéro. Ce résultat extrêmement encourageant montre que nous sommes tout près de réaliser un "switch" supraconducteur, un dispositif non-volatile ne dissipant pas dans l'un de ces états. Ces résultats sont également intéressants du point de vue de la physique fondamentale. La résistivité dans l'état isolant a une dépendance du type $\rho \approx \ln 1/T$, similaire à ce qui a été observé par Ando et al. dans des échantillons sous-dopés dont la supraconductivité a été supprimée par l'application d'un champ magnétique très important. Ce comportement de la résistivité est peut-être la signature de l'état désordonné que l'on trouve entre l'état isolant antiferromagnétique et l'état supraconducteur. Egalement, la valeur de la résistivité à la transition supraconducteur-isolant est en accord avec la prédiction théorique de Emery et Kivilson qui suggèrent, dans un modèle incluant les fluctuations classiques et quantiques de la phase du supraconducteur, qu'une conductivité minimale est nécessaire pour que la supraconductivité puisse apparaître.

5.4 Nano-dispositif à ondes acoustiques de surface

D. Marré, T. Tybell, D. Chablaix

Ce projet s'appuie sur nos résultats dans le domaine du contrôle local de la polarisation de film ferroélectrique et a pour but de réaliser un nano-dispositif à ondes acoustiques de surface. L'idée est de modifier, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), les domaines ferroélectriques d'une couche mince sur une échelle nanométrique, et d'utiliser cette capacité pour réaliser un dispositif permettant de générer et détecter des ondes de surface à des fréquences supérieures au GHz (10^9Hz). On cherche à remplacer les circuits IDT (InterDigital Transducers), réalisés par lithographie et utilisés pour produire les ondes acoustiques, par une structure alternée de domaines de polarisations opposées. Un seul contact est déposé sur cette structure. Une tension RF est appliquée entre ce contact et le substrat métallique. Comme la déformation piézo-électrique produite par une tension dépend du signe de la polarisation, les domaines se contracteront ou se dilateront suivant leur polarisation, créant une onde de déformation. La plus grande résolution de l'écriture des domaines avec l'AFM, par rapport à la lithographie traditionnelle, et la plus petite dimension des circuits, devraient permettre d'augmenter la fréquence de l'onde produite jusqu'à quelques dizaines de GHz.

Le matériel ferroélectrique que nous avons choisi est le $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ qui présente des coefficients piézo-électriques élevés, $d_{33}=223 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, $d_{13}= -93.5 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$. La vitesse des ondes de surface dans ce matériau est d'environ 2800 m/s.

La première partie du travail a été consacrée à la déposition de couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ avec une surface aussi plate que possible sur des substrats de SrTiO_3 purs ou dopés avec du niobium. L'absence de gros défauts sur la surface est en effet une des contraintes les plus importantes pour cette application. Les résultats obtenus sont très prometteurs; en effet, nous avons pu déposer des couches de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$, d'une épaisseur de 2000 Å dont la rugosité de surface est inférieure à 3 Å sur tout l'échantillon. Ces couches sont orientées avec l'axe c perpendiculaire à la surface du substrat et ont un paramètre de maille c de 4.12 Å, identique à celui mesuré dans des céramiques.

Sur ces couches, nous avons pu réaliser les premiers prototypes de circuit IDT. En particulier, il a été possible d'écrire plusieurs lignes (avec polarisation opposée) longues de quelques micromètres et étroites de seulement quelque centaine de nanomètres. Un de ces circuits est illustré sur la figure ci-dessous.

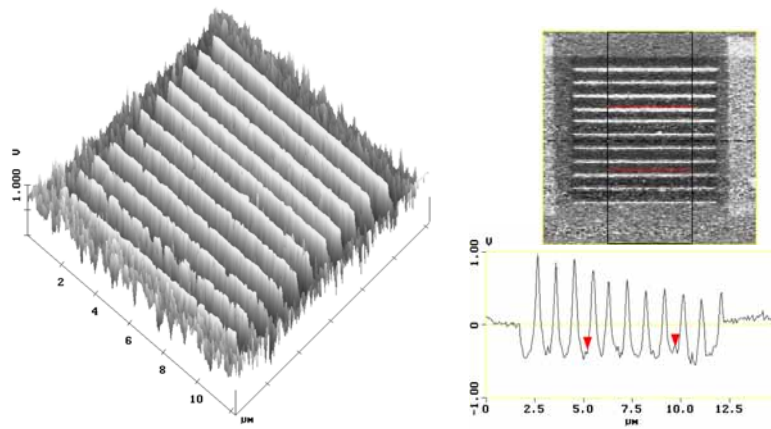


Figure. Illustration d'un circuit IDT primitif. Les domaines alternés ont une longueur d'environ 10 μm. La période de la structure est de 0.9 μm, correspondant à une fréquence de ≈3GHz.

Sans pousser la résolution des lignes composant le circuit IDT, nous avons déjà obtenu une longueur d'onde de 0.5 μm qui correspond à une fréquence de l'onde lancée d'environ 6 GHz, bien au-dessus de la fréquence maximale, ≈2GHz, que l'on peut actuellement atteindre avec les circuits traditionnels.

Nous avons également testé la résistance des domaines polarisés à tous les processus nécessaires pour obtenir les dispositifs à ondes de surface. En particulier, nous avons effectué sur des structures ressemblantes aux circuits IDT, un processus de photolithographie, et la déposition de contacts en or. Une attaque chimique de la couche d'or, et une mesure de la réponse piézo-électrique de la zone écrite "sous le contact", a permis de vérifier la parfaite stabilité des domaines.

5.5 Couches minces de LaTiO_3 et PbTiO_3

S. Gariglio, D. Chablaix, en collaboration avec J. Fompeyrine et J.P. Locquet (IBM Zürich)

Ce projet, en collaboration avec IBM Zürich, s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques de couches minces de LaTiO_{3+x} (LTO). Ce composé est intéressant parce qu'il montre un large éventail de propriétés électroniques suivant la concentration d'oxygène ; il est isolant pour $x=0$, métallique pour $0 < x < 0.2$, et semi-conducteur pour $0.2 < x < 0.5$. Il est de plus possible, avec des couches minces, de varier d'autres paramètres, tels que les contraintes, et de réaliser des hétérostructures.

Des couches minces épitaxiées de LaTiO_{3+x} ont été déposées à IBM avec succès par MBE (molecular beam epitaxy). Le dopage en oxygène est contrôlé par la pression (d'oxygène) durant le dépôt. Les mesures par diffraction d'électrons à hautes énergies (RHEED) et par rayons x démontrent que les couches sont de bonne qualité cristalline et monophasées.

Des mesures de transport ont été effectuées sur les couches minces métalliques et semi-conductrices. Les mesures de résistivité et d'effet Hall, en fonction de la température, ont permis d'étudier plus en détail les propriétés des couches de LTO dans le régime proche de la transition de Mott (proche de $x=0$) et dans l'état métallique ($0 < x < 0.2$). Dans la partie métallique du diagramme de phase, nous avons trouvé que la résistance varie avec le carré de la température et que le nombre de porteurs reste constant. Ceci indique que ces couches se comportent comme un liquide de Fermi.

