

RAPPORT SCIENTIFIQUE

1997

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

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

TABLE DES MATIERES

1 GROUPE DU PROFESSEUR R. CAR	4
1.1 Physique numérique de la matière condensée (IRRMA)	4
1.2 Groupe de calcul numérique	6
2 GROUPE DU PROFESSEUR Ø. FISCHER	11
2.1 Surfaces : Spectroscopie à effet tunnel à basse température	11
2.2 Surfaces : Nanostructures réalisées par STM	17
2.3 Couches minces et multicouches	22
2.4 Supraconducteurs à hauts champs critiques : les phases de Chevrel	28
2.5 Propriétés électroniques par annihilation de positrons et diffusion Compton	31
3 GROUPE DU PROFESSEUR R. FLÜKIGER	36
3.1 Nouveaux équipements	36
3.2 Cristallogenèse	37
3.3 Etudes thermodynamiques	39
3.4 Croissance texturée des supraconducteurs à haut Tc	41
3.5 Mesures à basse température	46
4 GROUPE DU PROFESSEUR J. SIERRO	52
4.1 Thermodynamique de supraconducteurs à haute température critique	52
4.2 Transport sous haute pression	62
5 GROUPE DU PROFESSEUR J.-M. TRISCONE	68
Structures épitaxiales combinant ferroélectriques, oxydes métalliques et supraconducteurs : contrôle et étude locale des propriétés ferroélectriques, écriture électronique non-volatile.	68
5.1 Contrôle, modification et visualisation de la polarisation ferroélectrique	69
5.2 Etude locale de la polarisation	71
5.3 Préparation de couches d'YBa ₂ Cu ₃ O ₇ sous-dopées et effet de champ ferroélectrique	71

5.4 Salle blanche	72
6 COLLABORATIONS	73
7 PUBLICATIONS	79
7.1 Publications parues en 1997	79
7.2 Publications à paraître	94
7.3 Thèses de doctorat	100
7.4 Travaux de diplôme	100
7.5 Travaux de licence	101

1 Groupe du Professeur R. Car

1.1 Physique numérique de la matière condensée (IRRMA)

L'activité de recherche du groupe est poursuivie au sein de l'IRRMA (Institut Romand de Recherche Numérique en Physique des Matériaux) et menée par trois unités :

- Quantum Simulations of Materials (chef d'unité : R. Car)
- Structural and Electronic Properties of Materials (chef d'unité : A. Baldereschi)
- Quantum Correlations in Condensed Matter Systems (chefs d'unité : D. Baeriswyl et H. Beck)

Ces trois unités correspondent aux axes principaux de recherche de l'institut. Une description succincte de l'activité de recherche de l'unité dirigée par M. Car est donnée ci-dessous.

Quantum Simulations of Materials

Le but de ce projet est de développer des méthodes avancées pour la simulation de matériaux réels, ainsi que d'appliquer ces méthodes à l'étude de systèmes d'intérêt fondamental et technologique.

L'approche de base est constituée par des techniques de dynamique moléculaire quantique, qui permettent de calculer simultanément et de façon consistante les trajectoires atomiques ainsi que l'évolution des liaisons chimiques dans un agrégat atomique ou dans un système condensé.

Les principaux thèmes de recherche ont été les suivants :

- Modélisation microscopique de surfaces et d'interfaces, avec intérêt aux phénomènes de transformation structurelle, ainsi qu'aux phénomènes de déposition et de croissance; les systèmes étudiés sont semiconducteur sur semiconducteur, oxyde sur semiconducteur, métal sur oxyde, semiconducteurs composés à large bande interdite.
- Modélisation de petits agrégats atomiques (agrégats métalliques, fullerènes) et des nanotubes à base de carbone.
- Modélisation microscopique de systèmes désordonnés (liquides et amorphes); systèmes d'intérêt : oxydes amorphes (en particulier silica), eau, semi-conducteurs amorphes.
- Calcul de diagrammes de phase à pression et température finie par des méthodes ab-initio.

- Modélisation de systèmes d'intérêt chimique : molécules organiques, zéolites, réactions catalytiques.
- Développement de nouvelles méthodes et techniques numériques pour l'étude quantique de systèmes avec un grand nombre d'atomes.

Les principaux résultats obtenus en 1997 ont été les suivants :

- Etude de l'incorporation de l'azote à l'interface entre le Si(001) et le SiO₂. Nous avons calculé le déplacement du niveau de coeur 1s de l'azote pour plusieurs modèles d'interface. Ceci nous a permis de comprendre l'origine du large déplacement observé en photoémission pour ce niveau de coeur en fonction de l'épaisseur de l'oxyde. L'introduction d'une petite concentration d'azote à l'interface entre Si et SiO₂ est importante pour la technologie des dispositifs électroniques à cause du fait que le dioxyde de silicium contenant de l'azote donne lieu à une diffusion fortement réduite des impuretés dopantes à l'interface.
- Etude du spectre infrarouge du SiO₂ amorphe. Nous avons calculé les tenseurs de charge dynamique de Born à partir de calculs microscopiques ab-initio en nous basant sur une formulation moderne de la polarisation électronique dans les diélectriques utilisant le concept de phase de Berry. Nos calculs montrent que les intensités du spectre dépendent sensiblement des tenseurs de charge dont les composantes anisotropiques ne peuvent pas être négligées. En outre nos calculs montrent comment les charges de Born dépendent des propriétés locales de la structure amorphe.
- Nous avons calculé le déplacement chimique mesuré par RMN dans les couches minces de diamant polycristallines et amorphes. Nos calculs sont en très bon accord avec l'expérience et nous permettent de tirer des conclusions intéressantes concernant la croissance des couches polycristallines ainsi que la structure des couches amorphes.
- Nous avons étudié par dynamique moléculaire ab-initio la croissance de nanotubes composés de bore et d'azote (BN). Cette étude nous a permis de comprendre que les spécificités de ces nanotubes par rapport aux nanotubes purement de carbone sont dues au fait que dans les nanotubes de BN les liaisons hétéropolaires B-N sont fortement préférées aux liaisons homopolaires (B-B et N-N). Les conséquences de cela pour la topologie du réseau ont une grande influence sur les propriétés de croissance.
- L'interaction d'agrégats métalliques avec des surfaces d'oxide comme le MgO a d'importantes conséquences pour la croissance de couches minces métalliques et pour la catalyse. Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques d'agrégats du cuivre sur une surface de MgO. Nos calculs sont en bon accord avec des mesures récentes et nous indiquent les mécanismes microscopiques de croissance.

1.2 Groupe de calcul numérique

Prof. R. Car, Dr T. Jarlborg, Dr S. Dugdale, G. Santi

1.2.1 Structure électronique et propriétés en fonction de la température

A basse température, nous considérons les excitations électroniques de façon auto-cohérente pour décrire certaines propriétés à basse température. Quand T devient comparable avec la température de Debye pour le système en considération, il faut ajouter aux excitations électroniques le désordre thermique. Cela est souvent fait en introduisant un désordre thermique dans une supercellule.

a) FeSi

La susceptibilité magnétique $\chi(T)$ de ce semi-conducteur passe de zéro à $T = 0$ à une très haute valeur pour $T \sim 400$ K. A cette température FeSi se comporte comme un métal paramagnétique. Nos calculs montrent, comme d'autres calculs pour FeSi, qu'il y a un gap $E_g \sim 6$ mRy, en accord avec des mesures de résistivité à basse T , si la structure est parfaitement ordonnée. Cependant dans nos calculs, un désordre est introduit dans des supercellules ayant entre 8 et 64 atomes par cellule; le gap est complètement rempli quand le désordre correspond à 300 K ou plus. Le système est métallique et caractérisé par un facteur de Stoner comparable à un système comme le Pd. Le $\chi(T)$ calculé est en bon accord avec la valeur mesurée. Le remplissage du gap est une fonction de T , et la densité d'état peut être comparée aux mesures de photoémission ou de tunneling.

b) Densité d'impulsion dans des alcalins

Les températures de Debye dans les alcalins sont assez basses. En conséquence, on s'attend à ce que ces matériaux soient caractérisés par un désordre important déjà à la température ambiante. Parce que des mesures de profil Compton (PC) sur Li et Na sont faites à température ambiante, nous voulons calculer le PC à T variable entre 0 et ~ 300 K afin de voir si l'écart entre les calculs traditionnels et les mesures pourraient s'expliquer par le désordre thermique. L'effet sur l'électron de valence est que la densité d'impulsion devient plus délocalisée avec le désordre, qui sera aussi l'effet d'une plus grande corrélation électron-électron. Cependant, l'effet de Debye-Waller sur les électrons de cœur devrait être important aussi, et il va dominer la contribution de valence surtout dans le Na. A cela s'ajoute qu'un certain désordre serait présent déjà à $T = 0$ à cause du "zero-point motion" pour les éléments légers.

c) Systèmes avec électron f

L'étude de la chaleur spécifique électronique C_{el} des composés dits "fermions lourds" tels que $CeCu_2Si_2$, $CeRu_2Si_2$, $CeRu_2Ge_2$ etc... a montré qu'une forte augmentation de C_{el} est corrélée avec un transfert de charge vers le "f" en fonction de T . Un système a été étudié en fonction de la pression. Les résultats sont variables à basse température. De

petits détails dans la densité d'état peuvent modifier le transfert de charge et le résultat pour C_{el} . Le résultat pour une assez grande température (≥ 50 K) sont plus stables, mais c'est au-dessus de la région typique pour les fermions lourds.

Dans des calculs spin-polarisés pour le Ce fcc, on obtient un état ferromagnétique pour un certain volume, pendant que le facteur de Stoner n'est pas plus grand que 1 pour le même volume. Nous avons étudié ce problème en faisant des calculs en fonction de T et de champ magnétique H. L'effet de ces deux variables sur l'énergie totale est semblable et on peut conclure que le magnétisme est partiellement une cause de redistribution de charge. Les structures particulières de la densité d'état "f" du Ce sont cruciales pour avoir ce résultat. Cette modification du paramètre de Stoner sera négligeable dans d'autres métaux comme La ou Pd, mais elle pourrait être plus importante dans certains composés de Ce. Les résultats montrent une plus grande sensibilité à basse T.

1.2.2 Couplage électron-phonon et propriétés de transport des composés à haute T_c

Nous avons étudié surtout le système $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ (HBCO) car, avec une seule surface de Fermi et un seul plan CuO_2 , c'est probablement un représentant typique des composés à haute T_c . Nous calculons la partie électronique (η) du couplage électron-phonon λ . Il y a trois modes qui semblent importants pour λ : les vibrations selon l'axe c du Ba et de l'oxygène apical, et le "breathing mode" des oxygènes des plans. Nous avons trouvé trois possibilités pour avoir une augmentation de λ : premièrement, à basse température, on peut montrer que la redistribution de la charge, qui est nécessaire pour écranter certains modes à haute fréquence, n'est pas possible par la conduction normale. Deuxièmement, à plus haute température, quand il faut considérer les amplitudes des vibrations, nous sommes à la limite d'un changement important de la structure électronique près de E_F . Pendant une vibration lente, la densité d'état peut être plus grande et temporairement augmenter λ pour des modes rapides. Ce mécanisme offre en outre une explication de la réduction de la résistivité selon l'axe c avec T, parce qu'il consiste en une plus grande interaction entre les couches CuO_2 . Finalement, nos résultats avec le dopage d'oxygène montrent que le changement de la densité d'état est important, proche de l'impureté, et λ augmente. Ces calculs ont été faits en utilisant des supercellules ayant au maximum 52 sites par cellule. Les résultats vont servir à calculer le T_c et la symétrie du gap supraconducteur.

Les propriétés de transport de HBCO ont été calculées à partir de la structure électronique avec la méthode des tétraèdres. Dans l'approximation du temps de relaxation (τ) isotrope, on obtient une anisotropie de la résistivité ρ_c/ρ_{ab} d'environ 300. Cette anisotropie varie fortement (d'environ 50 jusqu'à 700) avec la position de la singularité de van Hove relativement au niveau de Fermi (effet du dopage). Nous avons également calculé la contribution à la conductivité selon l'axe c des différents atomes. La densité d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ provient essentiellement des plans de CuO_2 . Néanmoins, la vitesse de Fermi v_F (selon c) des électrons entre les plans est plus grande et comme la contribution à la conductivité est proportionnelle à $N(E_F)v_F^2$, il y a compensation et les contributions des plans et des parties interstitielles sont comparables. Les propriétés de transport ainsi calculées et un modèle simple nous

permettent d'estimer que, pour le choix le plus pessimiste de τ , le temps nécessaire à l'écrantage est environ 100 fois la fréquence phononique typique, ce qui confirme donc l'hypothèse de l'écrantage faible.

1.2.3 *Etude des propriétés électroniques et magnétiques des oxydes pérovskites de type ABO_3 ($A = Nd, Sr, Ca, B = Ru, Mn$)*

Les oxydes pérovskites, de symétrie pseudo-cubique, possèdent des propriétés physiques très intéressantes. Nous nous étions précédemment concentrés sur l'étude des oxydes ternaires à base de Ru et nous avons élargi notre champ d'investigation aux manganates.

Le calcul des propriétés magnétiques du $CaRuO_3$ a été étendu au cas antiferromagnétique (AF). En effet, la présence d'un ordre magnétique de type AF dans ce système est sujette à caution. Ce composé est cependant si sensible aux paramètres de calcul qu'il ne nous a pas été possible de déterminer l'ordre magnétique de l'état fondamental à l'aide de la comparaison des énergies totales.

Les manganates ont récemment suscité un vif intérêt tant pour leur potentiel d'applications technologiques que pour leurs propriétés physiques, notamment la « magnétorésistance colossale ». Nous avons calculé la structure électronique des composés $CaMnO_3$ (CMO), et $Nd_{1-x}Sr_xMnO_3$ pour $x = 0$ (NMO), 0.5 (NSMO) et 1 (SMO) à l'aide de la méthode LMTO dans l'approximation de la densité locale. Tous ces calculs ont été faits pour une maille de symétrie cubique, ce qui est exact pour CMO mais pas pour NSMO qui montre une légère orthorhombicité.

Les densités d'états (DE) de tous ces oxydes sont très similaires (à l'exception de la contribution des électrons f dans NSMO) et montrent toutes un grand pic dû aux électrons Mn-d (ou Ru-d) au niveau de Fermi E_F , ainsi qu'une structure entre environ -7 eV et -2 eV (relativement à E_F) dominée par les électrons O-p.

La structure électronique du CMO a été calculée pour différentes configurations magnétiques, à savoir non-magnétique (NM), ferromagnétique (FM) et anti-ferromagnétique de type G (AF-G) et de type A (AF-A), c'est-à-dire pour un arrangement des spins de type NaCl ou en plans respectivement. Les deux états de plus basse énergie, qui sont quasiment indiscernables (différence d'énergie < 1 mRy) sont les configurations FM et AF-G, l'état AF-A venant 14 mRy au-dessus et l'état NM beaucoup plus haut. Le moment magnétique porté par le Mn est de $2.70 \mu_B$ dans le cas FM et $2.64 \mu_B$ dans le cas AF. De plus, l'état FM est semi-métallique, c'est-à-dire que le transport n'est fait que par un type de spin. Nos résultats sont en bon accord avec des calculs utilisant la méthode FLAPW (sauf pour ce qui est de l'énergie totale).

Le NSMO, dont la synthèse n'a été réalisée que très récemment, est très sensible au dopage. Pour un dopage de $x = 0.5$, il est AF (type CE) isolant à basse température et devient FM métallique au-dessus d'environ 150 K. Les motivations principales pour cette étude sont d'une part la compréhension des propriétés des couches minces fabriquées par S. Reymond dans le groupe du Prof. Ø. Fischer, et d'autre part le fait que

c'est, à notre connaissance, le premier calcul de structure électronique pour ce matériau. Les configurations magnétiques NM, FM et AF de type G (approximation du type CE) ont été considérées. Nous avons également examiné plusieurs cas pour le traitement des électrons Nd-f : valence, coeur non-polarisé, coeur polarisé. Quand la bande f est incluse dans la valence, elle se polarise presque complètement et le moment magnétique total est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Comme sa dispersion est extrêmement faible, on peut l'inclure dans le coeur (cas polarisé). Ceci a l'avantage de stabiliser la solution numérique perturbée par l'immense DE due aux électrons f au niveau de Fermi. Dans ce cas, on obtient une solution métallique pour la configuration FM avec un moment magnétique total de $3.3 \mu_B/\text{Mn}$ (avec la contribution des électrons f) en assez bon accord avec l'expérience, et une solution isolante pour le cas AF-G avec un petit gap d'environ 0.2 eV. Ce gap est cependant très sensible à la variation de la constante de maille (application d'une pression hydrostatique) et disparaît si la maille est diminuée. Ceci donne une piste pour l'interprétation des propriétés des couches minces de NSMO. Nos résultats montrent donc l'importance des électrons f pour le magnétisme et qu'aucun « ordre de charge » n'est requis pour expliquer le transport dans ce matériau. De plus, la grande sensibilité par rapport au dopage pourrait s'expliquer par la variation du nombre d'électrons f.

1.2.4 Propriétés du CeRu_2Ge_2 en fonction de la pression

Le CeRu_2Ge_2 (étudié par les Dr Wilhelm et Jaccard dans le groupe du Prof. J. Sierro) possède un diagramme de phase particulièrement intéressant. Nous avons calculé la structure électronique pour différentes pressions, températures et dans les cas non-magnétique et ferromagnétique. Nous obtenons un module de compressibilité B de 1.04 Mbar en bon accord avec l'expérience. La température (qui n'intervient que via la fonction de Fermi-Dirac dans notre calcul) semble avoir peu d'effet sur les propriétés globales comme l'énergie totale ou le moment magnétique. Par contre, le moment magnétique est très sensible à la variation de la pression, variant de $0 \mu_B$ pour un volume de la maille de 75 \AA^3 à $0.8 \mu_B$ pour 100 \AA^3 . La différence d'énergie totale entre les configurations magnétiques et non-magnétique est cependant étonnamment faible et plus petite que les incertitudes statistiques. Il ne nous a donc pas été possible de prédire si l'état fondamental était ordonné magnétiquement, mais cette faible différence d'énergie nous permet de comprendre d'une certaine façon pourquoi les transitions sont si proches dans ce matériau.

1.2.5 Calculs (et mesures) de profils Compton et annihilation de positrons

Cette année nous avons maintenu nos collaborations avec plusieurs groupes faisant des mesures de la densité d'impulsion électronique, à savoir des expériences de diffusion Compton et d'annihilation de positrons (2D-ACAR). Notre rôle est de fournir un soutien théorique à ces groupes, ainsi que de suggérer des sujets intéressants à examiner sur la base de nos prédictions théoriques.

Nous avons continué nos investigations de l'effet de température sur les profils Compton des métaux alcalins (métaux à faible densité). En utilisant des supercellules pour simuler

la désordre thermique, nous avons calculé la densité d'impulsion en fonction de la température. Ces résultats montrent que l'effet de désordre thermique est très semblable à l'effet de corrélation électronique. Ceci affecte donc l'interprétation des données Compton puisque toutes les expériences sur Li (le métal le plus simple) ont été faites à température ambiante. Nous prévoyons une collaboration avec le Prof. Schülke à l'ESRF (Grenoble) en été afin de mesurer la dépendance en température des profils Compton. Ce projet est aussi décrit dans le paragraphe 1.1.1 b).