Pour $x=0.5$, LTO est ferroélectrique. Un des intérêts du projet est d'étudier la température de transition (température de Curie) entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique. Cette température varie de quelques kelvins pour la perovskite SrTiO_3 et atteint 1500°C pour le $\text{LaTiO}_{3.5}$. Cependant, la dépendance de la température de Curie, pour un composé sous forme de couches minces, en fonction de l'épaisseur ou du paramètre de maille (qui peut varier à cause des contraintes), est actuellement mal connue. Selon les calculs *ab-initio* de Karin Rabe (Yale University), le comportement de la température de Curie en fonction de l'épaisseur du film dépend de l'orientation de la polarisation. Pour tester expérimentalement ces prédictions théoriques, nous sommes actuellement en train de développer une mesure de la température de Curie basée sur la modification de transmission RF d'un guide d'onde. Nous prévoyons de mesurer deux composés ferroélectriques différents : d'une part le $\text{LaTiO}_{3.5}$ qui a le vecteur de polarisation ferroélectrique dans le plan *ab* (le $\text{LaTiO}_{3.5}$ présente un plan additionnel d'oxygène chaque quatre cellules unités: la polarisation ferroélectrique est parallèle au plan d'oxygène et donc parallèle à la surface du substrat) et d'autre part le PbTiO_3 qui a le vecteur de polarisation suivant l'axe *c*. Des couches minces de $\text{LaTiO}_{3.5}$ ferroélectriques ont déjà été déposées avec succès par MBE sous un flux d'oxygène atomique. Nous avons suivi la croissance par RHEED pour voir évoluer le paramètre de maille dans le plan: jusqu'à la troisième cellule unité, le paramètre de maille augmente pour permettre à l'oxygène d'entrer dans la structure. Quand la quatrième cellule commence à se déposer, le système se réorganise, l'oxygène s'ordonne dans le plan additionnel, et le paramètre dans le plan se réduit. Les mesures par TEM démontrent que l'orientation des plans additionnels est parallèle à l'interface.

5.6 Développements techniques

-Mise en fonction d'un aimant "split coil" 8T d'Oxford Instruments. Cette installation permet de mesurer les propriétés de transport en fonction de l'angle entre le champ magnétique et l'échantillon. La précision est de l'ordre de 0.01° .

-Développement d'un nouveau chauffage radiatif permettant de chauffer des échantillons jusqu'à un diamètre de 3 pouces et jusqu'à 850°C . Ce chauffage permet également un ajustement du plan et une rotation de l'échantillon. Ceci est nécessaire pour utiliser le système d'analyse in-situ RHEED.

6 Collaborations

Prof. M. M. ABD-ELMEGUID
Universität zu Köln, Allemagne

Dr M.A. ALAM, Dr H.M. FRETWELL
H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Grande Bretagne

Dr A. AMATO
PSI, Villigen

Dr H. AOKI, Dr H. KAZUTO
Tsukuba Magnet Labs., Japon

Dr B. BARBIELLINI
Northeastern University, Boston, USA

Dr K. BECHGAARD
Risø National Laboratory, Denmark

Prof. D. BLAUGHER, Dr R. BATTALACHARYA
National Renewable Energy Laboratories, Golden Colorado, USA

Prof. D. BRINKMANN, Dr R. POZZI
Universität de Zürich

Dr J.-P. BRISON, Dr P. HAEN
CRTBT-CNRS Grenoble, France

Dr R. CALEMCZUK, Dr C. MARCENAT, Dr F. BOUQUET
CEA/DRFMC/SPSMS/LCP, Grenoble, France

Prof. CAO L., Dr WANG K, Mlle WANG Y.
Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Chine

Prof M. CELASCO, Dr R. EGGENHOFFNER, E. GNECCO
Dipartimento di Fisica, Università di Genova, Italie

Prof. R. CHEVREL, Dr M. SERGENT
Université de Rennes I, France

Prof. M. J. COOPER, Prof. S.B. PALMER et Dr J.A. DUFFY
Department of Physics, University of Warwick, Coventry, Grande Bretagne

Prof. N. DE ROOIJ, Dr. G.A. RACINE
IMT, Université de Neuchâtel

Prof. C. B. EOM
Duke University, N.C., USA

Dr J. FLOUQUET, Dr J.-P. SANCHEZ
CENG Grenoble, France

Prof. E. M. FORGAN
Université de Birmingham, Grande Bretagne

Dr M. FRANZ
Department of Physics and Astronomy, John Hopkins University, Baltimore, USA

M. A. FRIEDRICH
EPFL, Lausanne

Prof. A. FURRER
ETH Zürich & PSI Villigen, Suisse

Dr J.-Y. GENOUD, Industrial Research Limited, Gracefield Research Center,
Lower Hutt, Nouvelle Zélande.

Dr. R.E. GLADYSHEVSKII,
Department of Inorganic Chemistry, L'viv State University, Ukraine

Prof. E. GMELIN, Dr S. UMA
Max-Planck Institut, Stuttgart, Allemagne

Prof. H.-J. GÜNTHERODT, Dr H. HUG
Université de Bâle

Dr R. HACKL
Walther Meissner Institute, Munich, Allemagne

Prof. D. HAMPSHIRE, Dr N. CHEGGOUR
University of Durham, Angleterre

Dr M. INDENBOOM, Dr G. D'ANNA
EPFL Lausanne

Dr S. ISHIBASHI
Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, Japon

Prof. J.-L. JORDA, Dr Ph. GALEZ
Laboratoire de Structure de la Matière, Université de Savoie, Annecy, France

Dr K. KADOWAKI
University of Tsukuba, National Research Institute for Metals, Japon

Prof. T. KOBASHI
Osaka University, Japon

Dr H. KOHLMANN, Dr M. BORTZ, Prof. K. YVON
Groupe interdisciplinaire de cristallographie structurale, Université de Genève

Prof. D. LARBALESTIER
University of Madison, Wisconsin, USA

Dr J.-P. LOCQUET
IBM Rüschlikon, Zürich

Prof. H. v. LÖHNEYSSEN
Universität Karlsruhe, Allemagne

Prof. P. MARTINOLI
Université de Neuchâtel

Prof. A. MASOERO
Istituto Galileo Ferraris, Torino, Italie

Dr C. MEINGAST, Dr J. HALBRITTER
Institut für nukleare Festkörperphysik, Forschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe,
Allemagne

Prof. V. MIKHEEV, Dr G. BATEY
Oxford Instruments, England

Dr A. MIRMELESTEIN, Dr. A. PODLESNYAK
Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russie

Dr E. MORONI
Technische Universität, Wien, Autriche

Prof. J. MULLER, Professeur honoraire
Université de Genève

Dr G. MÜLLER-VOGT, Dr M. KLÄSER
Karlsruhe Universität, Allemagne

Dr K. NEUMAIER, Dr. R. HACKL, Prof. K. ANDRES
Walther-Meissner-Institut für Tieftemperaturforschung, Garching, Allemagne.

Dr H. OBARA
Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, Japon

Dr W. PAUL
ABB Research, Dättwil

Prof. A. PERRIN, Dr M. GUILLOUX-VIRY
Université de Rennes I, France

Prof. M. PETER, Professeur honoraire
Université de Genève

Prof. C. QUATE
Stanford University, USA

Prof. K. RABE
Yale University, USA

Dr J. RAMM
Balzers, Liechtenstein

Dr. C. ROSSEL
IBM Rüschlikon

Dr A. SCHENK
PSI Villigen

Prof. T. SCHNEIDER
Université de Zürich

Prof. W. SCHULKE, Dr R. STERNEMANN
Dortmund Universität, Allemagne

Prof. S. SRIDHAR
Northeastern University, Boston, USA

Prof. P. STADELMANN, Prof. P. BUFAT
CIME, EPFL Lausanne

Dr P. SUORTTI, Dr A. SHUKLA et Dr T. BUSLAPS
ESRF Grenoble, France

Prof. J. TALLON
Lower Hutt, New Zealand

Prof. D. VAN DER MAREL, Dr B.J. FEENSTRA, Dr M. GRÜNINGER
University of Groningen, Pays-Bas

Prof. G. E. VOLOVIK
Low Temperature Laboratory, Helsinki University of Technology, Espoo, Finlande

Prof. M. WEGER
University of Jerusalem, Israël

Prof. R. N. WEST et E. LIVESAY
Department of Physics, University of Texas at Arlington, USA

7 Publications

7.1 Publications parues en 1998

AHN Charles H., TYBELL Thomas, KUFFER Olivier, BEASLEY M.R., FISCHER Øystein and TRISCONÉ Jean-Marc
Scanning probe microscopy for the imaging and control of complex oxides
 Materials Science and Engineering **B56** (1997) 173

AHN Charles H., TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., HAMMOND R.H., BEASLEY M.R., FISCHER Øystein and TRISCONÉ Jean-Marc
Nonvolatile reversible writing of electronic nanostructures in epitaxial ferroelectric/metallic oxide heterostructures using a field effect
 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 493 (1998) 291

AHN Charles H., TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., BEASLEY M.R., BEELI C., STADELMANN P., FISCHER Øystein and TRISCONÉ Jean-Marc
Electronic nanofeatures in epitaxial ferroelectric oxide heterostructures.
 In : "Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering III, D. Pavuna, I. Bozovic, editors, Proceedings of the SPIE Vol. 3481 (1998) 435

ALAMI-YADRI Khalid., WILHELM Heribert and JACCARD Didier
Pressure-induced magnetically ordered Kondo lattice state in YbCu_2Si_2
 The European Physical Journal **B6** (1998) 5-11

ALAMI-YADRI Khalid, WILHELM Heribert and JACCARD Didier
Electrical resistivity of YbInAu_2 and YbCuAl up to 8 GPa
 Solid State Communications **108** (1998) 279-283

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII R.E. and FLÜKIGER René
Textured $\text{Tl}(1223)/\text{Ag}$ Tapes Prepared by Electrophoretic Deposition
 Journal of Superconductivity **11**, 1 (1998) 77

BELLINGERI Emilio, CELASCO M., EGGENHÖFFNER R., FLÜKIGER René, GNECCO E. and MASOERO A.
Magnetization and current noise in Hg-1201 and Tl-1223 .
 Journal of Superconductivity **11**, 1 (1998) 111

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII R.E. and FLÜKIGER René
Preparation of Textured $\text{Tl}(1223)/\text{Ag}$ Superconducting Tapes
 Proceedings of EUCAS, Int. Phys. Conf. Ser. No 158, 1997 IOP Publishing Ltd
 1283-1286

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII R.E., MARTI Frank, DHALLÉ Marc and FLÜKIGER René

Synthesis and properties of fluorine doped Tl(1223): bulk materials and Ag-sheathed tapes.

Superconductors Science & Technology **11** (1998) 810-816

BLASE X., DE VITA A., CHARLIER J.-C., CAR Roberto

Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanisms for BN Nanotubes

Physical Review Letters **80**, No. 8 (1998) 1666-1669

CATELLANI A., GALLI Giulia, GYGI F.

First-principles calculations of SiC(001) surface core level shifts

Applied Physics Letters Vol. **72** (1998) 1902-1904

CATELLANI A., GALLI Giulia, GYGI F., PELLACINI F.

Influence of stress and defects on the SiC(001) surface structure

Physical Review B **57**, No. 19 (1998) 12255-12261

CHEGGOUR N., DECROUX Michel, FISCHER Øystein and HAMPSHIRE D.P.

Irreversibility line and granularity in Chevrel phases superconducting wires

Journal of Applied Physics **84**, 4 (1998) 2181-2183

CIMBERLE M.R., FERDEGHINI C., GRASSO G., RIZZUTO C., SIRI A.S., FLÜKIGER René and MARTI Frank

Determination of the intragrain critical current density of the Bi(2223) phase inside Ag-sheathed tapes

Superconductors Science & Technology **11** (1998) 837

D'ANNA G., BERSETH V., FORRO L., ERB Andreas and WALKER Eric

Hall anomaly and vortex-lattice melting in superconducting single crystal

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Physical Review Letters **81** (1998) 2530-2533

DEVEREAUX T.P., VIROSZTEK A., ZAWADOWSKI A., OPEL M., MÜLLER P.F., HOFFMANN C., PHILLIP R., NEMETSCHKE R., HACKL R., ERB Andreas, WALKER Eric, BERGER H. and FORRO L.

Enhanced Electron-Phonon and its irrelevance to high T_c Superconductivity buckling in

Solid State Communications **108** (1998) 407-411

DE VITA A., CAR Roberto

A novel scheme for accurate md simulations of large systems

1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings Vol. **491**, 473-480 (1998)

DHALLÉ Marc, POLCARI Albino, MARTI Frank, WITZ Grégoire, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Reduced filament coupling in Bi(2223)/BaZrO₃/Ag composite tapes

Physica C **310** (1998) 127-131

DIXON M.A.G., DUFFY J.A., GARDELIS S., McCARTHY J.E., COOPER M.J.,
DUGDALE Stephen B., JARLBORG Thomas and TIMMS D.N.

*Spin density in ferromagnetic nickel : a magnetic Compton
scattering study*

Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) 2759-2771

DUGDALE Stephen B. and JARLBORG Thomas

*Thermal disorder versus correlation in Compton profiles from
alkali metals*

Solid State Communications **105** (1998) 283-287

DUGDALE Stephen B., FRETWELL H.M., HEDLEY D.C., ALAM M.A., JARLBORG
Thomas, SANTI Gilles, SINGRU R.M., SUNDARARAJAN V. and COOPER M.J.