Nous avons aussi calculé des profils Compton magnétiques (densité de spin dans l'espace réciproque) afin de compléter les résultats des expériences du groupe du Prof. Cooper sur Ni. Ces calculs ont montré que les profils Compton magnétiques (PCM) sont sensibles au traitement de l'échange-corrélation. De plus, même si l'utilisation de l'approximation GGA ("Generalised Gradient Approximation") n'a pas amélioré l'accord entre le moment magnétique calculé et mesuré, nous avons obtenu un meilleur accord pour la densité d'impulsion.

Nous avons fait très récemment une expérience PCM à l'ESRF pour mesurer Gd pur et l'alliage Gd70-Y30 en collaboration avec les groupes des Profs. Cooper et Palmer et du Dr. Alam. Ceci était une partie d'un projet pour étudier l'effet de la topologie de la surface de Fermi sur l'ordre magnétique dans les alliages. Afin d'aider l'interprétation des expériences de des 2D-ACAR faites à Bristol, nous avons entrepris également des calculs de la densité d'impulsion et afin de vérifier si l'ordre (ferromagnétique ou antiferromagnétique) est dû à la taille et la forme d'une région spéciale de la surface de Fermi.

Notre intérêt dans le traitement des données 2D-ACAR a été maintenu. En collaboration avec le groupe du Dr. Alam, nous avons participé à la mise au point d'une technique utilisant les ondelettes pour supprimer le bruit dans les spectres 2D-ACAR. L'avantage de cette technique sur la transformation de Fourier est qu'elle évite le lissage des données, ce qui est très important pour la reconstruction d'images 3D. Avec le Dr. G. Kontrym-Sznajd et le Prof. R.N. West, nous avons étudié des algorithmes pour faire des reconstructions efficaces pour la densité d'impulsion et la surface de Fermi.

Avec les Drs. A. Shukla et T. Buslaps, nous avons étudié la structure électronique de FeSi sur le spectromètre Compton à haute résolution à l'ESRF. Finalement, nous faisons aussi partie d'une équipe, composée des groupes des Dr. Alam, Prof. Shiotani, Prof. Loupias et Dr. Manuel, qui étudient les alliages de Cr-V avec le spectromètre Compton à haute résolution à l'ESRF pour comprendre la fermiologie de ce système (en relation avec les multicouches magnétiques).

D'autres systèmes, notamment les alliages contenant le Ce, ont été étudiés avec le groupe positrons du Dr. Manuel. Ces études sont décrites par ce groupe.

2 Groupe du Professeur Ø. Fischer

Prof. Ø. Fischer, Dr M. Decroux, Dr A. A. Manuel, Dr S. Arisawa (depuis 1.2.97), Dr V. Dharmavarani, Dr S. Ishibashi (depuis le 1.9.97), Dr E. Koller, Dr I. Maggio-Aprile, Dr R. Perez-Pinaya, Dr Ch. Renner, A. Cretton (jusqu'au 30.9.97), P. Fivat, M. Kugler, O. Kuffer, S. Reymond, A. Takagi, M. Saluzzo (jusqu'au 31.10.97), A. Stirbet (jusqu'au 30.11.97), P. E. Bisson, J. G. Bosch et A. Stettler.

2.1 Surfaces : Spectroscopie à effet tunnel à basse température

Dr Ch. Renner, Dr I. Maggio-Aprile, M. Kugler, J. G. Bosch et A. Stettler

Résumé

Avec ces projets, nous poursuivons le but d'utiliser le microscope à effet tunnel (STM) pour effectuer des mesures de spectroscopie à effet tunnel sur les supraconducteurs. Actuellement ce type de mesures revêt un intérêt particulier pour des supraconducteurs à haute température afin d'élucider les mécanismes à la base de cette supraconductivité. Ces dernières années, nous avons développé une approche systématique qui se base sur des tests spécifiques à la technique STM et qui nous permet d'assurer une grande reproductibilité et un excellent contrôle de nos mesures. Grâce à cet effort, cette technique s'avère aujourd'hui particulièrement prometteuse. Parmi les résultats importants de ces dernières années, on peut citer l'observation des vortex dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) et les états localisés dans le cœur du vortex.

Cette année, nous avons continué l'étude des spectres tunnel du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCCO) en fonction de la température et du dopage en oxygène (Ch. Renner et al., Phys. Rev. Lett. (1998)). Ces résultats montrent que la bande interdite ("gap") du supraconducteur est indépendante de la température et qu'au-dessus de la température critique ce "gap" évolue en un pseudogap. Quand le dopage est modifié, le "gap" supraconducteur et le pseudogap varient de même manière. Ces résultats suggèrent fortement que le « gap » supra et le pseudogap sont intimement liés et que le pseudogap est une manifestation d'une présence de paires au-dessus de la température critique.

Nous avons aussi continué nos études de vortex dans le YBCO, notamment sur l'influence qu'ont les parois de macles sur le réseau de vortex et sur le mouvement des vortex (I. Maggio-Aprile et al., Nature (1997)). Le résultat frappant dans ce travail se situe dans le très fort ancrage fourni par les parois de macles avec des densités de courants critiques voisinant avec la limite de dépairage.

En 1997 nos efforts en vue d'observer les lignes de flux par STS sur des monocristaux de BSCCO ont enfin été récompensés. Les premières images obtenues à 4.2 Kelvin et 6 teslas indiquent que les lignes de flux ne s'arrangent pas en réseau régulier, en accord avec des études de la phase mixte par diffraction de neutrons. Ces images nous ont non seulement permis de voir pour la première fois des lignes de flux individuelles par STM

sur ce composé, mais elles nous ont surtout permis de mesurer la densité d'états (DOS) au coeur des lignes de flux. Un résultat spectaculaire de ce travail est que les spectres tunnel mesurés au coeur d'une ligne de flux sur BSCCO ne sont pas très différents de ceux mesurés en dehors des lignes de flux. Le fait que ces deux régions présentent une DOS similaire est plutôt surprenant et se trouve être à l'origine des difficultés rencontrées pour imager les lignes de flux par STM sur BSCCO. En effet, le contraste d'une image spectroscopique repose sur les variations spatiales des spectres tunnel. Dans NbSe_2 et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les coeurs de vortex comportent des états de quasiparticules localisés qui donnent une signature spectroscopique nettement différente de celle des régions supraconductrices. Sur BSCCO, en lieu et place de ces états localisés, nous observons un gap au niveau de Fermi dans la DOS des quasiparticules au coeur du vortex qui est du même ordre de grandeur que le gap supraconducteur caractéristique des régions en dehors des lignes de flux. Ce qui est remarquable est que non seulement la DOS au coeur d'un vortex présente un gap du même ordre de grandeur que le gap supraconducteur, mais que ce gap reflète très précisément le pseudogap mesuré au-dessus de T_c en champ nul sur les mêmes cristaux. Ces études spectroscopiques des coeurs de vortex sur BSCCO sont l'aboutissement de mesures systématiques de la dépendance en température et en dopage en oxygène de la DOS.

2.1.1 Observation du réseau de vortex proche d'un plan de macle dans YBCO

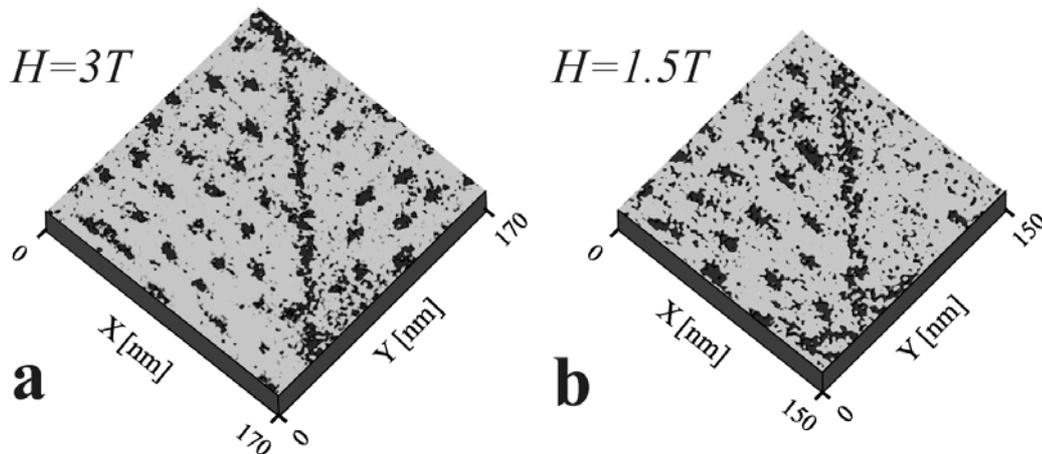


Figure 2.1 : Images STM de vortex autour d'un plan de macle. a) Après refroidissement sous un champ de 3T, les vortex se répartissent de part et d'autre du plan. b) Après réduction du champ de 3 à 1.5T, la région située à droite du plan de macle ne montre plus aucun vortex, alors que la région de gauche en contient une densité pratiquement inchangée. Le plan de macle joue ainsi un rôle de barrière contre le mouvement transverse des lignes de flux.

Nous avons observé les vortex de part et d'autre d'un plan de macle dans le composé YBCO et observé comment la distribution des vortex évolue quand le champ magnétique est modifié. Ce travail, dont nous avons présenté l'étude initiale dans le rapport précédent, a été complété cette année. La question importante qui se pose est le rôle que jouent les plans de macles dans l'ancrage des vortex dans ce composé. L'image qui résulte de ce travail est un ancrage extrême aux joints de macles avec un courant

critique proche du courant du depairage. Par contre, les inhomogénéités dans l'occupation des sites d'oxygène présent dans ces cristaux ne semblent pas influencer beaucoup le mouvement des vortex, en comparaison du rôle joué par les joints de macles. Le mouvement des vortex dans ces cristaux est donc dominé par un réseau de barrières, les parois de macles, et il s'installe un état critique local à travers chaque barrière.

Tableau 1

Dopage	sous-dopé	dopage optimal	sur-dopé		
T_c [K]	83.0	92.2	74.3	71.8	56.0
$2\Delta_p$ [meV]	88	83	68	68	42
$2\Delta_p/k_B T_c$	12.3	10.4	10.6	11.0	8.7

2.1.2 Spectroscopie en fonction du dopage en oxygène sur BSCCO

Les supraconducteurs à haute température ont un diagramme de phase en fonction des porteurs de charge très riche. A faible dopage, ces matériaux sont des isolants antiferromagnétiques essentiellement bi-dimensionnels avec des électrons fortement corrélés. Lorsque le dopage augmente, ils passent par une transition de phase isolant-supraconducteur. Le dopage optimal correspond au T_c maximal dans la phase supraconductrice. A fort dopage, ils deviennent des métaux avec un caractère plus tridimensionnel et des corrélations électroniques moins prononcées. Il se pose naturellement la question de savoir si la nature de l'état supraconducteur reflète ces changements. Nos mesures spectroscopiques semblent indiquer que non.

Les spectres tunnel obtenus sur les cristaux sous-dopés et les cristaux sur-dopés ont la même forme générique que ceux obtenus sur les cristaux avec un dopage optimal. Ils sont caractérisés par deux pics de conductance intenses à $\pm\Delta_p$ et un creux prononcé à environ $-2\Delta_p$ qui est absent ou, dans de rares cas, faiblement visible à $+2\Delta_p$. La conductance à basse tension, qui reflète la DOS proche du niveau de Fermi, est consistante avec la présence de noeuds attendus pour une symétrie d de la fonction de gap. Le fait que cette partie du spectre directement liée à la structure nodale du gap ne change pas en fonction du dopage, suggère que le mécanisme à l'origine de la supraconductivité est le même pour toute la série de cristaux étudiés dans le cadre de ce travail. Ceci n'est pas évident a priori puisqu'en fonction du dopage, nous passons d'un système d'électrons 2D fortement corrélés vers un système 3D plus métallique. Ce qui distingue les différents dopages est une augmentation du gap supraconducteur $2\Delta_p$ lorsque le dopage diminue. Nous avons étudié plusieurs séries de monocristaux dont les paramètres sont donnés dans le tableau 1. La largeur des transitions supraconductrices mesurées par susceptibilité AC varie entre 0.5 K pour les cristaux sur-dopés et 2 K pour les sous-dopés. L'incertitude sur les valeurs du gap $2\Delta_p$ est de ± 4 meV. La variation du gap en fonction du dopage en oxygène est monotone, contrairement au T_c qui augmente dans les phases sur-dopées et diminue dans les phases sous-dopées lorsque le dopage

diminue. Ainsi, le gap supraconducteur n'est pas directement lié à la température de

transition supraconductrice comme dans la théorie BCS. Relevons encore la valeur élevée du gap réduit pour toutes les concentrations en oxygène (Tableau 1), bien loin des valeurs prédites par la théorie BCS même pour les cristaux avec un dopage en oxygène élevé.

2.1.3 Spectroscopie en fonction de la température du BSCCO

La dépendance en température des spectres tunnels (fig.2.2) s'écarte nettement de la prédiction BCS. Les pics de conductance à $\pm\Delta_p$ que nous avons associés au gap supraconducteur ne se déplacent pas en fonction de la température; le gap se comble plutôt qu'il ne se ferme lorsque la température approche T_c . A T_c , le gap ne disparaît pas et les spectres évoluent de manière continue dans une autre structure présentant un gap au niveau de Fermi. Nous identifions cette dernière au pseudogap actuellement très discuté dans la littérature. Ainsi, les spectres au-dessus de T_c ne se différencient que très peu des spectres juste en-dessous de T_c . Au niveau de Fermi ($V=0$), les spectres obtenus à ce jour ne montrent rien de particulier au travers de T_c , et seule une analyse détaillée met en évidence quelques différences qui permettent finalement d'identifier T_c dans une séquence de spectres en fonction de la température: (1) le pic de conductance à $-\Delta_p$ et le dip à environ $-2\Delta_p$ disparaissent abruptement à T_c , (2) le pic de conductance à $+\Delta_p$ se décale vers une énergie plus élevée tout en gardant une amplitude finie. Ainsi, la DOS supraconductrice essentiellement symétrique à l'échelle du gap évolue de manière continue dans une structure de pseudogap du même ordre de grandeur mais fortement asymétrique. Cette évolution continue d'un gap dans l'autre au travers de T_c et le fait que le pseudogap varie dans les mêmes proportions que le gap supraconducteur en fonction du dopage indique que ces deux structures sont intimement liées.

Il nous semble assez naturel de postuler une origine commune à ces deux gap, comme par exemple dans un scénario impliquant des paires préformées.

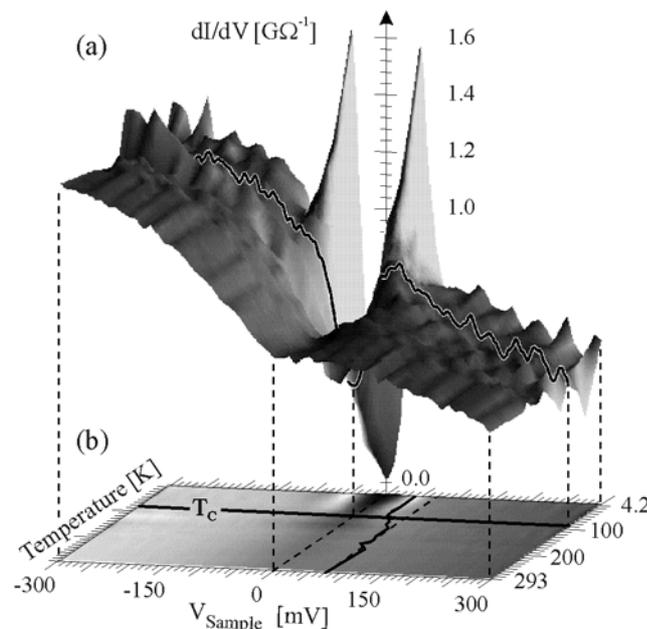


Figure 2.2 : Spectroscopie en fonction de température sur BSCCO

2.1.4 Spectroscopie des coeurs de vortex du BSCCO

L'évolution des spectres tunnel en fonction de la position le long d'une ligne à travers le centre d'un vortex a exactement les mêmes caractéristiques que les spectres en fonction de la température au travers de T_c . Cette identification n'est pas seulement qualitative, elle est aussi quantitative. En effet, en élargissant thermiquement les spectres obtenus au coeur d'une ligne de flux, on reproduit très précisément la forme des spectres mesurés au-dessus de T_c en champ nul, mis à part la conductance au niveau de Fermi qui est légèrement supérieure dans les spectres mesurés par rapport aux spectres calculés. La DOS d'un coeur de vortex correspond donc au pseudogap à basse température. Ces mesures permettent de s'affranchir de l'effet de la température et révèlent la DOS du pseudogap de manière beaucoup plus nette.

Les mesures de densité d'états et de spectroscopie des coeurs de vortex posent un certain nombre de contraintes sur l'explication du pseudogap et favorisent certaines hypothèses quant à la nature des paires supraconductrices dans BSCCO. En particulier, la correspondance du pseudogap dans l'état normal et celui des coeurs de vortex, l'indépendance des deux gaps en fonction de la température, et la grande valeur du gap réduit suggèrent très fortement l'idée de paires préformées. Celles-ci existeraient de manière individuelle au-dessus de T_c pour condenser dans un état cohérent à T_c . De manière similaire, les coeurs de vortex comporteraient des paires d'électrons qui ne seraient pas en cohérence de phase avec les paires formant l'état supraconducteur environnant.

Nos mesures excluent la possibilité d'une onde de densité de charge (CDW) comme origine du pseudogap. D'une part, nous avons montré que les amplitudes des deux gap se suivent en fonction du dopage en oxygène alors que dans un modèle CDW, l'un devrait augmenter lorsque l'autre décroît et inversement. Dans ce même scénario, on s'attendrait à voir un double pic à tension positive dans l'état supraconducteur, l'un dû au gap supraconducteur et l'autre au gap CDW, et on ne s'attendrait certainement pas à ce que ces deux gaps évoluent l'un dans l'autre à T_c ou en approchant un vortex.

2.1.5 Microscope à effet tunnel à très basse température

L'expérience destinée à permettre des études de spectroscopie à l'aide d'un microscope à effet tunnel (STM) couplé à un cryostat ^3He sous ultra-haut vide (UHV) progresse. L'équipement étant un système prototype, il a été nécessaire de tester séparément le fonctionnement de ses principales composantes avant d'entreprendre l'assemblage final.

Le cryostat à ^3He développé par la compagnie *Oxford Instruments* remplit ses spécifications : la gamme de température s'étend de 300 mK à 120 K et il est possible de travailler à 300 mK pendant environ 17 heures. Un aimant permet l'application d'un champ magnétique allant jusqu'à 14 teslas. Le microscope à effet tunnel compatible avec l'UHV a été assemblé. Les premières images topographiques (à température et pression ambiantes) ont montré de très bonnes performances avec une résolution atomique. La plate-forme de manipulation du STM est opérationnelle et pourra être installée dans l'espace UHV prochainement. Elle permet *in situ* l'échange de l'échantillon et de la

pointe du STM, le clivage et le positionnement grossier de l'échantillon par rapport à la pointe. L'installation du microscope à effet tunnel dans le cryostat et la connexion à la chambre UHV constitue la prochaine et décisive étape du projet.