Fermiology of Cr and Mo

Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) 10367-10374

DUFFY J., McCARTHY J.E., DUGDALE Stephen B., HONKIMAKI V.,
COOPER M.J., ALAM M.A., JARLBORG Thomas and PALMER S.B.

Spin density in Gd studied by magnetic Compton scattering

Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) 10391-10398

ERB Andreas, WALKER Eric, GENOUD Jean -Yves and FLÜKIGER René

Improvements in crystal growth and crystal homogeneity and its impact on physics
Proceedings of ISS 97 conference held in Nov. (1997) Gifu, Japan

Advances in Superconductivity X, Springer Verlag Tokyo, Japan (1998) 355-360

ERB Andreas, WALKER Eric, GENOUD Jean -Yves and FLÜKIGER René

Improvements in crystal growth and crystal homogeneity and its impact on physics

Journal of Physics & Chemistry of Solids **59** (1998) 2180-2184

EVERETT J., PERKINS G., VOLKOZUB A.V., CAPLIN A.D., DHALLÉ Marc,
POLCARI Albino, MARTI Frank, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Filament architectures in AC conductors : the influence of intergrowths

Physica C **310** (1998) 202-207

FABREGA L., KOLLER Edmond, TRISCONE Jean-Marc and FISCHER Øystein

*Epitaxial growth of « infinite layer » thin films and multilayers by RF magnetron
sputtering.*

Journal of Materials Research **13**, 8 (1998) 2195-2201

FEENSTRA B.J., SCHUTZMANN J., VAN DER MAREL D., PEREZ Roberto and
DECROUX Michel

*Nonequilibrium Superconductivity and Quasiparticle Dynamics studied by Photo
Induced Activation of mm-Wave Absorption*

Physical Review Letters **79**, 24 (1997) 4890-4893

FISCHER Øystein, RENNER Christophe and MAGGIO-APRIL Ivan

Scanning tunneling spectroscopy on high temperature superconductors

Proceedings of the NATO ASI in Cargèse, France, September 1997, on "The gap symmetry and fluctuations in high temperature superconductors", J. Bok and G. Deutscher (Eds.), Plenum Pub, 1998, p. 487

FLÜKIGER René and GRASSO G.

The case of Bi(2223) Tapes

Published in « Handbook of Applied Superconductivity », Ed. B. Seeber, Inst. of Physics Publ., Bristol and Philadelphia, 1998, Chapter B9.3, p. 466

FLÜKIGER René

Critical current density in Bi,Pb(2223) tapes

Handbook of Cryogenic Engineering

Ed. J.G. Weisend, Taylor and Francis, 1998, p. 103

FLÜKIGER René

Câbles supraconducteurs. Développement présent et futur.

Bulletin Schweiz. Elektrotechn. Verein **25** (1998) 11

FLÜKIGER René, GLADYSHEVSKII R.E., BELLINGERI Emilio

Methods to produce Tl(1223) tapes with improved properties

Journal of Superconductivity **11** (1998) 23-26

FLÜKIGER René, GRASSO G., MARTI Frank, HUANG Yibing

Multifilamentary Bi(2223) tapes : Phase formation, current distribution and AC losses

Presented at the SPA'97, 6-8 March 1997, Xi'an, China

Publ. in Proc. « Critical currents in superconductors for practical applications »

L. Zhou, H.W. Weber and E.W. Collings, Eds., World Scientific (1998), pp. 21-27

FLÜKIGER René, GRIVEL J.C., GRASSO G., GRINDATTO D.P.

Studies of the Bi(2223) phase formation mechanism in Pb substituted and Pb free bulk samples and in Ag sheathed tapes

Presented at ICMC, 28-31 July 1997, Portland, USA

FLÜKIGER René, HUANG Yibing, MARTI Frank, DHALLÉ Marc and GRASSO G.

Transport properties of Bi,Pb(2223) tapes with new filament configurations

Proc. ISTE'98, Okinawa, Japon, July 12-15, 1998, p. 135

FRETWELL H.M., DUGDALE Stephen B., HUGHES R.J., BRADER J., ALAM M.A. and RODRIGUEZ-GONZALEZ A.

Fermi surface calliperling of chromium alloys

Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) 10375-10382

GALLI Giulia, CATELLANI A., GYGI F.

The effect of preparation condition on the SiC(001) surface structure: a first-principles study

1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings: Microscopic simulation of interfacial phenomena in solids and liquids, Eds. S. R. Phillpot, P. D. Bristowe, D. G. Stroud and J. R. Smith (1998)

GALLI Giulia, CANNING A., KIM J.

Assembling small fullerenes: a molecular dynamics study

1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings Vol. 498, 19-30: Covalently bonded disordered thin-film materials, Eds. M.-P. Siegal, J.-E. Jaskie, W. Milne and D. McKenzie (1998)

GALLI Giulia, GYGI F., GOLAZ J.-C.
Vibrational and electronic properties of neutral and negatively charged C20 clusters
Physical Review B **57** (1998) 1860-1867

GALLI Giulia, KIM J., CANNING A., HAERLE R.
Large scale quantum simulations using Tight-Binding Hamiltonians and linear scaling methods
1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings Vol. 491, 425-438: Tight-Binding Approach to Computational Materials Science, Eds. P. Turchi, A. Gonis and L. Colombo (1998)

GLADYSHEVSKII R.E., BELLINGERI Emilio, DHALLÉ Marc and FLÜKIGER René
Effects of fluorine substitution in Tl(1223) tapes
Presented at the SPA'97, 6-8 March 1997, Xi'an, China
Publ. in Proc. « Critical currents in superconductors for practical applications »
L. Zhou, H.W. Weber and E.W. Collings, Eds., World Scientific, pp. 253-256

GLADYSHEVSKII R.E., BELLINGERI Emilio, MARTI Frank and FLÜKIGER René
Preparation of High-Purity Tl(1223) Ceramics
Journal of Superconductivity **11**, 1 (1998)

GRASSO G., MARTI Frank, HUANG Yibing and FLÜKIGER René
Development of Ag sheathed tapes with improved microstructure and homogeneity
Journal of Superconductivity **11**, 5 (1998) 489-494

GRASSO G., HUANG Yibing, MARTI Frank, PASSERINI Reynald, GRIVEL J.C. and FLÜKIGER René
Development of Ag sheathed tapes Bi(2223) tapes for power applications with improved homogeneity
Presented at CEC-ICMC 97, July 27 – Aug. 1, 1997, Portland, USA

GRINDATTO D.P., GRIVEL J.C., GRASSO G., NISSEN H.U. and FLÜKIGER René
TEM study of the (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x phase formation in (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x silver sheathed tapes
Physica C **298** (1998) 41

GRIVEL J.-C., FLÜKIGER René
Formation mechanism of the Pb free Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ phase
Superconductors Science Technology **11** (1998) 288-298