2.2 Surfaces : Nanostructures réalisées par STM

Dr Ch. Renner, Dr I. Maggio-Aprile, O. Kuffer, A. Takagi, M. Saluzzo (jusqu'au 31.10.97), J. G. Bosch et A. Stettler

Résumé

Cette partie de nos activités vise l'utilisation du microscope à effet tunnel pour créer des structures nanoscopiques ainsi que l'étude des propriétés de ces structures. La très grande résolution du STM permet en effet de fabriquer, sur la surface d'un échantillon, des structures avec une résolution s'approchant du nanomètre. D'autre part notre maîtrise de la fabrication de couches ultra minces nous permet de structurer un échantillon dans la direction perpendiculaire à la surface. Combinant les deux approches, nous projetons de réaliser des structures avec une taille contrôlée dans les 3 dimensions de l'espace. L'étude de ces structures se fera soit directement par spectroscopie à effet tunnel, soit par potentiométrie ou par leurs propriétés de transport.

Cette année nous avons continué nos explorations sur les gravures qui peuvent être réalisées sur des structures lamellaires comme les supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En balayant la pointe du STM le long de la surface en maintenant un certain courant et une certaine tension, on peut enlever la matière qui se trouve juste en-dessous de la pointe. Le STM fonctionne alors comme une pelle mécanique à l'échelle atomique. L'étude actuelle se concentre sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le résultat remarquable est qu'il est possible de contrôler la largeur de la tranchée creusée à la précision d'un nanomètre et de contrôler simultanément la profondeur avec une précision d'une maille élémentaire. Ainsi, il est par exemple possible d'enlever une couche, d'une épaisseur d'exactly une maille, sur une surface de 500nm x 500nm, et il est possible de creuser des tranchées de 2nm de largeur seulement. Comme illustration, nous avons dessiné une croix suisse à l'intérieur d'une surface de 24nm x 24nm. Le but est par la suite d'étudier la structure électronique de telles nanostructures.

Dans certains cas, il est d'intérêt de limiter l'épaisseur des structures. Dans ce cas nous prévoyons de réaliser les nanostructures sur des couches minces. Or, les surfaces des couches minces de tels oxydes ne sont pas toujours très planes et ceci complique l'application des techniques décrites ci-dessus. Nous avons donc fait un effort particulier pour maîtriser la fabrication de couches très plates. Ceci peut être obtenu avec des couches du composé non-stoichiométrique $\text{Nd}_{1.12}\text{Ba}_{1.88}\text{Cu}_3\text{O}_7$. En effet, même des couches épaisses de ce composé ne montrent pas de spirales de croissance, comme on l'observe normalement sur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mais montrent des surfaces extrêmement plates.

Pour étudier le transport électronique dans des nanostructures nous prévoyons d'utiliser la potentiométrie à effet tunnel. Ceci est une technique qui permet de mesurer le potentiel électrique avec une précision de l'ordre de 1-10 nm le long une surface. Nous

avons commencé à mettre en place un tel système de mesure cette année et nous avons pu réaliser les premières mesures sur les couches du composé $\text{Nd}_{1.12}\text{Ba}_{1.88}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, démontrant ainsi la faisabilité de telles mesures sur ces matériaux.

Nous poursuivons aussi une autre voie pour réaliser des nanostructures. En collaboration avec le groupe du Prof. Triscone, nous cherchons à mettre en évidence les domaines ferroélectriques en observant, par spectroscopie à effet tunnel, les modifications de la structure électronique d'une couche ultra mince métallique déposée sur la surface du matériau ferroélectrique. Cette année, nous avons surtout fait des études pour trouver le bon candidat pour la couche mince métallique et les premières mesures ont été effectuées sur des bi-couches ferroélectrique/métal.

2.2.1 Nanolithographie par effet tunnel

Nous avons poursuivi nos efforts de recherche afin d'étudier les processus de nanolithographie par microscopie à effet tunnel (STM) sur des matériaux à structure lamellaire. En particulier, nous avons continué à optimiser les conditions nécessaires pour réaliser des structures bien définies aussi petites que possibles en poussant la résolution à l'échelle du nanomètre ou mieux. Notre étude s'est concentrée sur des monocristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dans l'air ambiant. Ces cristaux sont particulièrement bien adaptés à ce type d'étude, car ils présentent de grandes terrasses atomiquement lisses séparées par des marches hautes de quelques cellules unités.

Nous avons pu identifier deux types de processus d'érosion. Le premier se passe à basse tension sur l'échantillon (i.e. $V < +1.5$ V), et le second se produit à haute tension (i.e. $V > +1.6$ V).

A basse tension, le processus d'érosion s'amorce uniquement au bord d'une marche, et aucune érosion n'est observée sur une surface atomiquement plate. Si on enregistre l'image topographique obtenue en balayant de manière répétitive une même ligne, on peut déduire la vitesse d'érosion en mesurant la position de la marche en fonction du temps. Il apparaît que le taux augmente lorsque la tension est réduite de 1.5V à 0.2 V. Remarquons en revanche que ce mécanisme est essentiellement indépendant du courant entre 0.2nA et 1.0nA (vérifié pour une tension de 0.5 V). Le processus à basse tension permet la fabrication de structures à l'échelle nanométrique de façon très contrôlée. Comme exemple d'une structure que nous avons pu obtenir par ce biais nous pouvons citer une tranchée de 5nm de largeur, longue de 60nm et profonde de 2.4nm. Son fond est atomiquement plat et sa profondeur correspond à la hauteur de la marche atomique utilisée pour amorcer l'érosion, dans ce cas précis 2 cellules unités.

A haute tension, soit au-dessus de +1.6 V, l'érosion peut s'amorcer aussi bien au bord d'une marche que sur une portion de surface lisse. Le taux d'érosion augmente cette fois avec la tension appliquée. Une structure fabriquée par ce biais n'a pas un fond très plat, mais sa dimension peut être bien plus petite que celle réalisée jusqu'ici par le processus à basse tension. Ainsi, en déplaçant la pointe dans ce mode le long d'un chemin préalablement défini, nous avons été capables de graver des structures complexes de dimensions de l'ordre du nanomètre. Par exemple, nous avons usiné une croix suisse dans un carré de $27 \times 27 \text{nm}^2$, son contour étant défini par une ligne de 2nm de largeur.

Ces résultats montrent que nous sommes arrivés à obtenir des structures à l'échelle nanométrique. De plus, nous avons atteint un contrôle suffisant pour envisager la fabrication de structures permettant de générer des états localisés observables par spectroscopie tunnel à basse température.

2.2.2 *Etude de croissance de couches minces du composé*

$Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_{7-\delta}$

La planarité des surfaces des échantillons joue un rôle déterminant dans la puissance de résolution du microscope à effet tunnel (STM). En particulier, la résolution spatiale des mesures (topographiques ou spectroscopiques) est intimement liée à la rugosité de la surface, puisque la présence d'aspérités provoque des sauts du contact tunnel lors du déplacement de la pointe. De même, lors de l'utilisation du STM en nanolithographie, le contrôle du processus se trouve grandement facilité si la surface présente de vastes zones atomiquement lisses. C'est pourquoi, dans le cadre du projet du fonds national sur les nanotechnologies (PNR 36), nous avons consacré un effort particulier dans la fabrication de couches minces présentant des surfaces extrêmement planes.

Notre choix s'est tout naturellement porté sur les couches minces d'oxydes supraconducteurs, ceci pour plusieurs raisons. Tout d'abord, parce qu'il est relativement facile de fabriquer ces couches minces par pulvérisation cathodique DC. Ensuite, parce que la structure lamellaire de ces composés favorise les effets électroniques bidimensionnels, de même qu'elle permet un contrôle plus fin de la lithographie des plans atomiques. D'autre part, les propriétés électroniques de ces composés dans l'état normal ou supraconducteur sont elles-mêmes extrêmement intéressantes à étudier au niveau méso- ou nanoscopique. Nous avons choisi les composés de la famille "123" ($XBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, avec $X=Y, Dy, Nd, Gd...$), pour leur relative facilité de fabrication. Toutefois, malgré d'excellentes propriétés épitaxiales et supraconductrices, la morphologie de surface de ces composés déposés sur des substrats de $SrTiO_3$, MgO ou $LaAlO_3$ est perturbée par la présence d'une grande quantité de dislocations vis. Ces défauts, en densité élevée (environ 10^9 m^{-2}), favorisent la croissance de structures en spirales, s'étendant aussi bien latéralement que verticalement par rapport au plan de croissance. Ainsi, pour un composé comme $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), la rugosité de surface augmente avec l'épaisseur du film, et atteint rapidement des valeurs de l'ordre de 10 nm sur des surfaces de taille micrométrique (pour des épaisseurs d'échantillons supérieures à 10-12 nm).

Le cas du $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (NBCO) est quelque peu différent. Pour ce composé, il existe une possibilité d'échange de site des atomes de Nd et Ba dans la cellule élémentaire. Il est donc possible de fabriquer le composé NBCO avec une stoechiométrie Nd-Ba variable. Nous avons ici étudié les propriétés de couches minces déposées sur des substrats de $SrTiO_3$, à partir de deux cibles de compositions différentes : la composition habituelle $Nd_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Nd123), et la composition non-stoechiométrique $Nd_{1.12}Ba_{1.88}Cu_3O_{7-\delta}$ (NdOFF). Les dépositions s'effectuent à une température comprise entre 670°C et 780°C, sous une pression $Ar+O_2$ de 0.4 à 0.6 mbar (rapport $Ar:O_2=20:1$). Les taux de dépôt sont de l'ordre de 0.2 nm/s. La transition tétra-orthogonale est réalisée par un recuit à 480°C sous 300 mbar d'oxygène pendant une heure. Une analyse EDX des films a révélé que la composition globale des couches

minces obtenues pour les deux composés est essentiellement identique à celle des cibles de pulvérisation. L'analyse des couches minces au diffractomètre à rayons-X indique une épitaxie hautement orientée d'axe c , avec un effet de taille visible autour de la réflexion (001) et une *rocking curve* (001) de largeur à mi-hauteur inférieure à 0.1° . La valeur du paramètre de maille c décroît avec la température du substrat pour les deux types de composés, variant de 11.82 Å à 11.74 Å pour Nd123, et de 11.74 Å à 11.70 Å pour NdOFF.

Les caractéristiques supraconductrices des deux composés sont très similaires. Pour Nd123, nous obtenons un $T_{c(R=0)}$ maximum de 90 K ($T_{c(\text{onset})}=95$ K) à une température de substrat comprise entre 735°C et 750°C. Pour NdOFF, le $T_{c(R=0)}$ maximum de 91 K est obtenu en abaissant la température, à 685°C ($T_{c(\text{onset})}=93$ K). On constate toutefois que les couches Nd123, dont le T_c est inférieur à la valeur maximum, montrent un paramètre de maille c légèrement augmenté, attribué tout comme dans le cas de le YBCO à une déficience en oxygène. Au contraire, le NdOFF voit la diminution du T_c s'accompagner d'une réduction du paramètre c . Dans ce dernier cas, on est amené à considérer un effet autre que celui induit par les vacances d'oxygène, probablement relié au désordre amené par les substitutions Nd-Ba.

La différence la plus marquée entre ces deux composés apparaît lors de l'étude de la morphologie de surface par STM. Les couches minces stoechiométriques Nd123 présentent une surface similaire à celles du YBCO. Par contre, les couches minces NdOFF montrent des surfaces constituées de plateaux atomiques, séparés d'une ou d'une fraction de cellule unité, s'étendant sur quelques centaines de nanomètres. Le fait intéressant est que la nucléation de dislocations vis n'est jamais observée dans ce composé, et que par conséquent il ne peut s'y développer les structures spirales caractéristiques, ceci pour des épaisseurs supérieures à 100 nm. La rugosité globale des surfaces est de l'ordre de 2-3 nm sur des zones de plusieurs microns carrés. Dans le cas du YBCO comme du Nd123, la croissance s'effectue par l'intermédiaire des dislocations vis (*screw dislocation mediated growth*) qui offre le moyen de libérer l'énergie des contraintes élastiques dans la couche. Pour le NdOFF, le mode de croissance est du type couche après couche (*layer by layer*) ou en îlots (*island growth*), qui semble dans ce cas être favorisé par un meilleur accord des paramètres de maille a - b de la couche avec ceux du substrat. En outre, il est possible d'invoquer la substitution des sites du baryum par le néodyme, qui pourrait avoir comme conséquence un abaissement des énergies de nucléation superficielle, et là aussi favoriser la nucléation de plans atomiques sans avoir recours aux dislocations.

2.2.3 Potentiométrie à effet tunnel

La technique de potentiométrie à effet tunnel, introduite en 1986 par P. Murali et D.W. Pohl, permet, par l'intermédiaire du microscope à effet tunnel (STM), la mesure de la distribution du potentiel local le long d'un conducteur transportant un courant. C'est toute la puissance de résolution du STM qui est exploitée dans cette technique, avec la possibilité de mesurer des effets électroniques à une échelle nanométrique. De plus, la pointe du STM peut être en même temps utilisée pour graver dans les surfaces des structures de dimensions sub-micrométriques. Il est prévu dans ce travail d'étudier les effets liés au transport de courant en présence de barrières, comme par exemple les oscillations quantiques du potentiel local prédites par M. Büttiker.

Le dispositif expérimental a été installé dans le système à ultra-haut vide (UHV) d'analyses de surfaces *ESCALAB*. Les échantillons sont déposés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique DC, puis directement transférés dans la chambre d'analyse voisine en restant en permanence dans un environnement UHV. Comme décrit précédemment, les couches minces de $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ présentent des surfaces extrêmement planes, et donc se montrent particulièrement propices à l'étude proposée ici. La résolution spatiale de cette technique est donnée par la relation $\Delta x = R_t \cdot \Delta I / E$ où E est le champ électrique local, R_t la résistance de la jonction tunnel et ΔI le bruit dans la mesure du courant. Il s'ensuit que la résolution spatiale optimale augmente avec l'accroissement du champ électrique, et la réduction de la résistance tunnel. Toutefois, ces deux paramètres ne peuvent être variés que sur des amplitudes limitées. De forts champs électriques sont associés à de fortes dissipations de puissance dans l'échantillon, qui conduisent à des variations de température, et des dérives thermiques très difficiles à contrer dans l'environnement UHV. Il est ainsi nécessaire de limiter le courant en augmentant la résistance de l'échantillon. Ceci peut être obtenu en utilisant des composés hautement résistifs (comme les oxydes supraconducteurs dans l'état normal), en réduisant la largeur des échantillons (lithographie) ou l'épaisseur des couches minces. La réduction de la résistance tunnel conduit à un rapprochement de la pointe vers la surface, ce qui, dans les techniques dérivées du STM, présente le risque de dégradations irréversibles des mesures. Ce dernier point est particulièrement sensible avec les composés d'oxydes supraconducteurs, dont les surfaces sont souvent très peu conductrices. Des premières mesures ont été effectuées sur une piste de 400 μm de largeur gravée dans une couche mince de $\text{Nd}_{1.12}\text{Ba}_{1.18}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de 96 Å d'épaisseur. Sous un champ électrique moyen de 2000 V/m, on détecte une chute de potentiel continue de 2.5 mV le long d'un parcours de 2 μm . La résolution spatiale est dans ce cas de l'ordre de 100 nm. Les efforts actuels portent sur l'amélioration de cette résolution, si possible jusqu'aux échelles nanométriques.

2.2.4 Etude nanoscopique de la polarisation de couches épitaxiales de films ferroélectriques

Les progrès obtenus ces dernières années dans la croissance de films minces d'oxydes métalliques ou supraconducteurs ont débouché sur l'étude d'hétérostructures intégrant notamment des films ferroélectriques. La structure de ces derniers est aussi de type perovskite et permet d'obtenir des bi-couches (oxyde-ferroélectrique) avec une grande qualité cristalline autorisant en particulier des investigations à l'échelle nanométrique avec un microscope à force atomique (AFM) ou un microscope à effet tunnel (STM).

L'idée de ce projet est d'étudier à l'aide d'un STM la variation de la densité d'état locale de l'oxyde métallique induite à l'interface par l'effet de champ du ferroélectrique. Dans ce but, il est essentiel d'obtenir des films très homogènes et avec une surface formée idéalement de grandes terrasses atomiquement plates. De plus, le matériau choisi doit avoir une densité de porteurs suffisamment faible pour d'une part réduire l'écrantage électrostatique du champ ferroélectrique, et d'autre part augmenter l'effet du dopage.

Dans le groupe du Prof. J.-M. Triscone, des mesures de transport ainsi que des mesures avec un AFM ont déjà démontré qu'il est possible de modifier localement et de façon réversible le dopage électronique de l'oxyde métallique par l'effet de polarisation du ferroélectrique.

Après avoir achevé la construction d'un poste de mesure STM à température ambiante, nous avons concentré notre effort dans la réalisation d'échantillons adéquats pour notre étude. Nous avons opté pour le $\text{Sr}(\text{Ru}_{0.37}\text{Ti}_{0.63})\text{O}_3$ (SRTO) comme oxyde métallique qui est un dérivé du SrRuO_3 . Son fort dopage en Ti le rend particulièrement résistif, soit environ $100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ à température ambiante. Nous sommes parvenus à déposer un film de 55 \AA d'épaisseur de SRTO sur une couche ferroélectrique de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (PZT). Le PZT étant isolant, nous avons été ainsi capables d'imager pour la première fois sa structure topographique par microscopie à effet tunnel sur le film ultra mince de SRTO. Cet échantillon de PZT comportait des terrasses très plates d'environ $250 \times 250 \text{ nm}^2$ séparées par des marches de quelques mailles de hauteur. Cette structure particulière nous a permis d'établir clairement une correspondance avec une image AFM d'une couche similaire de PZT. La haute résolution du STM a également permis de mettre en évidence la structure en îlots connectés du SRTO avec une rugosité inférieure à 8 \AA .

Afin d'être capable d'imager les domaines ferroélectriques par spectroscopie tunnel, il est nécessaire d'améliorer encore la qualité des surfaces. Dans cette optique, nous avons mesuré à l'aide du STM d'autres films d'oxydes métalliques tels que $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ ou $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$. Leurs surfaces sont remarquablement plates et homogènes, ils constituent par conséquent d'excellents candidats pour la réalisation de nouvelles bicouches avec le PZT.

2.3 Couches minces et multicouches

Dr M. Decroux, Dr L. Antognazza, Dr S. Arisawa (depuis 1.2.97), Dr E. Koller, Dr R. Perez-Pinaya, A. Cretton (jusqu'au 30.9.97), P. Fivat, S. Reymond, N. Favre, A. Stirbet (jusqu'au 30.11.97), J. G. Bosch et A. Stettler

Résumé

Avec ces recherches sur les couches minces, nous poursuivons deux buts : d'une part, nous souhaitons exploiter la possibilité de fabriquer des couches épitaxiales ultraminces pour réaliser de nouveaux matériaux artificiels sous forme de multicouches, d'autre part nous cherchons à exploiter ces matériaux pour effectuer des études sur les propriétés des supraconducteurs. Actuellement, nos travaux se focalisent sur les supraconducteurs à haute température et d'autres oxydes de type perovskite ou dérivés de ceux-ci.