GRIVEL J.C., POULSEN H.F., ANDERSEN L.G., FRELLO T., ANDERSEN N.H.,
GIANNINI Enrico, GRINDATTO D.P. and FLÜKIGER René
*Investigations on the formation mechanism of the Bi(2223) phase in bulk samples and
Ag sheathed tapes*
Proc. Intl. Workshop on Superconductivity, ISTEC 98, Okinawa, Japon,
July 12-15, 1998, p. 50

HAYE M.J., MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, DE VITA A., DE LEEUW
S.W., CAR Roberto
Structure of liquid GexSe1-x at the stiffness threshold composition
Physical Review B **58** (1998) R14661-R14664

HEEDE S., ULLRICH M., FREYHARDT H.C., GLADYSHEVSKII R.E.,
BELLINGERI Emilio and FLÜKIGER René
Phase formation and growth kinetics of high Tc superconducting Tl(1223) ceramics
Journal of Superconductivity **11** (1998) 97

HUANG Yibing and FLÜKIGER René
Reducing ac losses of Bi(2223) multifilamentary tapes by oxide barriers
Physica C **294** (1998) 71-82

HUANG Yibing, DHALLÉ Marc, WITZ Grégoire, MARTI Frank,
GIANNINI Enrico, WALKER Eric, PASSERINI Reynald, POLCARI Abino,
CLERC S., KWASNITZA K. and FLÜKIGER René
Development of Bi(22232) multifilamentary tapes with low ac losses
Journal of Superconductivity **11**, 5 (1998) 495-505

HUANG Yibing, GRASSO G., MARTI Frank, ERB Andreas, CLERC S.,
KWASNITZA K. and FLÜKIGER René
Fabrication and microstructure of Bi(2223) multifilamentary tapes with low AC losses
Presented at the SPA'97, 6-8 March 1997, Xi'an, China
Publ. in Proc. « Critical currents in superconductors for practical applications
L. Zhou, H.W. Weber and E.W. Collings, Eds., World Scientific, (1998) pp. 217-224

HUBLER U., JESS P., LANG H. P., ERB Andreas, WALKER Eric, REGIER M.,
SCHILD D., HALBRITTER J. and GÜNTHERRODT H.-J.
*YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals revisited: Scanning probe data on very pure samples grown
in BaZrO₃ crucibles*
Applied Physics A **66** (1998) S1219-S1222

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A., DHARMAVARAM Vasumathi, SHUKLA A.,
SUORTTI P., KOHYAMA M. and BECHGAARD K.
Electron Momentum Densities in TTF-TCNQ
ESRF Highlights 1997/1998, ESRF Grenoble, France, p. 35-36

JACCARD Didier, VARGOZ Emmanuelle, ALAMI-YADRI Khalid and
WILHELM Heribert
Transport properties of heavy fermion compounds
Rev. High Pressure Sci. Technol. **7** (1998) 412-418

JARLBORG Thomas

Ferromagnetic transitions assisted by charge localization in f-band metals:

Band-structure effects in Cerium

Physical Review B **58** (1998) 9599-9602

JIMENEZ S., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto, CHERGUI M.

Dynamics of Structural Relaxation upon Rydberg Excitation of an Impurity in an Ar Crystal

Chem. Phys. **233** (1998) 343-352

JOHNSTON M.D., VOLKOZUB A., CAPLIN A.D., ECKELMANN H., GOLDACKER W., GRASSO G. and FLÜKIGER René

Current distributions in multi-filamentary HTS conductors

Presented at the SPA'97 CONFERENCE, 6-8 March 97, Xi'an (China)

Publ. in Proc. « Critical currents in superconductors for practical applications

L. Zhou, H.W. Weber and E.W. Collings, Eds., World Scientific, (1998) pp. 229-236

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, ERB Andreas and WALKER Eric
Specific Heat Experiments in High Magnetic Fields : d-Wave Symmetry, Fluctuations, Vortex Melting.

In: "The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors (Proceedings of a NATO Advanced Study Institute on the Gap Symmetry in High T_c Superconductors, held September 1-13, 1997, in Cargese, France)", Eds. J. Bok, G. Deutscher, D. Pavuna and S.A. Wolf, Plenum Press, New York and London 1998

JUNOD Alain, GENOUD Jean-Yves, TRISCONNE Gilles and SCHNEIDER T.

Crossing point of the magnetization in high-temperature superconductors.

Physica C **294** (1998) 115-121

KIM J., GALLI Giulia, WILKINS J.W., CANNING A.

Disordered and Ordered C28 Solids

Journal of Chemical Physics **108**, No 6 (1998) 2631-2637

LEWIS L. J., DE VITA A., CAR Roberto

Structure and electronic properties of amorphous indium phosphide from first principles

Physical Review B **57** (1998) 1594-1606

KLÄSER M., KAISER J., STOCK F., MÜLLER-VOGT G. and ERB Andreas

Comparative Study of oxygen diffusion in rare earth $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals (RE=Y, Er, Dy) with different impurity levels

Physica C **306** (1998) 188-198

KWASNITZA K., CLERC St., FLÜKIGER René and HUANG Yibing

Alternating magnetic field losses in high- T_c superconducting multifilamentary tapes with mixed matrix of Ag and $BaZrO_3$

Physica C **299** (1998) 113-124

LEMEE N., GUILLOUX-VIRY M., PERRIN A., SERGENT M., KUGLER Martin,
DECROUX Michel and FISCHER Øystein

*Mesures de densité de courant critique et champ critique sur des films de $Cu_2Mo_6S_8$
déposé in situ par ablation laser*

Proceedings du GDR de Tours, Octobre 1997

MAGGIO-APRILE Ivan, RENNER Christophe, ERB Andreas, WALKER Eric
and FISCHER Øystein

Critical current approaching the depairing limit at twin boundary in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Nature **390** (1997) 487

MAJOR A., FRETWELL H.M., DUGDALE Stephen B. and ALAM M.A.

*Fermi-surface reconstruction from 2D-ACAR data using
maximum-likelihood fitting of wavelet-like functions*

Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) 10507-10515

MARTI Frank, GRASSO G., GRIVEL J.-C. and FLÜKIGER René

Effects of the reaction time on various properties of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ tapes

Superconductors Science & Technology **11** (1998) 485-495

MARTI Frank, GRASSO G., HUANG Yibing and FLÜKIGER René

*Progress in Critical Current Density of Long $Bi(2223)$ Tapes Deformed by Periodic
Pressing*

Superconductors Science & Technology **11** (1998) 1251-1254

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto

*Microscopic Structure of Liquid $GeSe_2$: The Problem of Concentration Fluctuations on
Intermediate Range Distances*

Physical Review Letters **80**, No. 11 (1998) 2342-2345

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto

*Intermediate range order and bonding character in disordered network forming
systems*

Journal of the American Chemical Society, (17.3.1998)

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, DAL CORSO A.

*Structural and electronic properties of small Cun clusters using generalized-gradient
approximations within density functional theory*

Journal of Chemical Physics Vol. **109**, No. 16 (1998) 6626-6630

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, DAL CORSO A.

*A first principles study of small Cun clusters based on local-density and generalized-
gradient approximations to density functional theory*

Computational Materials Science **10** (1998) pp 463-467- Proceedings of the
ICAM/EMRS-97 Spring Meeting, Strasbourg, France, June 16-20.1997

MUSOLINO Vincent, SELONI A., CAR Roberto

First principles study of adsorbed Cu_n ($n=1-4$) microclusters on $MgO(100)$: structural and electronic properties

Journal of Chemical Physics **108** (1998) 5044-5054

MUSOLINO Vincent, SELLONI A., CAR Roberto

Atomic and electronic structure of Cu clusters on MgO

Surface Science **402-404** (1998) 413-417

NEMETSCHKEK R., HACKL R., OPEL M., PHILLIP R., BEAL-MONOD M.T.,
BIERI J. B., MAKI K., ERB Andreas and WALKER Eric

d+s wave superconductivity: Analysis of the electronic Raman data of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and other cuprates

The European Physical Journal B **5** (1998) 495-503

ODA T., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto

Fully Unconstrained Approach to Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe Clusters

Physical Review Letters **80** (1998) 3622-3625

OPEL M., NEMETSCHKEK R., HOFFMANN C., MÜLLER P.F., PHILLIPP R.,
HACKL R., BERGER H., FORRO L., ERB Andreas, WALKER Eric

Pseudogap and Superconducting Gap in the electronic Raman Spectra of underdoped Cuprates

Journal of Physics & Chemistry of Solids **59**, 10-12 (1998) 1942-1946

PALMA A., PASQUARELLO Alfredo, CICOTTI G., CAR R.

Cu^{++} and Li^+ interaction with polyethylene oxide by ab initio molecular dynamics

Journal of Chemical Physics **108**, No. 23 (1998) 9933-9936

PASQUARELLO Alfredo

Interpretation of the vibrational spectra of vitreous silica

Advances in Computational Condensed Materials Science II, p. 13 ,

V. Fiorentini and F. Meloni eds. (Italian Physical Society, Bologna 1998)

PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto

Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica

Physical Review Letters Vol. **80**, No. 23 (1998) 5145-5147

PASQUARELLO Alfredo, HYBERTSEN M.S., CAR Roberto

Interface structure between silicon and its oxide by first-principles molecular dynamics

Nature **396** (1998) 58-60

PASQUARELLO Alfredo, HYBERTSEN M. S., RIGNANESE G.-M., CAR Roberto

Core-level shifts in $Si(001)$ - SiO_2 systems: The value of first-principle investigations

Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices, 89-102, (NATO ASI Series) ed. by E. Garfunkel, E. Gusev and A. Vul, Kluwer, Dordrecht (1998)

PASQUARELLO Alfredo, SARNTHEIN J., CAR Roberto

Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles: Comparison to neutron inelastic scattering experiments

Physical Review B **57** (1998) 14133-14140

PERRET J., FOMPEYRINE J., SEO J.W., MÄCHLER E., FISCHER Øystein, MARTINOLI P. and LOCQUET J.-P.

Critical temperature enhancement by means of substrate-induced pressure

In: Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering III, D. Pavuna and I. Bozovic, eds., Proceedings of SPIE Volume 3481 (July 1998)

POLCARI Albino, DHALLÉ Marc, MARTI Frank, WITZ Grégoire, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

AC transport and magnetic characterisation of multifilamentary Ag-BSCCO(2223) tapes with different filament arrangements

Physica C **310** (1998) 177-181

QUATTROPANI L., MAGGIO-APRILE Ivan, NIEDERMANN P. and FISCHER Øystein

Ballistic-electron-emission-microscopy studies on Au/SiO₂/n-type Si(100) and Ir/SiO₂/n-type Si(100) structures with very thin oxides

Physical Review B **57**, 11 (1998) 6623-6628

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves, KADOWAKI K. and FISCHER Øystein

Pseudogap precursor of the superconducting gap in under- and overdoped

Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}

Physical Review Letters **80** (1998) 149

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, KADOWAKI K., MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein

Observation of the low temperature pseudogap in the vortex cores of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}

Physical Review Letters **80** (1998) 3606

RENNER Christophe, MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein

Rastertunnelspektroskopie auf Hochtemperatur-Supraleitern. Ortsaufgelöste

Tunnelspektroskopie und Abbildung des Flusswirbelgitters

Phys. Bl. **54** (1998) 427

RENNER Christophe, MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein

Vortex lattice imaging and spectroscopic studies of flux lines by scanning tunneling microscopy

In: "The Superconducting State in Magnetic Fields: Special Topics and New Trends", Carlos A.R. Sa de Melo (ed.) World Scientific, Singapore (1998)

REVAZ Bernard, JUNOD Alain and ERB Andreas

Specific Heat Peaks Observed up to 16 Tesla on the Melting Line of Vortex Matter in DyBa₂Cu₃O₇

Physical Review B **58** (1998) 11153-11156

REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves, JUNOD Alain, ERB Andreas and WALKER Eric

The quasiparticle DOS in the vortex state of YBa₂Cu₃O₇ inferred from specific heat measurements

Journal of Physics and Chemistry of Solids **59** (1998) 2118-2120

REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves, JUNOD Alain, NEUMAIER K., ERB Andreas and WALKER Eric

d-Wave Scaling Relations in the Mixed-State Specific Heat of YBa₂Cu₃O₇.

Physical Review Letters **80** (1998) 3364-3367

ROULIN Marlyse, JUNOD Alain and WALKER Eric

Observation of second-order transitions below T_c in the specific heat of YBa₂Cu₃O_x: case for the melting of a vortex glass.

Physica C **296** (1998) 137-152

ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, JUNOD Alain, ERB Andreas and WALKER Eric

High resolution specific heat experiments on the vortex melting line in MBa₂Cu₃O_x (M = Y, Dy, Eu) single crystals : Observation of first- and second-order transitions up to 16 Teslas

Proc. of the NATO Advanced Study Institute on the Physics and Material Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics, Kusadasi, Turkey (Aug. 1998)

Kluwer Academic Publisher, Sam Bose and Ram Kossowski, eds.

ROULIN Marlyse, JUNOD Alain, ERB Andreas and WALKER Eric

Calorimetric Transitions on the Melting Line of the Vortex System as a function of Oxygen Deficiency in High-Purity YBa₂Cu₃O_x.