Nos recherches sur les composés de compositions Ba-Cu-O-CO_3 ont permis la fabrication du composé supraconducteur $\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3$ (thèse de E. Koller). Ce composé, dénoté C-1201, est le premier dans une série et nous avons commencé des travaux pour réaliser un des membres supérieurs, C-1234. L'intérêt de ce composé réside dans le fait qu'il possède un T_c de 117K et qu'il ne contient aucun élément

toxique. Or, jusqu'à aujourd'hui, ce composé a seulement été réalisé à haute pression sous forme polycristalline. La réalisation de couches minces épitaxiales revêt donc un intérêt à la fois pour des études fondamentales et pour des futures applications pratiques.

Les multicouches de type $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ fabriquées ces dernières années dans notre groupe ont permis d'étudier des couches ultraminces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et la transition 2D-3D dans ce système. Dans le cadre de ces travaux, il s'est avéré que les alliages $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, même isolants, montrent un effet de proximité avec une portée anormalement longue. Cette année, nous avons étudié ce phénomène en mesurant la longueur de pénétration dans ces multicouches. Le résultat, illustré dans la figure 2.3 montre que les couches de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ contribuent considérablement à la densité superfluide de ces multicouches (thèse de R. Perez-Pinaya).

Au cours de ces dernières années, nous avons étudié le diagramme de phase H-T de ces multicouches. L'avantage des couches minces est que cette étude peut se faire par des caractéristiques I-V et nous avons pu mettre en évidence une transition (ou « crossover ») à un champ donné. Comme ce champ est proportionnel à l'inverse de l'épaisseur totale de la multicouche, nous en avons conclu que ce crossover reflétait une transition vers un état avec vortex "enlacés". Le diagramme de phase obtenu ressemble fortement à celui mesuré par d'autres techniques sur des cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. Ce diagramme de phase est actuellement fortement discuté et il est donc d'intérêt d'examiner celui-ci avec des couches minces notamment en vue d'étudier la dépendance avec l'épaisseur. Nous avons commencé la fabrication de couches minces de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, et cette année les premiers résultats sur les études I-V vont dans le sens de l'hypothèse énoncée ci-dessus.

Nous avons également commencé cette année l'étude du dépôt de couches minces des manganates montrant la magnétorésistance colossale. Notre motivation est d'une part d'étudier ces matériaux et d'autre part d'étudier les relations qu'il peut avoir entre ces matériaux et les supraconducteurs à haute température. Nous avons notamment étudié la croissance de couches minces et avons commencé la fabrication de multicouches.

2.3.1 Les composés dits à "Couches Infinies" (CI) et leurs dérivés oxycarbonés

En 1996 nous avons réussi à synthétiser "axe c" le premier membre (n=1) de cette nouvelle famille de supraconducteurs (C-1201, voir le précédant rapport scientifique). Cependant la température critique de ce premier composé est relativement basse, entre 10 et 40 K, c'est pourquoi notre effort s'est naturellement porté vers la croissance des membres suivants, particulièrement le C-1234 ($T_c \sim 117\text{K}$).

Pour cela, nous avons essayé de le synthétiser "axe-c" en utilisant une méthode séquentielle à deux cibles : soit une cible de stoechiométrie correspondant au C-1201 et une autre au composé à "couche infinie" : CaCuO_2 . En effet le C-1234 peut être vu comme une alternance de blocs CaCuO_2 (en fait, 3) et d'un bloc de C-1201. Notons au passage que les structures de cette famille : C-12(n-1)n sont similaires à celles des composés au mercure ou au thallium, mais cependant avec une différence de taille: elles ne possèdent pas ces éléments toxiques ! Malheureusement il s'est avéré impossible de

synthétiser du C-1234 par la méthode à deux cibles. Nous avons alors décidé de suspendre momentanément ces essais pour employer une seule cible avec cette fois directement la composition du C-1234. Actuellement, les premiers tests sont en cours de réalisation.

Un des grands problèmes que nous avons rencontré dans la fabrication de ces composés est probablement celui de la stoechiométrie des éléments lourds (Ba, Ca, Cu), ce problème se retrouve d'ailleurs de façon similaire pour les films de Bi-2212. Des écarts de stoechiométrie conjugués à une oxygénation difficile expliquent peut-être, par exemple, les températures critiques différentes ainsi que les largeurs de transition élevées d'un film de C-1201 à un autre. Pour remédier à cela, il serait nécessaire de faire de façon systématique sur nos films des analyses de compositions par des mesures spectroscopiques par rétro-diffusion Rutherford (RBS). D'ailleurs une éventuelle collaboration avec le Japon dans ce sens est actuellement envisagée. Parallèlement, pour résoudre le problème très délicat de l'oxygénation des films, une série de tests - oxygénation *ex situ* sous très haute pression - est aussi en cours.

2.3.2 Couches minces de BSCCO

Le diagramme de phase des vortex dans des couches minces de YBCO/PBCO a été étudié en détail par notre groupe les 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 du composé supraconducteur dans ce diagramme de phase. Afin de confirmer l'interprétation déduite des mesures effectuées sur le système YBCO/PBCO, nous avons décidé d'établir le diagramme de phase des vortex pour des couches minces de Bi-2212, qui est un composé beaucoup plus anisotrope. Cependant, comme le montrent les articles parus dans la littérature, la fabrication de couches minces de Bi-2212 de bonne qualité est difficile. Il a donc fallu étudier précisément les conditions de croissance de ce composé.

a) Croissance de couches minces épitaxiales de BiSrCaCuO par rf magnetron sputtering

Comme rapporté précédemment, nous avons obtenu, en utilisant une cible stoechiométrique et en ajustant les conditions de dépôt telles que la température, la puissance rf et les pressions partielles de gaz, des échantillons monophasés de 2212. Néanmoins la qualité des films devait être accrue car les transitions résistives étaient larges et la résistance ne s'annulait qu'à 60 K.

Dans la plupart des cas les couches contiennent un mélange des trois phases 2201, 2212 et 2223, sous la forme d'intercroissances. La formation de ces intercroissances est corrélée avec la composition globale de l'échantillon et, plus précisément, avec le rapport [Cu]/[Bi] (L.Rano et al., PRB 48, 13945 (1993)). Dans le cas par exemple où [Cu]/[Bi]>1, le système forme alors un mélange des phases 2212 et 2223. De l'étude des conditions de dépôt, nous avons conclu que ce rapport ne dépend que d'une variable : le taux de dépôt, qui est lui-même fonction des pressions partielles de gaz, de la puissance rf et de la géométrie du dépôt. Ainsi, en jouant sur les pressions ou sur la puissance rf, on obtient des couches monophasées de 2212. Cependant, la concentration des autres

cations (Ca et Sr) n'a pas pu être changée en variant les conditions de dépôt. Or c'est probablement des lacunes ou des excès de ces cations qui sont à l'origine des transitions résistives larges. La phase 2212 peut en effet se former avec d'importantes déviations stoechiométriques.

Pour modifier la composition des couches, nous avons employé la technique du sputtering séquentiel à deux cibles de composition différente : l'échantillon est déplacé en cours de dépôt alternativement sous les deux cibles. En utilisant une cible de 2212 et une de 2223 on augmente la quantité de Ca et de Cu par rapport au cas d'une seule cible de 2212. En augmentant la pression totale et donc en diminuant le taux de dépôt, on a obtenu du 2212 monophasé mais avec une plus grande concentration de Ca. Nous avons observé qu'une augmentation de la concentration en Ca diminue le paramètre c de la cellule unité et accroît la température critique supraconductrice T_c . Le meilleur échantillon que nous avons obtenu à ce jour a été déposé à partir d'une cible de 2223 avec un dopage de Sr à l'aide d'une cible de SrCuO. Ces échantillons ont un T_c de 75 K. Pour ces films, les diffractogrammes aux rayons X montrent 6 ou 7 ordres dans l'effet de taille finie du pic (002), indiquant une bonne cristallisation et une absence d'intercroissance de 2201 et 2223.

b) Diagramme de phase des couches minces de Bi-2212

(Collaboration avec Dr H.Obara (Electrotechnical Laboratory, Tsukuba))

L'étude du diagramme effectuée précédemment dans les multicouches YBCO/PBCO nous révèle que les régions solides et liquides de vortex sont les deux coupées par un champ H^* indépendant de la température, mais inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche. Cette dépendance en épaisseur conduit à l'interprétation qu'au dessus de H^* , les vortex sont « entortillés » tandis qu'en dessous ils sont bien séparés, et un comportement typique de couches minces 2D a été observé. Ce diagramme de phase peut être en fait comparé à celui observé dans des cristaux de BSCCO, où $H^*=50\text{mT}$. Les mesures IV que nous avons entreprises sur les couches minces de BSCCO ont pour but de vérifier si les diagrammes de phases de ces deux composés ont la même origine. Il faut noter que les caractéristiques IV dans la phase solide ne peuvent être observées que dans des couches minces, en raison d'un courant critique extrêmement élevé. En fait, même dans les couches minces, une piste d'une dizaine de μm de largeur est nécessaire pour mesurer les caractéristiques IV dans le solide. A cet effet nous envisageons une gravure en utilisant la technique de gravure par bombardement ionique.

Les premières mesures montrent déjà clairement la ligne de fusion qui se trouve à une température légèrement plus basse que dans les cristaux, à cause de la grande quantité de défauts qui induit un état de verre de vortex à basse température. Des mesures autour de 50mT sont en cours afin de détecter une signature de H^* dans les caractéristiques IV. Par ailleurs, des mesures d'aimantation ont été effectuées sur ces échantillons par B. Revaz. La ligne d'irréversibilité obtenue correspond bien à la ligne de *vortex glass* vue à l'aide des mesures IV. Cependant le caractère extrêmement irréversible des échantillons rend l'analyse de l'état solide difficile. Ce problème est discuté au paragraphe 4.1.3.

2.3.3 Croissance et propriétés de couches minces de $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$

Le $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (NSMO) présente des propriétés magnétiques uniques dues à la coexistence d'une phase isolante antiferromagnétique et d'une phase métallique ferromagnétique, qui donne lieu à une magnéto-résistance inverse géante (H. Kuwahara et al., Science 270, 961 (1995)). Dans le but de mesurer ces propriétés dans les couches minces, nous avons étudié les conditions de dépôt d'échantillons par rf magnetron sputtering.

La possibilité de croître des couches de haute qualité nous permettra en outre de fabriquer des multicouches NSMO/YBCO. D'une part, ces multicouches sont un outil unique pour étudier comment la densité de porteurs mobiles, qui peut être changée de plusieurs ordres de grandeur en appliquant un champ magnétique, influence les propriétés supraconductrices de l'YBCO. D'autre part nous voulons vérifier si un effet de proximité géant a lieu à travers la couche de NSMO, comme il avait été observé, par notre groupe, à travers l'alliage $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)\text{BCO}$. Ceci est particulièrement intéressant en regard de la nature supposée polaronique des porteurs de charge dans les manganates (Zhao et al., PRL 78, 955 (1997)).

Nous avons obtenu des couches minces épitaxiales avec une surface extrêmement plate (env. 1 Å de rugosité moyenne) et une bonne cristallisation sur divers substrats. Le réseau cristallin est sous contraintes pour des épaisseurs allant jusqu'à 1000Å. Sur SrTiO_3 , la contrainte sur la maille tend à l'étirer dans le plan ab, tandis que sur LaAlO_3 , la contrainte est compressive. Par contre, le volume de la cellule unité reste inchangé. Dans les échantillons plus épais, des domaines relaxés apparaissent.

Des mesures de résistivité et d'aimantation (avec B. Revaz, voir paragraphe 4.1.2) en fonction de la température ont été effectuées. Comme dans le cas des monocristaux, une température de Curie de 250 K a été observée. A cette température, l'échantillon, quand il est refroidi, montre un accroissement du moment magnétique et un changement abrupt dans la pente de $\log(\rho)$ en fonction de $1/T$. Cependant, la transition à 150 K, observée dans les monocristaux, n'a pas été vue, par contre un saut dans l'aimantation a lieu à 45 K. Ce saut, indépendant du champ, a déjà été observé dans des couches minces de $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (Wagner et al. PRB 55, 3699 (1997)).

Les propriétés de transport sont très dépendantes de la distorsion de la cellule et donc du type de substrat utilisé. Nous avons donc étudié les effets du substrat sur la magnéto-résistance. Dans les échantillons relaxés une grande magnéto-résistance a été mesurée : en appliquant 9T, la résistivité chute de plus de 3 ordres de grandeur à basse température.

Des multicouches de NSMO/YBCO ont été déposées. Elles montrent que ces deux composés peuvent croître l'un par dessus l'autre, mais la couche supérieure de NSMO empêche une oxygénation complète de la couche d'YBCO. A cause de cela, la transition résistive de l'YBCO est étroite mais a lieu à relativement basse température (environ 50 K), et l'axe c est grand (11.77 Å). Ces propriétés sont caractéristiques de la phase tétragonale de l'YBCO.

Une façon d'étudier la relation entre l'YBCO et le NSMO est de déposer 2 couches minces d'YBCO séparées par une couche de NSMO et de mesurer le couplage entre les pancakes comme il avait été fait précédemment pour le système YBCO/PBCO.

2.3.4 L'impédance de surface de bicouches $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_{0.45}Pr_{0.55}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y/Y_{0.45}Pr_{0.55}).

A la fin 1996, nous avons débuté des mesures de longueur de pénétration magnétique sur des bicouches $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Y_{0.45}Pr_{0.55}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ où la concentration de praseodymium est choisie de manière à ce que cette couche montre un comportement semiconducteur pour la résistivité. La motivation de ce projet était, en mesurant la modification de la capacité d'écrantage de ces structures en fonction de l'épaisseur de la couche normale, de mettre en évidence les paires de Cooper induites dans la couche normale et surtout la pénétration de cet effet de proximité dans l'alliage normal. A cette fin, nous avons réalisé des mesures sur une série de films avec des épaisseurs d'alliage de 20 et 50 nm et des épaisseurs de supraconducteur de 20nm, 40nm et 60nm. Des simulations de la réponse de telles structures aux champs RF avaient montré, que la contribution de la couche de (YPr)BCO sera plus facilement détectée si la couche supraconductrice est très mince. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une augmentation de la capacité d'écrantage des bicouches (YPr)BCO/YBCO par rapport aux monocouches de YBCO. La description des résultats est réalisée pour trois hypothèses distinctes; couche (YPr)BCO normale, intrinsèquement supraconductrice et supraconductrice par effet de proximité. L'hypothèse d'un effet de proximité induit dans le (YPr)BCO est celle qui décrit qualitativement le mieux l'ensemble des résultats obtenus. En utilisant des modèles théoriques classiques pour analyser ce phénomène de proximité, on obtient que la longueur de cohérence effective induite dans la couche de (YPr)BCO est anormalement élevée (de l'ordre 40 à 80nm), un résultat en accord avec ceux obtenus sur la dynamique des vortex où une corrélation sur presque 40nm était obtenue.

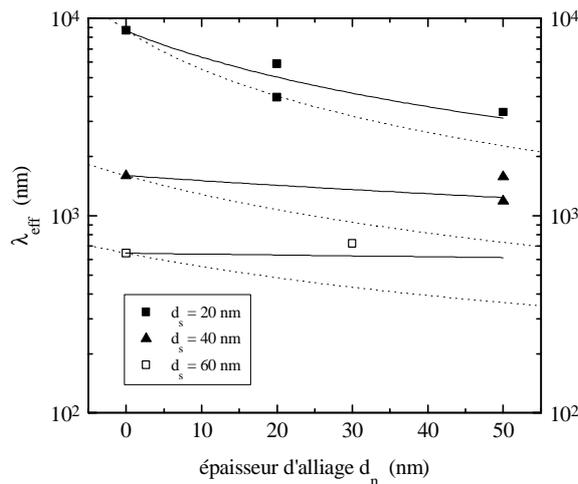


Figure 2.3 : Longueur de pénétration effective de bicouches (YPr)BCO/YBCO en fonction de l'épaisseur de (YPr)BCO. Ligne continue : prédiction théorique pour un effet de proximity dans (YPr)BCO. Ligne pointillée : (YPr)BCO supraconducteur comme YBCO

2.3.5 Mesures d'effet Hall sur des couches minces de DyBCO

Toutes les bicouches Y/YPr ont été mesurées en effet Hall. Ces mesures avaient pour but de mettre en évidence les éventuelles modifications de la densité de porteurs de charges que ces bicouches pouvaient comporter. En effet une des hypothèses essentielles de l'analyse de l'effet de proximité déduite des mesures sur la modification de la longueur de pénétration, est basée sur l'indépendance des propriétés intrinsèques des couches de YBCO dans les bicouches mesurées. Malheureusement l'analyse des résultats d'effet Hall sur des bicouches avec des concentrations de porteurs différents est un problème ardu que l'on ne peut résoudre exactement sans connaître les mobilités de chacun des porteurs de charge que dans le cas où les densités de porteurs sont très différentes et dans le cas trivial où elles sont identiques.

2.3.6 Couches minces de Nb

(Travail de diplôme de D. Stirbet, collaboration avec Prof J.-M. Triscone)

Le travail sur la dynamique des vortex dans le niobium a été poursuivi cette année, dans le cadre d'un travail de diplôme. Un effort particulier a été apporté à la fabrication des couches minces en améliorant considérablement le vide de base à 700°C (conditions de déposition) qui est descendu en dessous de 10^{-8} torrs. Ceci a permis de faire croître des couches minces épitaxiales de niobium d'une très bonne qualité, ceci jusqu'à des épaisseurs aussi minces que 10nm. Les transitions résistives sur des couches de 10, 20, 40 et 100nm ont été soigneusement mesurées avec le champ parallèle et perpendiculaire à la surface de la couche. Les champs critiques (perpendiculaires) de ces couches sont trop élevés (1 tesla) indiquant que les couches sont certainement contaminées à l'interface avec le substrat par diffusion d'oxygène. Les mesures des énergies d'activation montrent une dépendance linéaire en fonction de l'épaisseur de la couche pour des couches d'épaisseur inférieure à 100nm et pour des champs magnétiques plus petits que 0.2-0.3 teslas. Il est intéressant de noter que ces champs correspondent aux champs critiques pour du niobium pur. Pour des couches plus épaisses il devient très difficile de mettre en évidence un intervalle de température où la résistance montre un comportement thermiquement activé.

2.4 Supraconducteurs à hauts champs critiques : les phases de Chevrel

Dr M. Decroux, J. G. Bosch et A. Stettler

Résumé

Les phases de Chevrel qui sont des chalcogénures de molybdène de type $PbMo_6S_6$ soulèvent toujours des questions scientifiques remarquables. Sur la base de notre expérience avec ces composés, nous avons continué certaines études de ces matériaux en collaboration avec d'autres laboratoires. Malgré le progrès de développement de rubans supraconducteurs à base des hautes T_c , l'utilisation de fils basés sur le composé

PbMo_6S_6 reste potentiellement d'intérêt. Cette année, nous avons effectué certaines études de tels fils en collaboration avec l'Université de Durham et les bonnes performances de ces fils ont été encore améliorées.

Suite à nos études des couches minces des oxydes, nous avons entamé une étude des couches minces fabriquées à l'Université de Rennes. Il s'agit ici d'étudier ces matériaux à la lumière des nouvelles connaissances sur le comportement des vortex dans les supraconducteurs à haute température.