Physical Review Letters **80** (1998) 1722-1725

SALLUZZO M., MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein

Properties of superconducting Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_{7-d} thin films deposited by dc magnetron sputtering

Applied Physics Letters **73** (1998) 683

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas

Temperature dependent effects on the electronic structure, resistivity and electron-phonon coupling of HgBa₂CuO₄

Journal of Physics & Chemistry of Solids **59** (1998) 2121-2124

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas

Calculated transport and magnetic properties of some perovskite metallic oxides AMO₃
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 494, editors M F Hundley et al, (MRS Warrendale 1998), 175-180

SCHULZ G.W., KLEIN C., WEBER H.W., NEUMÜLLER H.W.,
GLADYSHEVSKII R.E. and FLÜKIGER René
Critical Currents in Neutron Irradiated Bi- and Tl-based Tapes
Proceedings of EUCAS, Int. Phys. Conf. Ser. No 158, 1997 IOP Publishing Ltd,
p. 1105-1108

SRIKANTH H., ZHAI Z., SRIDHAR S., ERB Andreas and WALKER Eric
Systematics of two-component superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{6.95}$ from microwave measurements of high quality crystals
Physical Review B **57** (1998) 7986-7996

SRIKANTH H., ZHAI Z., SRIDHAR S. and ERB Andreas
Microwave properties of YBCO crystals grown in $BaZrO_3$ crucibles: Influence of c-axis currents
Journal of Physics & Chemistry of Solids **59** (1998) 2105-2109

TYBELL Thomas, AHN Charles H. and TRISCONE Jean-Marc
Control and imaging of ferroelectric domains over large areas with nanometer resolution in atomically smooth epitaxial $Pb(Zr,Ti)O_3/SrRuO_3$ thin films.
Applied Physics Letters **72** (1998) 1454

TYBELL Thomas, AHN Charles H. and TRISCONE Jean-Marc
Writing electronic nanofeatures in epitaxial oxide heterostructures.
Helvetica Physica Acta **71** (1998) S1

UMA S., SCHNELLE W., GMELIN E., RANGARAJAN G., SKANTHAKUMAR S.,
LYNN J.W., WALTER R., LORENZ T., BÜCHNER B., WALKER Eric and ERB
Andreas
Magnetic ordering in Single crystals of $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Journal of Physics: Condensed Matter **10** (1998) L33-L39

VARGOZ Emmanuelle and JACCARD Didier
Superconducting and normal properties of $CeCu_2Ge_2$ at high pressure
Journal of Magnetism & Magnetic Materials **177-181** (1998) 294-295

VOLKOZUB A.V., CAPLIN A.D., HUANG Yibing, FLÜKIGER René, GRASSO G.,
ECKELMANN H., QUILITZ M., GOLDACKER W.
Current distributions in multifilamentary conductors: the influence of intergrowths
Physica C **310** (1998) 159-162

WILHELM Heribert and JACCARD Didier
Transport properties of $CeRu_2Ge_2$ at high pressure
Solid State Communications **106** (1998) 239-242

WILLEMIN M., ROSSEL C., HOFER J., KELLER H., ERB Andreas and
WALKER Eric
Strong shift of the irreversibility line in the high T_c superconductors upon vortex shaking with an oscillating magnetic field
Physical Review B **58** (1998) R5940-R5943

YOON Y., PFROMMER B. G., MAURI Francesco, LOUIE S.G.
NMR chemical shifts in hard carbon nitride compounds
Physical Review Letters **80** (1998) 3388

7.2 Publications à paraître

AHN Charles H., TYBELL Thomas, KUFFER Olivier, BEASLEY M.R.,
FISCHER Øystein and TRISCONÉ Jean-Marc
Scanning probe microscopy for the imaging and control of complex oxides
To appear in the Proceedings of the 4th Workshop on Oxide Electronics, December 8-9,
Maryland, US, 1997

ALAMI-YADRI Khalid, JACCARD Didier and ANDREICA D.
Thermopower of Yb heavy fermion compounds at high pressure
Journal of Low Temperature Physics **114** (1999)

ALAMI-YADRI Khalid, WILHELM Heribert and JACCARD Didier
Transport properties of Yb-compounds under high pressure
Proceedings of the International Conference SCES, Paris (15-18 juillet 1998)
Physica B

ANDREICA D., ALAMI-YADRI Khalid, JACCARD Didier, AMATO A. and
SCHENK A.
Transport properties of Yb(Cu_{1-x}Ni_x)₂Si₂
Proceedings of the International Conference SCES, Paris (15-18 juillet 1998)
Physica B

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII R.E., MARTI Frank and FLÜKIGER René
Preparation of Highly Textured Tl(1223)/Ag Superconducting Tapes
IEEE Trans. On Appl. Supercond. Proc. Of ASC 98 (accepted)

BELLINGERI Emilio, GRASSO G., GLADYSHEVSKII R.E., GIANNINI Enrico,
MARTI Frank, DHALLÉ Marc and FLÜKIGER René
Fluorine substitution in High temperature superconductors
International Journal of Mod Phys. B (accepted)

BONARD J.-M., STOECKLEY T., DE HEER W.A., CHATELAIN A., CHARLIER J.-
C., BLASE X., DE VITA A., CAR Roberto
*Characterization of the electronic density of charge at the tip of single-wall carbon
nanotubes by field emission microscopy*
Submitted for publication in Physical Review Letters (1998)

EVEN-BOUDJADA S., TRANCHANT V., CHEVREL R., SERGENT M.,
CROSNIER-LOPEZ M.-P., LALIGANT Y., RETOUX R., DECROUX Michel
*One possible explanation of the major Jc limiting factor at the PbMo6S8 granular
superconductor grains surface*
Materials Letters, accepted July 1998

GLÉMOT L., BRISON J.-P., FLOUQUET J., BUZDIN A.I., SHEIKIN I., JACCARD Didier, THESSIEU C. and THOMAS F.

Pressure dependence of the upper critical field of the heavy fermion superconductor UBe_{13}

Physics Review Letters **82** (1999)

GLÉMOT L., BRISON J.-P., FLOUQUET J., BUZDIN A.I. and JACCARD Didier

Strong coupling superconductivity in heavy-fermion systems

To be published in Physica C

GRASSO G., SIRI A.S., MARTI Frank and FLÜKIGER René

Preparation of Ag-sheathed Bi(2223) tapes for magnet applications

Proc. of ASC 1998, Palm Desert 14-19th september 1998, accepted in IEEE Trans.

Appl. Supercond.

GRASSO G., CIMBERLE M.R., FERDEGHINI C., SIRI A.S., MARTI Frank and FLÜKIGER René

Temperature dependence of the intragrain critical current density in polycrystalline Ag-sheathed Bi(2223) tapes

Proc. of ASC 1998, Palm Desert 14-19th september 1998, accepted in IEEE Trans.

Appl. Supercond.

GRASSO G., SIRI A.S., MARTI Frank, HUANG Yibing, FLÜKIGER René, CARACINO P. and MARTINI L.

Recent developments of Bi(2223)/Ag tapes for practical applications

Satte 9, accepted in Journal of Modern Physics B.

HUANG Yibing, MARTI Frank, GRASSO G., WITZ Grégoire, PASSERINI Reynald, and FLÜKIGER René

Enhancing the Engineering Critical Current Density of Bi(2223) Multifilamentary Tapes by Two-Axes Rolling and Periodic Pressing

Proc. of ASC 1998, Palm Desert 14-19th september 1998, accepted in IEEE Trans.

Appl. Supercond.

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A. and KOHYAMA M.