Nous avons continué notre collaboration avec le PSI sur la spectroscopie muonique sur ces matériaux. Nous avons trouvé une absence surprenante du signal du réseau de vortex proche du T_c dans le composé AgMo_6S_8 . Ce comportement anormal sera le sujet d'études supplémentaires. Certaines phases de Chevrel magnétiques étudiées dans le passé montrent des propriétés supraconductrices et magnétiques exceptionnelles. Il nous semble important d'examiner certains de ces composés avec les techniques d'aujourd'hui. Nous avons cette année démarré une étude de spectroscopie muonique sur le composé NdMo_6S_8 , et les premiers résultats nous ont confirmé l'intérêt que revêtent ces composés.

2.4.1 Fils de phase de Chevrel

En collaboration avec Prof. R. Chevrel (Université Rennes) et Dr N. Cheggour, Prof. D. Hampshire (University of Durham)

Les analyses détaillées du comportement du courant critique des fils de PbMo_6S_8 (PMS) en fonction du champ magnétique montrent que les performances de ces fils pourraient être considérablement améliorées en réalisant un traitement thermique final avec des séquences adaptées aux différentes contraintes imposées par les matériaux en présence. Jusqu'à présent nous réalisons un seul recuit final à une température aussi basse que possible (900°C) pour éviter une importante dégradation des J_c . Cette dégradation est liée à la réactivité du PMS et à la barrière de niobium où l'on observe la croissance d'un sulfure de niobium avec intercalation de plomb, croissance pratiquement négligeable si la température est inférieure à 900°C . En effectuant un premier traitement de compactage pour densifier la poudre, nous pensons qu'il doit être possible d'augmenter, dans une seconde étape, la température du traitement thermique qui a pour but de restaurer des propriétés optimales aux joints de grains. Pour tester cette approche nous avons réalisé des recuits sous HIP sur les meilleurs fils à des températures similaires à celle précédemment utilisées, mais avec des temps nettement plus longs. Les mesures réalisées sur ces bobinettes nous ont permis d'obtenir des valeurs de courants critiques à 15 teslas et 4.2 K en augmentation de 7 % par rapport aux meilleures valeurs obtenues jusqu'ici. Mais le résultat le plus significatif est la légère augmentation du champ critique effectif, ou ligne d'irréversibilité, que l'on ne peut expliquer que par une amélioration des propriétés supraconductrices aux joints de grains. Sur la base de ces résultats, nous avons planifié de nouveaux recuits sur de tels fils avec un compactage pendant 1 heure à 900°C suivi d'un palier à plus haute température (jusqu'à 1050°C). Ces bobinettes seront mesurées au début de l'année 1998 jusqu'à 25 teslas.

2.4.2 Couches minces de phase de Chevrel

En collaboration avec Prof. A. Perrin, Dr M. Guilloux-Viry (Université de Rennes)

La synthèse de couches minces de phase de Chevrel est un problème ardu à cause de la forte réactivité du soufre. L'obtention de phase *in situ* n'a été possible que pour quelques composés comme $\text{Ag Mo}_6\text{S}_8$, et $\text{Cu Mo}_6\text{S}_8$. Récemment, l'équipe de Perrin a réussi à synthétiser *in situ* des couches minces de $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ quasi épitaxiales sur des substrats en saphir avec une orientation R. Ces couches ne sont pas parfaitement épitaxiales puisqu'elles croissent avec leurs faces rhomboédriques parallèles au substrat. Ainsi 2 des 4 faces sont équivalentes, ce qui permet deux orientations de l'axe ternaire (180°) dans le plan du substrat. Ces couches ouvrent de nouvelles perspectives d'investigation des propriétés de la dynamique des lignes de flux dans cette famille de composés. A cette fin, nous avons mesuré les énergies d'activations déduites des transitions résistives jusqu'à 15 teslas, ce qui représente pratiquement tout l'intervalle de champ magnétique de ce composé qui a un champ critique de 17 teslas. D'une manière surprenante, la dépendance en champ de l'énergie d'activation suit approximativement une loi en logarithme du champ, alors que ce composé est essentiellement tridimensionnel. Pour s'assurer de la pertinence de l'analyse sur les énergies d'activation, nous avons mesuré les caractéristiques I-V en fonction du champ magnétique pour déterminer les intervalles de températures où un comportement linéaire existe. Ces mesures permettent également de déterminer la ligne $H(T)$ pour laquelle un vrai courant critique apparaît. De nouvelles mesures sur des couches de $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ avec des épaisseurs différentes sont prévues dans le futur.

2.4.3 Spectroscopie muonique

En collaboration avec Dr A. Schenk (PSI)

Ces années passées plusieurs composés supraconducteurs non magnétiques de la famille des phases de Chevrel ont été mesurés par les muons. Ces mesures ont permis de mettre en évidence une relation sublinéaire pour la dépendance de T_c en fonction de n_s ($T_c \propto \sqrt{n_s}$). Parmi les échantillons mesurés, AgMo_6S_8 avait montré un comportement particulièrement surprenant puisqu'aucun signal lié à la présence d'un réseau de vortex n'avait pu être observé. De nouvelles mesures effectuées cette année ont permis d'observer la signature d'un réseau de lignes de flux, mais ce signal apparaît uniquement pour des températures au-dessous de 7 K sous un champ de 500 Gauss. Cette température est inférieure de presque 2 K par rapport à T_c déterminée soit par des mesures résistives, soit par susceptibilité alternative, soit par des mesures d'aimantation sous des champs magnétiques compris entre 100 et 1000 Gauss. La longueur de pénétration magnétique est similaire à celle de YbMo_6S_8 qui possède une température critique comparable. Ainsi la disparition de la signature d'un réseau de vortex en spectroscopie muonique ne peut pas s'expliquer par une valeur anormalement élevée de la longueur de pénétration qui, de plus, diverge proche de T_c . Les seules explications plausibles sont soit l'absence d'état mixte soit la disparition d'un réseau de vortex. Avec un champ de 500 Gauss il semble impossible que l'état mixte ne soit pas établi, ce d'autant plus que ces mesures sont effectuées en *field cooling* depuis une température supérieure à T_c , et que le signal apparaît en dessous de 6.5 K. La deuxième hypothèse,

qui pourrait indiquer un melting du réseau de ligne de flux dans cet intervalle de température, semble dans l'état actuel des résultats un peu exceptionnelle. Il faut néanmoins remarquer que les mesures d'aimantation montrent dans cet intervalle de température des anomalies que l'on avait précédemment attribuées à des erreurs de mesures. Des études complémentaires sur de nouveaux échantillons sont prévus pour 1998 afin de clarifier si le comportement anormal de cet échantillon est intrinsèque à ce matériau.

Les muons sont également un outil particulièrement puissant pour mesurer les propriétés magnétiques de matériaux. Les phases de Chevrel sont connues pour toute une gamme de phénomènes liés à la coexistence de certaines formes de magnétisme et de la supraconductivité. Au cours de cette année, nous avons démarré une étude sur NdMo_6S_8 qui est un supraconducteur à 3.8 K avec un comportement paramagnétique des ions de Nd jusqu'à une température de 0.85 K où une transition antiferromagnétisme devrait avoir lieu. A la température critique on observe clairement le début d'une profonde modification de la dynamique des spins. Cette modification progressive avec la diminution de la température indique un ralentissement de la dynamique des spins. D'une manière surprenante, aucune anomalie n'est observée aux environs de la transition antiferromagnétique de ce composé. Ces mesures, pour l'instant réalisées sous un seul champ extérieur devront être complétées par d'autres mesures réalisées à des champs différents. De plus la possibilité de réaliser ces mesures jusqu'à des températures de 50mK ouvrent d'autres perspectives pour des composés de phase de Chevrel avec des terres rares.

2.5 Propriétés électroniques par annihilation de positrons et diffusion Compton

Dr A.A. Manuel, Dr V. Dharmavaram, Dr S. Ishibashi (dès le 01.09.97) et P.-E. Bisson.

Résumé

Le laboratoire positrons dispose de deux instruments pour l'étude de la structure électronique des matériaux : 1) le spectromètre de mesure des *corrélations angulaires de la radiation d'annihilation* (2D-ACAR). Il permet de mesurer des projections à deux dimensions de la distribution de la quantité de mouvement électronique modulée par la fonction d'onde positronique. Il est utilisé pour l'étude des états électroniques, les surfaces de Fermi et les polarisations de spin. 2) le spectromètre de *temps de vie des positrons*. Il fournit des informations sur la densité électronique dans les matériaux et sur les défauts structurels du réseau cristallin. Nous avons utilisé ces équipements d'une part pour étudier l'origine du *fish tail* dans les courbes de magnétisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et d'autre part pour poursuivre l'étude des propriétés électroniques de quelques composés à fermions lourds. Cette étude expérimentale a été complétée par la comparaison avec des résultats dérivés de calculs de la structure des bandes électroniques.

D'autre part, nous utilisons la ligne à haute énergie ID-15 de l'ESRF pour mesurer les *profils Compton* directionnels à des énergies de 30-60 keV. Nous obtenons des

projections de la distribution de quantité de mouvement électronique sans perturbation positronique, mais seulement unidimensionnelles. Nous avons utilisé ce spectromètre pour étudier les différences entre les propriétés électroniques du $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et les comparer avec les calculs effectués dans l'approximation de la densité locale. Nous avons également étudié le composé organique TTF-TCNQ par spectroscopie Compton et les résultats ont été comparés à des calculs de type superposition linéaire d'orbitales moléculaires qui donnent un résultat très satisfaisant si la base de fonctions d'ondes est adéquate.

2.5.1 Cuprates supraconducteurs

L'origine du *fishtail* que présentent les courbes d'aimantation de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, est l'objet de nombreuses spéculations. Certains pensent que c'est une propriété intrinsèque de la supraconductivité à haute température. Erb et 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 le faire apparaître 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 en analysant, au moyen de mesures 2D-ACAR, le piégeage du positron par les lacunes d'oxygène et les agrégats de lacunes d'oxygène. Contrairement à la plupart des études faites sur le *fishtail* (exception faite de mesures NMR en cours), nous avons constaté que l'annihilation de positrons pouvait apporter des informations originales sur l'origine du *fishtail*. Mettant à profit l'étude des caractéristiques d'annihilation du positron dans l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ en fonction des conditions d'oxygénation et de recuit faites sur des échantillons céramiques, il nous a été possible de mettre en évidence la présence d'agrégats de lacunes d'oxygène lorsque le *fishtail* est présent dans la courbe d'aimantation et la répartition homogène des lacunes d'oxygène en l'absence de *fishtail*. Il est ainsi clairement établi que le *fishtail* n'est pas une propriété intrinsèque à la supraconductivité, mais qu'il est relié à l'ancrage des lignes de flux par les agrégats de lacunes d'oxygène.

A l'aide de cristaux de Erb et Walker, nous avons mesuré, à température ambiante, les profils Compton de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ce dernier composé, bien que isostructural au premier, constitue une exception par le fait qu'il est généralement isolant (il a été rapporté récemment qu'il est possible de produire des cristaux de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ supraconducteurs, mais ceux que nous avons mesurés sont isolants). Nous avons observé des différences entre les profils Compton de ces deux composés, alors que cela n'avait pas été le cas dans les distributions 2D-ACAR (voir Figure 2.4).

Nous les attribuons à une différence de leurs états électroniques dans les plans CuO_2 qui gouvernent la supraconductivité dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Cette observation est remarquable du fait que les calculs de bandes pour ces deux composés donnent des résultats très semblables. Nous avons poursuivi cette étude par des mesures à basse température afin de vérifier la reproductibilité de nos résultats et de déterminer si des informations supplémentaires peuvent être obtenues dans l'état supraconducteur. Leur analyse est en cours.

Figure 2.4 : Différence des profils Compton (100/010-110) dans $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO, cercles), $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PRBCO, étoiles) et calcul FLAPW de la densité de quantité de mouvement pour les électrons de valence de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (ligne).

2.5.2 Composés à fermions lourds

Nous avons entrepris des mesures 2D-ACAR dans le plan [001] du CeRu_2Si_2 . La première observation est qu'il n'y a pas de différence marquée entre la structure électronique dans le régime Kondo et le régime normal. Cette constatation est en assez bon accord avec ce que nous avons déjà observé pour CeRu_2Si_2 . Les mesures furent aussi comparées avec les calculs de bande effectués par S.B. Dugdale et T. Jarlborg (voir Figure 2.5). Les prédictions principales de ces calculs sont que la surface de Fermi se compose d'une poche électronique centrée à Γ et d'une poche de trous centrée au point Z, ce qui se traduit, dans la projection [001] calculée, par l'occupation des coins de la zone de Brillouin projetée et à une dépression le long de Γ -M. Les anisotropies des distributions 2D-ACAR calculées et mesurées présentent un accord qualitatif dans la position des composantes principales. Nous avons aussi comparé la distribution réduite dans la première zone de Brillouin. Nous observons clairement, et de manière reproductible avec deux cristaux différents, l'occupation des coins de la zone. Cependant, nous ne pouvons pas conclure à l'existence de la poche de trous centrée à Γ , telle qu'elle est prédite par les calculs.

Figure 2.5 : Anisotropie de la distribution 2D-ACAR du CeRu_2Si_2 dans le plan [001].
 Gauche : calcul IPM, Droite : mesure à 4K (noir : minima, blanc : maxima).
 Les lignes noires représentent les limites des zones de Brillouin.

Pour mieux cerner le rôle des électrons f , nous avons étudié le composé LaRu_2Si_2 qui en est dépourvu. L'interprétation des mesures 2D-ACAR a été compliquée par la présence d'un pic de positronium. Nous pensons qu'il est induit par des micro cavités dans le monocristal. Nous avons soustrait ce pic avant de procéder à l'analyse des données et à leur comparaison avec les calculs de S.J. Dugdale et T. Jarlborg qui prédisent une surface de Fermi dont la topologie est identique à celle du CeRu_2Si_2 , mais diffère dans la dimension de ses éléments. Ici aussi, nous constatons que les anisotropies sont en accord raisonnable, que la surface de Fermi composée d'électrons est confirmée par la mesure, mais que la surface de Fermi de trous n'est pas observée expérimentalement. Finalement, signalons que nous avons entrepris l'étude du composé CeNi_2Ge_2 . L'analyse des mesures 2D-ACAR est actuellement en cours.

Les résultats que nous avons obtenus nous amènent aux conclusions suivantes : les calculs de bandes permettent de rendre compte qualitativement des propriétés électroniques des composés de la famille à fermions lourds du type CeCu_2Si_2 . Cependant, le détail de la surface de Fermi observée peut différer des prédictions

théoriques. L'absence de changement dans nos mesures au-dessous de la température de Kondo nous laisse penser que les corrélations électrons positrons sont plus fortes que les corrélations électroniques qui engendrent l'état Kondo et que, par conséquent, ce dernier est détruit au voisinage du positron.

2.5.3 Conducteur organique TTF-TCNQ

Nous avons poursuivi l'étude de ce composé en ajoutant aux mesures 2D-ACAR faites l'année passée la mesure des profils Compton dans les trois directions cristallographiques principales. Nous avons obtenu à l'ESRF des spectres de haute résolution et statistiquement très précis, à partir de monocristaux de K. Bechgaard (Risø). Ce travail montre que l'on peut aujourd'hui entreprendre l'étude détaillée de la densité de quantité de mouvement électronique de composés très complexes comme celui-ci qui contient 105 orbitales occupées dans la bande de valence. Des spectres calculés avec les fonctions d'onde électroniques de *Gaussian 94* ont été comparés aux mesures. On a remarqué que l'accord dépendait des fonctions d'ondes utilisées et qu'il était bien meilleur avec les fonctions d'ondes les plus récentes, notamment l'ensemble 6-31G**. Si l'on sait que ces fonctions d'ondes, qui sont très largement utilisées en chimie théorique, sont généralement affinées de manière très indirecte (fréquences vibrationnelles, spectres d'énergie d'excitation, longueurs des liaisons dans les molécules), on réalise l'intérêt de la méthode que nous avons utilisée : la comparaison directe des fonctions d'ondes dans l'espace des quantités de mouvement.

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 R.E. Gladyshevskii (jusqu'au 29.08.97), Dr G. Grasso (jusqu'au 31.10.97), Dr J.-C. Grivel (jusqu'au 29.08.97), Dr A. Perin (jusqu'au 30.04.97), Dr G. Triscone (depuis le 01.09.97), Dr E. Walker, E. Bellingeri, E. Giannini, F. Marti, A. Polcari (depuis le 01.05.97), R. Passerini, S. Hugi (jusqu'au 31.08.97)

Les travaux entrepris au DPMC ont pour but d'étudier les propriétés thermodynamiques d'alliages supraconducteurs à base d'oxydes, afin de mieux contrôler les processus de réaction. Des détails de différents diagrammes de phase à 4 ou 5 constituants ont été étudiés.

Les propriétés physiques étant dépendantes du degré de texture de ces oxydes, des échantillons sous forme de rubans ou de barreaux texturés ont été produits en collaboration avec le Groupe de Physique Appliquée (GAP). Le but était de mieux comprendre le mécanisme de conduction du courant supraconducteur, dans les grains et aux joints de grains, afin d'optimiser la densité de courant critique. Les pertes en régime de courant alternatif ont été étudiées

3.1 Nouveaux équipements

3.1.1 Four à image

Dr E. Walker, Dr A. Erb

Il y a de bonnes raisons de croire que des monocristaux de $BaZrO_3$ et $SrZrO_3$ constitueraient de bon substrats pour la croissance épitaxiale de couches minces des composés de type 123.

Pour faire croître ce type de cristaux qui ont une température de fusion assez élevée, nous avons construit en 1997 un four à image équipé d'une lampe à arc au Xénon de 5'000 Watt, four qui a été monté l'année dernière. Parmi les difficultés que nous avons dû résoudre, nous citerons les problèmes de courant de déplacement entre le culot de la lampe et le miroir lors de l'impulsion haute tension et haute fréquence pour l'allumage de l'arc (env. 50 kV HF), le problème de la fixations des barreaux qui sont portés à haute température dans de l'oxygène pur, et enfin la fabrication de barreaux assez longs et de faibles sections. Pour le $BaZrO_3$, la technique de pression hydrostatique à froid ne fonctionne pas bien. Après avoir résolu ces différents problèmes, nous avons malheureusement trouvé que la décomposition du $BaZrO_3$: $BaZrO_3 \Leftrightarrow BaO(g) + ZrO_2(S)$ près de sa température de fusion (2'580 °C) est beaucoup trop importante pour faire croître des monocristaux par cette technique.

Nous nous sommes alors tournés vers une autre perovskite qui a des propriétés équivalentes, le SrZrO_3 , pour lequel nous avons observé une très faible évaporation à la température de fusion. Il est plus difficile d'obtenir une zone liquide correcte dans le SrZrO_3 , car la température de fusion de ce composé est très élevée (2750 °C)

3.1.2 *Mesure des pertes en régime alternatif*

Dr M. Dhallé, A. Polcari

Une des activités du groupe, en collaboration intense avec le GAP, concerne la préparation et les propriétés des rubans de $\text{Bi}(2223)/\text{Ag}$. Les pertes de ces rubans sous champ magnétique ou courant alternatif sont toujours assez sévères, limitant ainsi l'efficacité des applications comme par exemple des transformateurs ou des générateurs. Ceci explique qu'à l'heure actuelle, un effort considérable dans le monde entier est fourni pour trouver des moyens de réduire ces pertes AC. Comme décrit plus loin, nous avons développé des concepts innovatifs pour produire des rubans de $\text{Bi}(2223)$ avec des pertes AC réduites.