Ab-initio pseudopotential calculation for $(TMTSF)_2ClO_4$

To be published in J. Phys. Condens. Matter

JACCARD Didier, WILHELM Heribert, ALAMI-YADRI Khalid and VARGOZ Emmanuelle

Magnetism and superconductivity in heavy fermion compounds at high pressure

Proceedings of the International Conference SCES, Paris (15-18 juillet 1998)

Physica B

JUNOD Alain, ERB Andreas and RENNER Christophe
Specific heat of high temperature superconductors in high fields at T_c : from BCS to the Bose-Einstein condensation.

To be published in "ACS'98 First Euroconference on Anomalous Complex Superconductors, Crete, Greece, Sept. 26-Oct. 3, 1998", Eds. P.B. Littlewood and G. Varelogiannis, special volume of Physica C, Elsevier, Amsterdam 1999.

MANUEL Alfred A.

Positron Annihilation (in High- T_c superconductors)

Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths

MARTI Frank, GRASSO G., HUANG Yibing, WITZ Grégoire, PASSERINI Reynald, DHALLÉ Marc, GIANNINI Enrico, BELLINGERI Emilio, WALKER Eric and FLÜKIGER René

Improved J_c of Multifilamentary Bi,Pb(2223)/Ag Tapes by Periodic Pressing

Proc. of ASC 1998, Palm Desert 14-19th september 1998, accepted in IEEE Trans.

Appl. Supercond.

MARTI Frank, GRASSO G., DHALLÉ Marc, GRIVEL J.-C. and FLÜKIGER René
The Influence of Long Reaction Time on Various Properties of Monocore Bi-2223/Ag Tapes

Proc. of ASC 1998, Palm Desert 14-19th september 1998, accepted in IEEE Trans.

Appl. Supercond.

MARTI Frank, GRASSO G., HUANG Yibing, DHALLÉ Marc, WITZ Grégoire, PASSERINI Reynald, GIANNINI Enrico, BELLINGERI Emilio, WALKER Eric and FLÜKIGER René

Progress in Improving J_c of Long Bi(2223) Tapes by Periodic Pressing

Proc. of ISS 1998, Fukuoka 16-19th november 1998, Accepted in Advances in

Superconductivity , Springer Verlag Tokyo; Japan.

MARTI Frank, HUANG Yibing, DHALLÉ Marc, WITZ Grégoire, GIANNINI Enrico, ERB Andreas, WALKER Eric, CLERC St., KWASNITZA K. and FLÜKIGER René
Development of Bi(2223) Tapes with Low AC Losses

Proc. of ISS 1998, Fukuoka 16-19th november 1998, Accepted in Advances in

Superconductivity , Springer Verlag Tokyo; Japan.

MAURI Francesco, PFROMMER B. G., LOUIE S. G.

Imaging surface electronic states with NMR

Submitted for publication to Nature (1998)

PETER Martin, MANUEL Alfred A. and ERB Andreas

Positron annihilation in superconducting 123 compounds

Intern. J. Modern Physics B

PRICE DAVID L., PASQUARELLO Alfredo

Number of independent partial structure factors for a disordered n-component system

Physical Review B **59**, 5-7, 1999

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, KADOWAKI K., MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein

STM vortex core spectroscopy and non-BCS pairing in high temperature superconductors

To be published in the ISS98 proceedings, June 1999

ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, JUNOD Alain, ERB Andreas and WALKER Eric
High resolution specific heat experiments on the vortex melting line in $MBa_2Cu_3O_x$ ($M=Y, Dy$ and Eu) crystals: observation of first- and second-order transitions up to 16 T.

To be published in "Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics (Proceedings of the NATO Adv. Study Inst., Kusadasi, Turkey, July 26-Aug. 8, 1998)", Eds. R. Kossowsky, S.M. Bose, V. Pan and H.Z. Durusoy, Kluwer, 1999.

SHUKLA A., BARBIELLINI B., ERB Andreas, MANUEL Alfred A., BUSLAPS T., HONKIMAKI V. and SUORTTI P.

Hole depletion and localization due to disorder in insulating $Yba_2Cu_3O_{7-d}$: a Compton scattering study

To be published in Physical Review B

TYBELL Thomas, AHN Charles H., FOETH M. and TRISCONNE Jean-Marc

Control of the ferroelectric polarization in $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$

To appear in the Proceedings of the ISAF XI conference, Montreux, Switzerland, August 24-27 1998.

TYBELL Thomas, AHN Charles H., ANTOGNAZZA Louis and TRISCONNE Jean-Marc
Etude et modification locales de la structure de domaines ferroélectriques dans des couches minces de $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$

To appear in the journal of "La société française du vide"

WILHELM Heribert, ALAMI-YADRI Khalid, REVAZ Bernard and JACCARD Didier

Detailed investigation of the magnetic phase diagram of $CeRu_2Ge_2$ up to 11 GPa

Physical Review B **59** (1999) in press

WILHELM Heribert and JACCARD Didier

$CeRu_2Ge_2$ at high pressure analogous to $CeRu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$

Proceedings of the International Conference SCES, Paris (15-18 juillet 1998)

Physica B

WINKELMAN H., ABD-ELMEGUID M.M. MICKLITZ H., ALAMI-YADRI Khalid, JACCARD Didier and SANCHEZ J.-P.

Direct observation of magnetic order in $YbCu_2Si_2$ under high pressure

Proceedings of the International Conference SCES, Paris (15-18 juillet 1998)

Physica B

7.3 Thèses de doctorat

REVAZ Bernard

Mesures thermodynamiques de composés à électrons fortement corrélés supraconducteurs ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_d$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_d$) et magnétique (CeRu_2Ge_2)
Juillet 1998

ROULIN Marlyse

Specific heat of the high- T_c superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ near T_c , versus the oxygen concentration (fluctuations, scaling laws, melting of the vortex solid)
Mars 1998

SANTI Gilles

Ab-initio calculations of electronic structure and properties of some perovskite oxides: high- T_c superconductors and magnetic materials
Juin 1998

VARGOZ Emmanuelle

Propriétés de transport sous pression de composés à fermions lourds supraconducteurs : CeCu_2 , CeCu_2Ge_2 et CeCu_2Si_2
Juillet 1998

7.4 Travaux de diplôme

FAVRE Nicolas

Etude d'énergies d'activation de vortex à partir de mesures inductives sur des couches minces supraconductrices
Août 1998

GREGOR Thomas

Ab-initio NMR Chemical Shift Calculations for Finite Systems
Novembre 1998

SCHINDL Michael

Croissance biaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sur Argent et SrTiO_3
Octobre 1998

WITZ Grégoire

Techniques de réduction des pertes A.C. des rubans de $\text{Bi}(2223)/\text{Ag}$, étude de nouvelles barrières par les couples de diffusion
Juillet 1998

7.5 Travaux de licence

GUTIÉRREZ RÍOS Daniel

Préparation et étude des couches minces supraconductrices

Octobre 1998

PERRON Olivier

Métallurgie des supraconducteurs

Février 1998