Bien que plusieurs de nos collaborateurs associés à cette recherche aient l'infrastructure spécialisée nécessaire pour étudier les mécanismes des pertes en régime alternatif, il s'est avéré vital d'avoir la possibilité d'une caractérisation d'échantillons standardisée et rapide à Genève. Nous avons donc construit un système de mesure commun au DPMC qui permet de mesurer la composante en phase du voltage qui se développe lorsqu'un courant alternatif traverse un supraconducteur. L'appareillage, qui est constitué essentiellement d'un amplificateur de courant et de deux détecteurs "lock-in", est intégré avec une expérience existante de mesure de courant critique. Il permet de déterminer les pertes AC provenant de courants de 0.1 à 100A et avec des fréquences entre 0.1Hz et 1kHz.

3.2 **Cristallogenèse**

Dr E. Walker, Dr A. Erb

En 1997, nous étions encore le seul groupe à produire des creusets en BaZrO_3 utilisables pour la croissance dans un flux d'oxydes supraconducteurs de type R.E.(123). Ce type de creusets avait été développé dans notre groupe entre 1995 et 1996. Par conséquent, nous avons encore été sollicités par plusieurs groupes de recherche étrangers nous demandant des cristaux de haute qualité, qu'on ne peut obtenir que dans ce type de creuset.

Parallèlement à la croissance cristalline, nous avons poursuivi les études sur l'ancrage des lignes de flux qui est dû à une distribution particulière des lacunes d'oxygène et à un désordre des atomes sur le sous-réseau métallique des composés de type 123.

Finalement nous avons poursuivi nos efforts pour tenter de faire croître des monocristaux de BaZrO_3 dont on a des raisons de croire qu'ils constitueraient de bons substrats pour la croissance épitaxiale de couches minces des composés de type 123.

3.2.1 Ancrage des ligne de flux

Le travail en 1997 a consisté essentiellement en une poursuite des études concernant l'ancrage des lignes de flux dans des monocristaux de type 123 (effet "fishtail"). Nous nous sommes plus spécialement intéressés à l'origine de cet effet pour différentes terres rares. Comme dans le cas de l'YBCO, cet effet peut être supprimé par un traitement thermique approprié qui élimine la formation de précipités (séparation de phase). Pour les terres rares légères Nd et Sm, on a des indications qu'un refroidissement lent est accompagné d'une décomposition spinodale dans laquelle les atomes de terre rare occupent partiellement les sites du Barium. Il en résulte un 2^{ème} maximum bien résolu dans la courbe M(H). Cette inhomogénéité microstructurale peut être éliminée par un traitement thermique à haute température suivi d'une trempe à une température où la mobilité de l'oxygène est suffisante pour l'oxydation mais où la mobilité des atomes métalliques est négligeable. Ces études sont fortement corrélées aux études de la fusion du réseau de lignes de flux faites par le groupe de Dr A. Junod.

Pour les applications pratiques cependant, l'accroissement de l'ancrage par l'anomalie "fishtail" est favorable dans la majorité des cas. Les composés au Nd et Sm, où l'ancrage dû aux agrégats des lacunes d'oxygène (comme dans l'YBCO) s'ajoute à l'ancrage produit par le désordre sur le sous-réseau des atomes métalliques, semblent avoir un potentiel technique important. Malheureusement cet avantage est réduit par le fait que la température d'oxydation qui donne le T_c maximum n'est que de 300 °C. Cette température est de 200°C inférieure à la température équivalente dans l'YBCO, ce qui diminue les coefficients de diffusion pour l'oxygène d'un facteur 100. On peut cependant éviter ce régime d'oxydation à basse température tout en conservant l'effet positif de la décomposition spinodale en dopant fortement le composé au Neodymium avec de l'Erbium. On arrive à accroître ainsi la température d'oxydation pour T_c maximum de 160 °C par rapport à celle du composé pur, ce qui augmente les constantes de diffusion d'un facteur 80.

3.2.3 Croissances de monocristaux de type 123

Nous avons fait croître des monocristaux de ces composés dans le cadre des collaborations suivantes avec des groupes extérieurs :

- avec le Dr. Rudi Hackl (Walter-Meissner Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Munich, Germany) pour des études de diffusion Raman en fonction du dopage en oxygène et de l'ordre des lacunes d'oxygène.

- avec le Prof. D. van der Marel, (University of Groningen, The Netherlands) pour des études spectroscopiques dans l'infrarouge moyen et lointain en fonction du dopage et de l'ordre des atomes d'oxygène ainsi que l'effet isotopique dans les composés 123.

- avec le Dr H. Aoki du Tsukuba Magnet Laboratory, National Research Institute for Metals; Japan pour des expériences sur l'effet de Haas - van Alphen dans des monocristaux de $YBa_2Cu_3O_7$.

- avec les Dr C. Marcenat and Dr R. Calemczuk (Department of Fundamental Research in Solid State Physics, SPSMS / LCP / CEA Grenoble, France) pour des mesures de chaleur spécifique à hauts champs magnétique dans des monocristaux de $YBa_2Cu_3O_7$.

- avec le Dr Mali (Physical Institute of the University of Zürich, Switzerland) pour des études de NMR dans des monocristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par rapport à l'ordre des atomes d'oxygènes ainsi que dans des monocristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ substitué avec O^{17} .

- avec le Dr M. Indenbom (Institute of Solid State Physics, Chergolovka, Russia and EPFL Lausanne, Switzerland) pour des investigations magneto-optiques de la dynamique des lignes de flux dans les supraconducteurs à hautes températures.

3.3 Etudes thermodynamiques

3.3.1 **Substitution du Ca par des terres rares dans la phase Bi,Pb(2223)**

E. Giannini, Dr J.-C. Grivel, F. Marti

La substitution partielle de certains cations dans les oxydes supraconducteurs peut induire une amélioration des propriétés d'ancrage des lignes de flux, et donc une augmentation du courant critique. Plusieurs échantillons de la phase $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2-x}\text{RE}_x\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (ou RE = terre rare et $x \leq 0.2$) ont été préparés en utilisant comme élément substituant RE = Nd, Eu, Gd, Ho, Lu. Quelle que soit la terre rare utilisée, la cinétique de formation diminue avec x et une limite de solubilité très basse a été observée. Des mesures magnétiques (VSM) ont montré une baisse de température critique jusqu'à de 10 K, ainsi qu'une diminution des propriétés d'ancrage. Alors que ce type de substitution semble être efficace aussi bien pour la phase Bi(2212) que pour la phase Y(123), pour la phase Bi,Pb(2223) il est beaucoup plus difficile à réaliser et il est nuisible pour les propriétés supraconductrices.

3.3.2 **Etude de l'effet de la pression partielle d'oxygène sur le mécanisme de formation de la phase Bi,Pb(2223) dans des échantillons massifs**

E. Giannini, Dr J.-C. Grivel

La phase $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ se forme à l'aide d'un mécanisme de "nucléation et croissance", d'après le modèle proposé par J.-C. Grivel, avec pour étape clé la dissolution des grains de la phase Bi(2212) aussi bien pour une stoechiométrie de départ contenant ou non du plomb. Cependant, les observations qui ont mené à ces conclusions ont été toujours faites sur des échantillons préparés dans l'air. Etant donné qu'une pression partielle réduite d'oxygène accélère la cinétique et diminue les températures de formation des phases, nous avons vérifié quel était l'effet d'une pression partielle réduite d'oxygène sur le mécanisme de formation de la phase Bi,Pb(2223).

L'expérience a été menée à l'aide de la même technique utilisée à l'air, c'est-à-dire observations directes SEM, analyses EDX et diffraction XRD à différentes étapes de la réaction. L'atmosphère réduite choisie était un mélange Ar 93% / O_2 7%, car c'est cette concentration qui est la plus utilisée lors de la préparation des rubans Bi,Pb(2223) en gaine d'argent.

Les mesures effectuées ont montré qu'une telle concentration ne modifiait pas le processus de formation de la phase Bi,Pb(2223), soit celui décrit par le modèle de "nucléation et croissance". La réduction de la pression partielle d'oxygène dans l'atmosphère de réaction provoque une variation de la cinétique et de la température de formation, une meilleure stabilité de la phase Bi,Pb(2223) et une augmentation de la limite de solubilité du Pb dans la phase Bi,Pb(2212).

3.3.3 Etude de la calcination des poudres utilisées pour la préparation de rubans monofilamentaires de Bi,Pb(2223)

R. Passerini, E. Giannini

Nous avons étudié différents procédés de calcination afin de définir une méthode standard permettant d'améliorer la reproductibilité de la fabrication de rubans avec des courants critiques élevés.

Après une précalcination commune à 300°, nous avons séparé la poudre en plusieurs lots qui ont subi une calcination en deux, trois ou quatre étapes. Les premières étapes ont été effectuées à des températures intermédiaires (500 à 800°) et chacune d'elle est suivie d'un broyage manuel. Des rubans monofilamentaires ont été préparés avec chacune de ces poudres et le traitement thermo-mécanique standard a été appliqué simultanément sur les différents rubans. Nous avons suivi l'évolution des courants critiques et constaté un maximum (j_c^{\max}) entre 200 et 300 heures de traitement suivant la calcination. La calcination en trois étapes présente un maximum supérieur de ~10% au deux autres lots.

Nous avons calciné de nouveaux lots de poudre selon le procédé optimal en trois étapes mais en variant les températures intermédiaires. Bien que les poudres ainsi calcinées ne présentent, avant l'introduction dans le tube d'Ag, aucune différence visible au SEM ou par XRD, nous avons mesuré des variations de plus de 5 % sur le courant critique optimal. Des analyses détaillées (XRD, DTA, SEM, EDS) à chaque étape de la calcination nous permettent d'avoir un meilleur contrôle sur les paramètres importants pour l'amélioration de la densité de courant critique dans les rubans. La taille des grains et la proportion des différentes phases ont été étudiées durant tout le processus de calcination. Cependant seule une analyse thermique différentielle (DTA) nous a permis de mettre en évidence une différence entre les diverses calcinations. En effet, une meilleure homogénéité de la poudre préparée avec la méthode optimale engendre une augmentation d'intensité du pic endothermique associé à la fusion de la phase Bi(2212). Cette meilleure homogénéité est confirmée par une cinétique plus rapide de la réaction de formation de la phase Bi,Pb(2223) dans les rubans.

3.4 Croissance texturée des supraconducteurs à haut T_c

3.4.1 Le système Tl(1223)

E. Bellingeri, Dr R.E. Gladyshevskii

Différentes méthodes de préparation de rubans mono- et multi-filamentaires supraconducteurs de la phase Tl(1223) ont été développées. Une céramique très pure peut être produite avec une réaction *in-situ* ou *ex-situ* sous haute pression hydrostatique de gaz (mélange de gaz inerte et oxygène). La morphologie du grain de Tl(1223) a été ultérieurement améliorée avec le développement d'une nouvelle méthode de synthèse impliquant une fusion substantielle de l'échantillon suivie d'une réaction à l'état solide (cf. rapport scientifique DPMC 1996).

Les poudres ainsi obtenues sont formées de grains en forme de plaquettes bien séparées et conviennent ainsi mieux à la préparation de rubans texturés que les poudres produites par les méthodes utilisées jusqu'à maintenant.

Les rubans préparés avec la méthode PIT (Powder in Tube) avec une réaction *in-situ* réalisée à une température très proche de la température de fusion de l'oxyde étaient relativement denses et texturés. Des valeurs de densité de courant critique de 20'000 A/cm² (77 K, 0 T) ont été atteintes pour des rubans monofilamentaires.

Une technique de déposition électrophorétique a été utilisée pour la production de couches uniformes avec une épaisseur contrôlée sur un ruban d'argent. Un haut degré de texture, comparable avec les valeurs typiquement observées pour les rubans supraconducteurs à base de Bi, a été obtenu. Après un traitement thermique approprié, des valeurs de densité de courant critique de 11'000 A/cm² ont été observées.

Bien que le fait que les propriétés de transport soient encore dominées par le phénomène de *weak links*, certains obstacles importants (surtout les difficultés dans la formation de la phase et dans la texturation) ont été surmontées.

Déposition électrophorétique

Une méthode alternative à la PIT pour la préparation de rubans supraconducteurs est la déposition électrophorétique. Avec cette technique, il est possible d'obtenir des couches épaisses avec une épaisseur uniforme et contrôlée. Si les grains ont une morphologie appropriée, il est possible de les orienter simplement avec l'application d'une pression uniaxiale sur une déposition mince. Déposition et pressage peuvent être répétés jusqu'à l'épaisseur voulue. Les poudres sont dispersées dans un solvant, et dans certains cas une petite quantité d'iode (16 ppm) est ajoutée pour augmenter le phénomène de charge électrostatique des poudres. Les solvants choisis étaient acétone et isométhyl-butylcétone, ce dernier a été préféré pour une meilleure homogénéité de la déposition et pour une plus petite contamination de la surface des grains.

La forme des électrodes a été optimisée pour une meilleure uniformité de la déposition sur le substrat. Typiquement, une tension de 50-500 V a été appliquée à des électrodes

avec une distance de 15 mm. Des dépôts de 5-300 secondes suivies de pressages uniaxiaux de 0.1-0.5 GPa ont été répétées de 1 à 40 fois pour produire des couches céramiques de 5-25 μm d'épaisseur. Des rubans multicouches ont été préparés en pressant ensemble plusieurs bandes d'argent déjà recouvertes de dépôts supraconductrices. Un traitement thermique sous vide à 400 °C pour enlever les résidus organiques, et un dernier recuit à 750-850 °C sous oxygène, pour connecter les grains de Tl(1223), ont été effectués. Les rubans ainsi préparés sont formés de la phase Tl(1223) très pure et fortement texturée. Pour des rubans préparés avec la technique PIT, 60 % de texture a été obtenue avec une réaction *in-situ* à une pression hydrostatique de 2 kbar, tandis que dans les rubans avec poudres réagis *ex-situ* une orientation presque complètement aléatoire a été observée. Les rubans déposés électrophorétiquement donnent 95 % de texture pour des couches de 10 μm d'épaisseur. Comme prévu, la texture décroît avec l'épaisseur de la couche supraconductrice; ce qui a été observé jusqu'à 10-20 μm d'épaisseur.

L'utilisation de cette technique pour la préparation de ruban de YBCO texturé est en cours d'application.

3.4.2 Couches minces de phase $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par méthode des poudres

Dr G. Triscone

Le but de ce travail de recherche commencé en septembre de cette année 1997 est la fabrication de longs rubans supraconducteurs capables de transporter les valeurs de courants critiques nécessaires pour les applications du 21^{ème} siècle. Dans le but d'augmenter nos chances de succès lors de cet ambitieux projet, nous avons choisi de baser nos recherches sur deux axes principaux : une première voie est d'utiliser la texture du substrat, en particulier l'argent, comme germe pour une croissance bi-axiale des grains d'Y-123. La deuxième sera l'utilisation d'un champ magnétique externe comme outil pour orienter des grains d'Y-123 déjà formés sur un substrat d'argent, cette fois non nécessairement texturé.

Notre travail durant ces quelques mois de 1997 a consisté aux études préliminaires nécessaires à la réalisation de notre projet; en particulier en l'étude de la stabilité et la détermination précise de la température de fusion de la phase $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction du terre rare RE et de la pression partielle de l'oxygène $p(\text{O}_2)$. Le but étant de trouver les conditions thermodynamiques nécessaires à la faisabilité d'une fusion partielle de la phase $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sur notre substrat d'argent. Cette fusion partielle sera en effet indispensable à l'obtention de bons contacts électriques entre les différents grains de phase supraconductrice. Rappelons tout de même que la borne de température supérieure est fixée par la température de fusion de notre substrat, en particulier celle de l'argent ($T^{\text{fusion}}=1234 \text{ K}$). L'étude pour RE=Y est terminée et celles pour RE=Yb et Er sont en cours. Les choix de l'ytterbium et de l'erbium ne sont pas innocents mais proviennent du fait que la température de fusion de la phase RE-123 est la moins élevée lorsque RE=Yb ou Er. Remarquons qu'il semble exister d'autres techniques pour faire diminuer la température de fusion comme par exemple l'ajout de particules de platine, d'argent, travailler dans une atmosphère contenant une pression partielle de fluor, etc.

Toutes ces méthodes citées dans la littérature vont être étudiées et vérifiées en parallèle de nos recherches afin d'avoir "plusieurs flèches à notre arc".

Les précurseurs de départ sont obtenus à l'aide de deux méthodes distinctes ayant pour caractéristiques de produire des poudres très fines et dont l'homogénéité est quasiment à l'échelle atomique. Ces poudres ont l'avantage d'être extrêmement réactives et ainsi, les températures de formation des phases en sont fortement modifiées. Ces deux méthodes sont la pyrolyse des citrates et le "spray dryer". Les poudres ainsi obtenues sont calcinées à 800 °C pendant 3 semaines sous flux d'oxygène. A la suite de ce traitement, nous avons une poudre noire dont la taille moyenne des grains est de l'ordre du micromètre et qui ne contient pas de carbonate. Rappelons en effet que la présence de carbone au sein de la phase RE-123 a pour effet de diminuer de façon drastique la densité de courant critique.

La déposition des poudres sur notre substrat d'argent s'effectue actuellement par un procédé où les poudres sont mises en suspension dans un liquide et électrodéposées sur le substrat. Cette méthode, bien que non idéale du point de vue de la reproductibilité de son taux de déposition en fonction du courant électrique, a l'avantage de produire des rubans homogènes. Il sera probablement nécessaire dans le futur de changer ou modifier la méthode de déposition mais, actuellement, cette dernière nous suffit pour notre étude sur des rubans de petites longueurs.

Des cristaux d'argent ont été produits comme substrats "idéaux" pour nos premiers essais de formation épitaxiale de phase RE-123; l'étude, indispensable, de la production de ruban d'argent texturé fait l'objet d'une recherche séparée. Notons tout de même que des bruits encourageants venant d'Asie laissent entrevoir la faisabilité de rubans d'argent dont la texture ne se modifie pas lors d'un traitement thermique. Ces rubans semblent être produits par un "simple" laminage à chaud; soit une technique que l'on a à disposition dans notre laboratoire. Cette étude, qui intéressera aussi notre division de recherche sur les rubans de phase Bi-2223, commencera ce printemps.

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

Observations par TEM sur des rubans Bi,Pb(2223) gainés d'Ag en cours de synthèse

Dr J.-C. Grivel, Dr G. Grasso, E. Giannini, R. Passerini en collaboration avec Dr D.P. Grindatto (ETH, Zurich)

Le mécanisme de formation de la phase Bi,Pb(2223) dans des rubans gainés d'Ag ne peut pas être étudié par observation directe comme cela fut le cas pour des échantillons massifs (cf. rapport scientifique 1996). A cause de la gaine d'argent, plusieurs méthodes indirectes doivent être couplées afin d'obtenir des informations significatives. La microscopie à transmission (TEM) est l'une de celles que nous avons utilisées.

Des mesures TEM effectuées sur des rubans partiellement réagis ont montré que de nombreux types de défauts d'empilement sont présent dans les échantillons. La variété et la faible probabilité de rencontrer chacun d'entre eux ne permet cependant pas de tirer des conclusions au sujet du mécanisme de réaction. Des régions amorphes, présentes entre les grains Bi,Pb(2223), ont pu être identifiées et analysées par méthode EDX.

Notre étude montre qu'une phase liquide de composition apparentée à celle de la phase Bi,Pb(2212) est présente durant la transformation. Les mêmes observations ont été faites aussi bien sur des rubans préparés dans l'air que sur des rubans préparés sous un mélange 7% O₂ – 93% Ar. Une analyse statistique des alternances de couches Bi,Pb(2223) et Bi,Pb(2212) et de l'épaisseur des couches cristallines, indique qu'un mécanisme de transformation par nucléation et croissance est impliqué de manière dominante dans la transformation. Cette étude a permis de déterminer avec certitude que le mécanisme concurrent, l'intercalation, est bien présent mais beaucoup plus rare et ne joue donc pas un rôle déterminant lors de la formation de la phase Bi(2223).

Evolution de la texture de la gaine d'Ag des rubans monofilamentaires de Bi,Pb(2223)

R. Passerini en collaboration avec F. Cléton (EPFL, Lausanne)

Dans le but d'étudier l'interaction entre la paroi d'Ag et le cœur de céramique, nous nous sommes intéressés à la texture de la gaine à différentes étapes du traitement thermo-mécanique. Des mesures de diffraction de rayons X (XRD) nous ont permis de suivre l'évolution de la texture de l'Ag au cours du traitement thermo-mécanique standard. La texture de recristallisation (110) [112], commune aux métaux cfc, disparaît au cours de la montée en température au profit de la texture de recristallisation secondaire (cette dernière apparaît également au bout de quelques jours à température ambiante).

Des mesures EBSP (Electron Back Scattering Pattern) nous ont permis de visualiser la surface du ruban avec une information complète sur l'orientation cristallographique de chacun des grains. Avec ces données nous pouvons construire des figures de pôle et ainsi déterminer la nature de la texture induite par la recristallisation secondaire (plans (641) parallèles au plan du ruban). Le laminage intermédiaire détruit cette texture et, jusqu'à la fin du second traitement thermique, la gaine d'Ag est constituée de grains orientés aléatoirement; les figures de pôle obtenues par EBSP ne présente alors aucune orientation privilégiée.

Les effets du temps de réaction sur diverses propriétés des rubans de Bi(2223)

F. Marti, Dr G. Grasso, Dr J.-C. Grivel.

Nous avons étudié en détail comment certaines caractéristiques importantes du ruban monofilamentaire Bi(2223) évoluent après le traitement thermique initial de 40 heures et une étape intermédiaire de déformation. Les résultats principaux sont les suivants : la valeur du courant critique et la position de la ligne d'irréversibilité exhibent un maximum après 180 heures de recuit (2ème traitement thermique). Aucun changement de la morphologie et de la répartition des phases n'a été détecté durant l'intervalle de temps étudié (40 à 240 heures). De même, aucune décomposition de la phase Bi(2223) n'a été observée durant tout le traitement. L'angle moyen de misorientation établie à partir de mesures d'anisotropie de courant de transport a montré que celui-ci restait constant à 7.5°.

Nous avons aussi mesuré une perte systématique de la masse de l'échantillon lors du recuit due à une diminution de la quantité de plomb. La valeur mesurée de la température critique augmente d'une manière monotone avec le temps. Et finalement, les mesures de susceptibilité magnétique, de courant de transport et d'aimantation semblent indiquer que l'importance des "weak links" dans la détermination du courant critique diminue pour les longs recuits, tandis que l'ancrage devient le facteur limitatif dominant.

Nous proposons donc que deux effets compétitifs (augmentation de la connectivité et détérioration de la force d'ancrage) conduisent à un maximum pour la valeur du courant critique à un temps intermédiaire. De plus, nous pensons que l'expulsion du plomb peut être à l'origine du changement de la température critique, la pureté de la phase et la diminution de la force d'ancrage. Nous suggérons que les efforts conduisant à une amélioration du courant critique doivent se concentrer sur la possibilité d'éviter la diminution du potentiel d'ancrage, peut-être en évitant l'équilibre thermique final. Par exemple, un contrôle des pertes de plomb semble une possibilité très prometteuse.

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

R. Passerini, F. Marti en collaboration avec Dr Y.B. Huang (GAP, Genève)

Même si de grandes longueurs des rubans de Bi(2223)/Ag avec une densité de courant critique assez haute se laissent préparer d'une façon reproductible, leurs pertes en régime AC empêchent toujours leur usage dans de nombreuses applications. Ces pertes AC en principe devraient être fortement supprimées si on produit les rubans sous forme de conducteurs multifilamentaires torsadés. Cependant, les données expérimentales montrent que le niveau des pertes dans de tels échantillons est aussi haut que dans les rubans monofilamentaires. Cet effet négatif est partiellement dû au courant induit dans la gaine d'argent qui coule de filament à filament. Des essais pour augmenter la résistivité de la gaine en dopant l'Ag par des éléments divers ont amené à des réductions très modestes de ces "pertes de couplage". Si on augmente trop le taux de dopage, la gaine commence à réagir chimiquement avec les filaments pendant la formation de la phase Bi(2223).

C'est la raison pour laquelle nous avons développé dans notre groupe un concept nouveau : les barrières d'oxydes. L'idée est d'entourer chaque filament d'une barrière qui est électriquement isolante, afin de découpler les filaments. Ces barrières ont l'avantage qu'ils ne sont pas en contact direct avec les filaments, ce qui empêche les réactions chimiques non voulues tout en assurant la stabilité thermique et électrique des rubans. Nous avons exploré deux routes de production potentielles : d'une part l'introduction de couches métalliques autour des filaments, qui sont oxydées à haute température, et d'autre part l'introduction directe des oxydes sous forme de poudres.

Pour la première route, nous avons fait des tests avec le Cu, le Ni et le Ti. Ces métaux ont été choisis parce qu'ils sont assez ductiles et se laissent facilement oxyder. Néanmoins, aucun d'eux n'était convenable. Même si tous ces oxydes ont une solubilité négligeable dans l'Ag, ils ont tous une diffusivité assez importante à température élevée pour que l'intégrité de la structure composite soit détruite. Jusqu'à présent, les meilleurs résultats obtenus par ce procédé étaient dans des rubans de type Ag/NiO/Bi(2223)

donnant un j_c plutôt bas de 8 à 10kA/cm² (77 K, champ propre) et une augmentation de la résistivité transversale d'un modeste facteur 3. C'est pour cela que nous avons étudié de façon assez extensive la deuxième route de préparation, celle de l'introduction directe des oxydes. De nouveau, nous avons fait une étude systématique avec une gamme de matériaux différents: TaO, MgO, MnO, Bi(2212) et BaZrO₃. Parmi tous ces oxydes, le BaZrO₃ est le plus approprié à la formation des barrières hautement résistives, que ce soit de point de vue de la déformation mécanique ou de la stabilité chimique. Dans les rubans composites Ag/BaZrO₃/Bi(2223) on n'a pas trouvé traces de réaction chimique, soit par analyse thermique différentielle, thermo-gravimétrie, diffraction des rayons X ou analyse EDX.

La route de déformation "Powder In Tube" standard est plutôt mal adaptée à l'introduction de poudres oxydes. Pour des barrières épaisses elle amène à un "saussisage" des filaments pendant l'étirage des rubans. Ceci réduit de nouveau le courant critique, de façon que les meilleurs rubans produits par cette route "PIT" standard n'ont qu'un j_c de ~7kA/cm², lorsque l'épaisseur des barrières dépasse 1µm. Néanmoins, la résistivité transversale dans ces rubans est 10 fois plus haute que dans les rubans à gaine d'Ag. Afin d'éliminer le problème du "saussisage", nous avons décidé d'utiliser un processus de laminage à quatre roues qui permet de déformer tous les filaments d'une manière égale et homogène. Par conséquent, le "saussisage" est fortement réduit, permettant jusqu'à présent d'atteindre un j_c de ~15kA/cm².

3.5 Mesures à basse température

3.5.1 Ancrage des lignes de flux magnétique dans les monocristaux purs de YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Dr M. Dhallé, F. Marti, Dr A. Erb, Dr E. Walker

Il est bien connu que généralement la densité de courant critique dans les monocristaux de YBa₂Cu₃O₇ ne décroît pas de façon monotone dans un champ magnétique. Dans la plupart des cristaux, la dépendance $j_c(H)$ a un maximum, le "fishtail", à un champ fini. La position et l'amplitude de ce "fishtail" sont fortement dépendantes de l'échantillon, et ont été le sujet de nombreuses études expérimentales et théoriques. La croissance des cristaux extrêmement purs dans les nouveaux creusets de BaZrO₃ développés dans notre groupe a ouvert une nouvelle voie pour étudier l'origine intrinsèque de cet effet.

Les mesures d'aimantation permettent de mesurer j_c dans de petits échantillons. De plus, il est possible de faire des expériences sur le même cristal après différents traitements thermiques, sans que l'on doive attacher et enlever des contacts électriques. Une partie des mesures magnétiques ont été faites avec le SQUID dans le groupe du Prof. Sierro, une autre partie avec notre VSM. Nous avons démontré que dans les cristaux de YBa₂Cu₃O_{7-δ} suffisamment purs, l'effet "fishtail" est supprimé de deux façons. La première est d'éviter des lacunes d'oxygène dans la maille cristalline, en oxydant les cristaux pendant des temps suffisamment longs jusqu'à $\delta = 0$. C'est une première indication que le mécanisme d'ancrage des lignes de flux responsable pour le "fishtail" est lié à la présence des lacunes d'oxygène dans la maille cristalline. La deuxième observation assez élégante est que, dans les cristaux avec un taux d'oxygène de 6.92

(c'est-à-dire, avec un T_c optimal de 92 K), on peut faire disparaître et réapparaître le "fishtail" d'une façon réversible, cela dépend des conditions détaillées de l'oxygénation. Si on fait le traitement à température et pression d'O₂ assez haute (650-750°C, 100bar) le "fishtail" est absent, par contre si on le fait à température et pression plus basses (400-500°C, 1bar), il apparaît. Ceci montre que les centres d'ancrage responsables ne sont pas des lacunes isolées d'oxygène, mais plutôt des petites régions où les lacunes se groupent. Ce "clustering" des lacunes se produit pendant l'oxygénation à basse température, mais pas à haute température, où leur mobilité est trop élevée. L'étude de l'influence de la taille et de la densité de ces groupes de lacunes sur l'amplitude du "fishtail" et sa position est en net progrès.

Dans des cristaux purs de NdBa₂Cu₃O_{7-δ}, oxygénés à basse température, un "fishtail" assez fort est présent même si $\delta=0$. Les centres d'ancrage ici sont liés à un échange local entre les sites Nd et Ba. De façon similaire à la suppression du "fishtail" provenant du désordre dans la maille d'O, nous avons montré que ce désordre cationique est également supprimé par un traitement thermique approprié.

3.5.2 Effet de la substitution partielle du Bi par le Pb et le Sn sur l'ancrage des lignes de flux dans le Bi(2212) et le Bi(2223)

Dr M. Dhallé, Dr R.E. Gladyshevskii

Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité d'améliorer les propriétés d'ancrage de flux magnétique dans le Bi(2212) et le Bi(2223) en remplaçant une partie du Bi par le Pb ou le Sn. Deux mécanismes pourraient amener une telle amélioration. Premièrement, ce dopage pourrait relaxer la modulation structurelle des plans de BiO et ainsi diminuer la longueur de l'axe c. Cette réduction de l'anisotropie augmenterait alors le couplage entre les "pancake vortices" et faciliterait ainsi leur ancrage. Deuxièmement, cette substitution partielle pourrait causer un désordre local, ce qui créerait des centres d'ancrage supplémentaires.

A fin de vérifier ces possibilités, nous avons préparé une série d'échantillons avec les compositions Bi_{2.2-x-y}Sn_xPb_ySr₂CaCu₂O_{8+δ} ($x, y \leq 0.2$) et Bi_{2.06-x}Sn_xSr_{1.83}Ca_{1.97}Cu_{3.13}O_{8+δ} ($x \leq 0.2$). Leurs propriétés ont été étudiées par XRD, susceptibilité AC et mesures d'aimantation. Nous avons trouvé que le Pb ainsi que le Sn accélèrent la formation de la phase Bi(2212). Le dopage avec le Pb jusqu'à $y = 0.2$ n'a pas changé la taille de la maille cristallographique et a laissé la température critique et les propriétés d'ancrage essentiellement inchangées. Par contre, la substitution par le Sn, qui a un rayon atomique plus petit, a réduit le paramètre c par ~0.1% (pour $x = 0.2$). Cette réduction, petite mais non négligeable, est accompagnée d'une augmentation prometteuse de T_c par 3 K et du champ d'irréversibilité de 0.55T à 0.63T (à $T = 77K$) Ces résultats encourageants n'ont pas été obtenus pour la phase Bi(2223), même en changeant l'atmosphère de réaction ainsi que les calcinations des précurseurs : la présence de la phase parasite SrSnO₃ semble être responsable d'une dégradation des propriétés supraconductrices de la phase Bi(2223).

Des résultats récents obtenus au Japon ont montré que dans le Bi(2212) une substitution avec le Pb bien plus importante ($y > 0.6$) conduit en effet à un désordre structural et un ancrage fortement amélioré. Par conséquent, nous allons continuer cette étude en augmentant le taux de dopage, pour le Pb ainsi que pour le Sn.

3.5.3 Corrélation entre le courant critique et la résistivité à l'état normal des rubans de Bi(2223)

Dr G. Grasso, F. Marti, Y.B. Huang, Dr A. Perin

L'étude de la relation entre la résistivité dans l'état normal et la densité du courant critique des supraconducteurs polycristallins nous fournit quantité d'informations concernant le mécanisme qui détermine le courant critique. Par exemple, dans plusieurs types de jonctions, le courant critique I_c a une proportionnalité inverse à la résistance dans l'état normal R_n . Si on trouve une corrélation similaire entre la résistivité ρ_n et la densité de courant critique j_c dans un supraconducteur polycristallin, on sait que j_c dépend fortement de la qualité et l'abondance des joints de grains. Si une telle corrélation n'est pas observée, alors c'est un mécanisme plus intrinsèque qui contrôle j_c . Afin d'étudier ce rapport entre ρ_n et j_c dans les rubans de Bi(2223), nous avons préparé une série de 7 échantillons avec différents j_c entre 7 et 34 kA/cm² (à $T = 77K$). ρ_n a été mesurée après avoir enlevé la gaine d'Ag par une attaque chimique. Les résultats montrent clairement que j_c a une proportionnalité inverse avec ρ_n . Exactement comme le produit $I_c R_n$ dans certains types de jonctions, $j_c \rho_n$ dans ces rubans polycristallins est donc une constante qui ne dépend pas de la qualité du ruban.

On peut comprendre ce résultat dans le cadre de deux modèles sur le transport de courant dans les rubans de Bi(2223). Le modèle "railway switch", développé dans notre groupe il y a quelques années, est basé sur l'observation que les joints de grains de type "low angle c-axis tilt" portent la plupart du courant. Un modèle plus récent, appelé "parallel pipe", est lui plus phénoménologique et plus macroscopique et propose l'existence de tuyaux parallèles, de telle manière que la valeur de j_c est déterminée par le nombre des tuyaux continus le long du ruban. Nos résultats nous amènent à la conclusion que la résistivité dans l'état normal et la densité de courant critique dépendent tous les deux de la densité de joints de grains "forts", qui détermine le nombre de tuyaux parallèles portant le courant. De plus, cette analyse nous permet de faire une estimation de la limite supérieure que pourrait atteindre la valeur de j_c dans un ruban "idéal" où tous les joints de grains portent un courant maximal. Cette valeur, $j_c \approx 130 \text{kA/cm}^2$ à 77K, est toujours 3-4 fois plus grande que les valeurs de j_c mesurées dans des rubans typiques. Bien sûr, il est peu probable qu'on ne puisse jamais atteindre cette microstructure idéale. Néanmoins, cette étude montre que la préparation des rubans de Bi(2223) peut toujours être améliorée, surtout par une compréhension plus profonde de la formation de la phase Bi(2223) et des joints de grains type "railway switch".

3.5.4 Caractérisation et comparaison des propriétés magnétiques inter- et intra-granulaires des rubans monofilamentaires de Bi(2223)

F. Marti, Dr M. Dhallé, R. Passerini, Dr G. Grasso, E. Giannini en collaboration avec Dr Y.B. Huang. (GAP, Genève)

De récentes expériences nous ont montré une fois de plus qu'une amélioration de la qualité globale des échantillons de Bi(2223) passait nécessairement par une caractérisation plus poussée des propriétés de transport des grains eux-mêmes ou de leurs connections. Comme une mesure de transport sur des grains s'avère pour le moment impossible, l'alternative est de mesurer le courant par des mesures magnétiques.

Pour le moment, deux projets sont en cours de réalisation, chacun d'eux basés principalement sur des questions encore ouvertes dans ce domaine. Le premier se propose de réétudier les effets d'un travail sur le temps de recuit, mais en ne se consacrant qu'à des mesures effectuées sur des poudres (constituées de grains déconnectés) extraites de rubans. Le deuxième projet se propose lui aussi de discriminer les contributions des différents facteurs limitatifs, mais cette fois-ci pendant le refroidissement des échantillons. Ce dernier point est jusqu'à maintenant un domaine assez peu exploité, mais des expériences beta ont montré que cela pouvait s'avérer très prometteur.

Les premières mesures ont aussi montré qu'il fallait définir un protocole assez rigide pour l'extraction des poudres afin d'éviter la création de stress dans les grains ou de laisser des amas de quelques grains donnant des contributions non voulues dans le signal mesuré.

3.5.5 Etude magnétique de la géométrie du courant dans les rubans multifilamentaires de Bi(2223)

Dr M. Dhallé, F. Marti, Dr G. Grasso en collaboration avec Dr Y.B. Huang (GAP, Genève) et Prof. A.D. Caplin (Imperial College, London)

Le but de cette étude est d'explorer la géométrie des chemins de courant dans les rubans multifilamentaires de Bi(2223), que ce soit des courants d'écrantage induits par un champ magnétique qui varie ou un courant de transport imposé. La connaissance de cette géométrie est essentielle si on veut comprendre le mécanisme qui est à la base des pertes AC dans ces rubans. Pour cette étude, nous utilisons deux types de mesure magnétique différents. Le premier a été développé dans notre groupe en 1996 et mesure le comportement détaillé des boucles d'aimantation avec le VSM. Ce comportement reflète la taille géométrique des boucles de courant d'écrantage. Le deuxième type de mesure, fait en collaboration avec Imperial College à Londres, utilise un microscope à sonde de Hall à balayage afin de déterminer le champ propre local au-dessus d'un ruban qui porte un courant de transport. Ce profil du champ propre est alors déconvolué et donne la distribution du courant.

Les résultats obtenus jusqu'à présent peuvent être résumés de la façon suivante. La technique inductive a clairement montré que l'écrantage magnétique dans les rubans

multifilamentaires standards ne se produit pas au niveau des filaments isolés, mais que des courants importants coulent entre les filaments. Ceci cause une réponse magnétique qui est très similaire à celle des rubans monofilamentaires. La seule exception importante est le cas constitué par les rubans aux barrières d'oxydes, décrits précédemment, qui montrent effectivement le comportement désiré de filaments indépendants. En mesurant les profils de champ propre rémanent dans les rubans standards plusieurs secondes après avoir allumé et éteint un courant de transport, nous avons montré que le couplage des filaments ne se produit pas seulement par des courants induits dans la gaine en Ag, mais également par des connections supraconductrices formées par des grains de Bi(2223) qui ont poussé hors de la surface des filaments. Ce problème de "bridging" est clairement plus important que ce qui était généralement attendu. Ce nouveau point jette un regard nouveau sur plusieurs autres observations expérimentales, aussi bien à Genève que dans d'autres laboratoires.

Entre-temps, nous avons confirmé les conclusions de cette étude par une analyse structurale microscopique et nous sommes en train de développer de nouvelles architectures de ruban afin de remédier à ce problème.

3.5.6 Mesures des pertes AC dans les rubans multifilamentaires de Bi(2223)

Dr M. Dhallé, A. Polcari en collaboration avec Dr Y.B. Huang (GAP, Genève), Dr B. Dutoit (EPFL, Lausanne) et Dr K. Kwasnitza (PSI, Villigen)

Des configurations multifilamentaires sont essentielles à la réduction des pertes AC dans les supraconducteurs. Malheureusement, dans les rubans standards de Bi(2223)/Ag, il y a deux mécanismes qui annulent les bénéfices de telles structures multifilamentaires. Le premier est le "filament bridging", comme décrit dans la section précédente. Le deuxième est le courant induit dans la gaine d'Ag, qui va coupler les filaments de telle façon que les pertes hystérétiques augmentent et, en plus, va donner des pertes ohmiques. Nous avons reconnu les deux effets et sommes en train de développer des rubans avec une structure spécialisée afin remédier à ces problèmes. A cet égard, une étude qui permet de quantifier les pertes et de déterminer l'importance relative des mécanismes différents qui sont à l'origine de ces pertes (hystérèse magnétique des filaments isolés, hystérèse du ruban entier ou pertes ohmiques dans la gaine) est essentielle. Nous avons à notre disposition deux expériences distinctes: une mesure de transport, disponible et DPMC et à l'EPFL et, au sein du PSI, des sondes de Hall pour mesurer l'aimantation AC.

Les données de transport montrent que dans les rubans standards l'origine des pertes dominantes est l'hystérèse dans le ruban entier. Des essais visant à réduire le niveau des pertes en diminuant le couplage inductif entre les filaments par dopage de la gaine d'Ag ou par torsadage des filaments sont généralement infructueux. Ceci est également rapporté par d'autres groupes et est dû aux connections supraconductrices. Par contre, la réduction du couplage en utilisant les nouvelles barrières d'oxydes est bien plus efficace. Les barrières électriquement isolantes autour des filaments déplacent le maximum des pertes en fonction de la fréquence, qui est prévu théoriquement à des fréquences plus élevées. Cet effet est également confirmé par la dépendance des pertes à 50Hz de l'amplitude I d'un courant de transport, qui change d'un comportement I^4 (pertes

hystérétiques) à une dépendance I^2 (pertes de couplage ohmiques). Ceci montre qu'on est en train de pousser les rubans d'un régime dominé par des pertes hystérétiques au niveau du ruban entier à un régime d'hystérèse dans les filaments isolés. Ce processus traverse nécessairement un régime où les pertes ohmiques sont dominantes. A présent, la suppression maximale du courant de couplage que nous avons accomplie est une réduction par un facteur 12. A basse fréquence ($< \sim 10\text{Hz}$) les pertes sont déjà bien moins élevées. Nous avons bon espoir que l'optimisation continue de ces rubans les amènera dans le régime découplé à basses pertes pour toutes les fréquences $< \sim 100\text{Hz}$.

4 Groupe du Professeur J. Sierro

Prof. J. Sierro, Dr J.-Y. Genoud (jusqu'au 28.02.97), Dr D. Jaccard, Dr A. Junod, Dr H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, B. Revaz, M. Roulin, E. Vargoz, R. Cartoni, et A. Naula

4.1 Thermodynamique de supraconducteurs à haute température critique

4.1.1 Synthèse et traitement de cristaux

Dr J.-Y. Genoud, B. Revaz

Nos cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ formés par fusion de zone dans le four à image et équilibrés à différents niveaux de dopage par traitement sous diverses pressions d'oxygène, le cas échéant en autoclave, ont été utilisés par les groupes suivants au cours de l'année écoulée :

- Prof. Ø. Fischer à Genève : microscopie à effet tunnel à balayage.
- Dr R. Hackl à Garching : effet Raman.
- Prof. D. Shaltiel à Jérusalem : résonance magnétique nucléaire.
- Dr C. Meingast à Karlsruhe : dilatation thermique.
- Dr M. Couach, Dr H. Khoder à Grenoble : susceptibilité alternative en fonction du champ.

Ces mesures donneront en principe lieu à des publications en 1998.

4.1.2 Synthèse et traitement des céramiques

Dr J.-Y. Genoud, Dr A. Mirmelstein (visiteur), Dr A. Podlesnyak (visiteur), B. Revaz

a) Composés à couches infinies

Une collaboration internationale (" Institutional Partnership " IP 050162) a commencé en 1997 entre notre groupe et les partenaires suivants :

- Laboratory for Neutron Scattering, ETH Zürich et Paul Scherrer Institute (LNS/ETHZ & PSI) ;
- Laboratory for Radiation Physics and Neutron Spectroscopy, Institute for Metal Physics, Russian Academy of Sciences, Ural Branch, Ekaterinburg, Russia (LRPNS/IMP) ;

- International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperature, Wrocław, Pologne (ILHMFLT)

Le but est de renforcer et de développer une coopération technique et scientifique à long terme dans le domaine de la supraconductivité à haute température et de la physique des matériaux apparentés. Le programme inclut :

- des études par spectroscopie aux neutrons de la relation entre la structure locale et la supraconductivité dans les composés à " couches infinies " ;
- des études de chaleur spécifique à l'état mixte de supraconducteurs à haute température ;
- l'optimisation des propriétés supraconductrices des échantillons à couches infinies de $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{CuO}_2$ (R = Pr, Nd, Ho, Er) ;
- l'investigation des propriétés physiques de $\text{AlSr}_2\text{RCu}_2\text{O}_{7-y}$.

La première étape a commencé fin 1997. Deux scientifiques du LRPNS/IMP (Dr A. Mirmelstein, Dr A. Podlesnyak) séjournent dans notre groupe afin de conduire des études de synthèse du composé à " couches infinies " $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$, $x \approx 0,1$. Cette phase est le prototype le plus simple des pérovskites à haute température critique. Son étude avait été cependant abandonnée devant l'impossibilité d'obtenir des échantillons purs, stables et supraconducteurs de façon homogène. Des études préliminaires faites en Russie ont montré qu'en partant de SrCuO_2 et NdCuO_2 et en utilisant la pression, il était possible d'obtenir la phase pure à 90 kbar et 1000 °C. La supraconductivité se manifestait au-dessous de 40 K mais les transitions restaient larges et partielles. Des études en fonction de la pression, de la température et du temps de synthèse sont conduites à Genève en utilisant la presse cubique de 100 kbar (10 Gpa) développée dans notre groupe. Il a immédiatement été possible de reproduire la synthèse de la phase pure à 90, puis 40 kbar. Un résultat nouveau est que la supraconductivité de volume n'est pas corrélée avec la pureté selon le critère des clichés de poudres aux rayons X, mais dépend de l'atmosphère pendant la réaction de synthèse sous haute pression. La largeur et l'amplitude des transitions supraconductrices ont pu être améliorées de façon très significative.

b) $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_4\text{O}_8$ (" Y-124 ")

La phase Y-124 pure ($x = 0$) possède l'avantage d'être stoechiométrique en oxygène. Cela permet d'éliminer les sites magnétiques de Cu^{2+} associés à des lacunes d'oxygène, qui ont pour effet sur la chaleur spécifique des remontées à basse température en champ nul et des anomalies de Schottky. D'autres part, par l'introduction contrôlée d'impuretés de Zn, nous pouvons abaisser la température de transition supraconductrice et tester diverses hypothèses sur le type de supraconductivité en jeu. Nous avons synthétisé des céramiques de $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x)_4\text{O}_8$ avec des concentrations de zinc $x = 0, 1, 2, 3, 5$ et 5,5 %. Pour $x = 0,055$, la supraconductivité est supprimée jusqu'à moins de 2 K, alors que la limite de solubilité n'est pas encore atteinte. Les phases sont pures selon les critères standards de l'EDAX et des clichés de poudres aux rayons X.

4.1.3 Mesures d'aimantation

Dr J.-Y. Genoud, B. Revaz, M. Roulin, Dr A. Junod

a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (" Y-123 ")

Nous avons mesuré l'aimantation M en fonction de la température T et du champ magnétique B de cristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ à haute pureté synthétisés dans des creusets de BaZrO_3 par A. Erb. Ces cristaux étaient totalement oxygénés, c'est-à-dire $x = 7,00$. Le but de ces mesures était l'étude de la transition de fusion du réseau de vortex au-dessous de la transition supraconductrice. Ces cristaux ont montré en calorimétrie une transition de fusion du deuxième ordre à bas champ ($B \leq 5$ T) et du premier ordre à haut champ ($B \geq 6$ T). Ceci devrait se traduire par un changement de pente de l'aimantation réversible en fonction de la température T si la transition est du deuxième ordre, et par une discontinuité dans $M(T)$ si la transition est du premier ordre. Etant donné que le champ maximum de notre magnétomètre à SQUID est de 5,5 T, nous sommes limités avec ce type de cristaux au domaine où la transition est du deuxième ordre.

Les mesures ont été faites à champ constant pour différentes valeurs de l'excursion de l'échantillon dans le gradiomètre, comprises entre 4 et 1 cm. Nous avons observé au point de fusion un saut de $M(T)$ dont l'amplitude dépend de l'excursion, alors que l'on attend une discontinuité dans la pente seulement. Cette incompatibilité thermodynamique est attribuée à l'irréversibilité de l'aimantation dans la phase solide de vortex en présence d'une inhomogénéité du champ dans le gradiomètre. Des modifications du magnétomètre paraissent indispensables pour poursuivre l'étude la fusion par des mesures d'aimantation.

b) CeRu_2Ge_2

La phase CeRu_2Ge_2 a été mesurée dans le magnétomètre à SQUID en complément aux mesures de transport (§ 4.2). La transition ferromagnétique à 7,4 K a été observée. La transition antiferromagnétique à 8,5 K est moins évidente en raison de la proximité en température des deux transitions. L'étude du diagramme de phase magnétique a donc été poursuivie par des mesures de chaleur spécifique (§ 4.1.4d).

c) $(\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$ (" NSMO ")

La phase NSMO est une manganite à magnétorésistance géante. Sous forme monocristalline, elle présente une transition de phase paramagnétique-ferromagnétique (F) à 270K et une transition ferromagnétique-antiferromagnétique (AF) à 150K. Cette deuxième transition est associée à une transition de phase structurale. Des couches minces ont été déposées par S. Reymond (§ 2), et des mesures magnétiques et de transport ont été effectuées. Le comportement magnétique est similaire à celui qui avait été observé pour des échantillons monocristallins ; toutefois les transitions ne sont pas aussi franches. La signature d'une transition F reste claire à 250 K, avec hystérésis et augmentation brusque du moment $M(T)$ au dessous de la transition. D'autre part, un maximum de $M(T)$ est observé à 150 K dans les bas champs ($B < 0,1$ T), signe d'un changement de régime dans les propriétés magnétiques. Toutefois, une hystérésis est encore présente à basse température, preuve que d'importantes fluctuations

ferromagnétiques subsistent dans cette région. Les mesures magnétiques, de transport et de diffraction aux rayons X servent de base à une analyse plus fine visant à définir le rôle du désordre, des inhomogénéités et de l'épaisseur de la couche dans la compétition entre les ordres magnétiques F et AF (§ 2).

d) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (" BSCCO ")

Pour établir le diagramme de phases magnétiques de l'état mixte et le comparer avec celui qui est basé sur des mesures dynamiques (résistivité), nous avons fait des mesures d'aimantation en utilisant une couche mince de BSCCO. Cette couche a été déposée dans le groupe du Prof. Ø. Fischer. Mesurer des couches minces supraconductrices très irréversibles par magnétométrie à SQUID est une entreprise non triviale. Le problème fondamental est que l'ajustement du signal mesuré se fait en utilisant une hypothèse qui n'est pas vérifiée pour des couches minces irréversibles dans l'état mixte. Cette hypothèse est que le moment reste constant pendant le passage de l'échantillon dans le gradiomètre. Le moment déterminé par l'ajustement de la courbe de réponse peut donc être faux si l'échantillon a subi un cycle d'hystérésis au cours du déplacement. En principe, ce problème peut être résolu si on connaît la distribution du champ dans l'aimant. Par une technique d'induction, nous avons donc entrepris de dresser la cartographie du champ dans le gradiomètre (qui idéalement devrait être homogène) ; la distribution réelle dépend de la méthode utilisée pour établir le courant dans l'aimant supraconducteur. En second lieu, il est nécessaire de connaître la distribution des courants dans l'échantillon pour pouvoir reconstruire son moment réel. Différents modèles de la littérature sont testés. Ce travail de caractérisation devrait permettre de mieux exploiter les mesures faites près de la zone d'irréversibilité, en particulier celles concernant les transitions du réseau de lignes de flux dans les cristaux. La ligne d'irréversibilité qui a été obtenue dans le cas présent (BSCCO) correspond à celle qui a été mesurée par résistivité. L'étape suivante consiste à étudier les autres lignes du diagramme de phases dans le plan (B, T) définies par les mesures de transport, en particulier celles qui décrivent le découplage et l'assouplissement des lignes de flux (§ 2, contribution de S. Reymond).

4.1.4 Chaleur spécifique par relaxation à basse température ($T < 25$ K, 0-16 teslas)

B. Revaz, Dr. A. Junod

a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (" Y-123 ")

Un cristal de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ a été mesuré dans deux états d'oxydation différents en utilisant une méthode différentielle : l'échantillon est mesuré dans la position B//c, puis retourné et mesuré dans l'orientation B⊥c. A quelques corrections mineures près, la différence entre les deux mesures donne une information directe sur la chaleur spécifique des vortex, et en particulier sur sa dépendance en champ et température. Cette méthode a un avantage déterminant sur les ajustements globaux à plusieurs paramètres en ce qu'elle n'exige aucune hypothèse sur les autres contributions (terme résiduel pseudo-linéaire, phonons, anomalies magnétiques), lesquelles ne sont pas connues avec précision.

Dans l'état complètement oxygéné ($x = 7,00$), les mesures sous champ obéissent à une loi d'échelle prédite récemment pour un système de vortex dans un supraconducteur à densité d'états en forme de "V", c'est-à-dire $N(E) \propto |E|$. Une telle densité d'états est attendue en particulier pour des supraconducteurs du type "d-wave" dans la limite propre. Dans l'échantillon moins oxygéné ($x = 6,97$), la loi d'échelle n'est pas vérifiée, ce qui suggère que le système est sensible à un certain désordre causé par exemple par les lacunes en oxygène. L'absence de loi d'échelle pour un système "d-wave" sale a été prédite théoriquement. D'autres mesures effectuées sur les mêmes cristaux ont également montré l'effet dramatique de l'oxygénation sur les propriétés du réseau de vortex : la fusion peut être du 1er ou du 2^{ème} ordre, une anomalie dite "fishtail" dans l'aimantation irréversible peut être présente ou absente. L'évolution du comportement observée ici dans les lois d'échelle est cohérente avec celle des autres propriétés en fonction de l'oxygénation.

Sur le même cristal et dans l'état complètement oxygéné, une mesure de chaleur spécifique (C) a été effectuée dans le laboratoire de basse température de Garching/Munich (Dr K. Neumaier, Prof. K. Andres). En raison de problèmes techniques, seule une mesure à champ nul a été effectuée. Cette mesure confirme l'excellente qualité de l'échantillon, qui ne présente aucune remontée de C/T jusqu'à 0,1 K, température au-dessous de laquelle les contributions nucléaires se manifestent. Le cristal présente apparemment un comportement de type métallique ($C = \gamma^*T + \beta T^3$). La présence d'autres termes (magnétiques, électroniques en T^2 ou en T^3) est attendue ; le problème réside dans la difficulté d'ajuster autant de contributions sur des données essentiellement dépourvues de structure dans ce domaine de température. Une méthode originale utilisant les mesures sous champ ($B \perp c$) faites à Genève, les mesures à très basse température en champ nul faites à Garching, ainsi que des arguments d'entropie, nous amène à la conclusion que le terme électronique $C \propto T^2$ en champ nul caractéristique d'une densité d'états en "V" est en général sous-évalué. Ceci vient du fait que ce terme se combine avec la contribution magnétique résiduelle pour donner un terme pseudo-linéaire (apparent) dans un domaine de température limité. Une seconde conséquence est que le terme linéaire résiduel vrai γ^*T est en général surévalué.

Cette analyse des données réduit l'importance du terme linéaire résiduel, dont l'origine est incertaine, au profit de termes physiquement plus plausibles. D'autre part, elle présente une plus grande cohérence avec les mesures dans la phase Y-124 (cf § 4.1.4b), lesquelles montrent également un terme $C \propto T^2$ important à basse température.

b) $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_4O_8$ ("Y-124")

La chaleur spécifique à champ nul de la phase pure ($x = 0$) a été mesurée sur de nouveaux échantillons céramiques. La phase Y-124 présente l'intérêt de n'avoir aucune remontée de C/T à basse température. Au contraire, il reste confirmé que la valeur C/T a une courbure négative pour $T < 2,5$ K. Ce comportement ne peut pas être exactement représenté par les contributions attendues (termes $C = \gamma^*T + \alpha T^2 + \beta T^3$). Il suggère la présence d'anomalies dans les excitations résiduelles dans un domaine d'énergie trop bas (10^{-4} eV) pour être étudié par d'autres types de spectroscopie disponibles. Nos résultats dans Y-124 et Y-123 à champ nul montrent que ce sujet est encore ouvert.

Nous avons analysé l'effet des impuretés sur la chaleur spécifique (C). L'effet principal du dopage au zinc (dont la valence diffère de celle du cuivre) est de provoquer une remontée de C/T à basse température. Cette effet masque immédiatement la courbure négative due au terme "d-wave", déjà pour des concentrations de zinc très faibles. Les courbes deviennent alors similaires à celles obtenues dans Y-123 surdopé. Ce comportement laisse penser que les cristaux de Y-123 surdopés que nous avons étudiés jusqu'ici ne sont pas totalement oxygénés, et qu'une contribution magnétique subsiste. Des mesures de résonance paramagnétique électronique ont été entreprises dans le but de mieux caractériser ce magnétisme résiduel. D'autre part, nous avons observé une variation des coefficients γ^* , α et β avec la concentration x de zinc. Le coefficient γ^* augmente avec x , ainsi que β , tandis que α disparaît. Lorsque la supraconductivité est supprimée ($x = 0,055$), le terme β diminue pour retrouver sa valeur à $x = 0$. Ces observations sont en accord avec le modèle "d-wave" sale proposé par K. Maki. La présence d'impuretés entraîne une modification de la densité d'états près du niveau de Fermi E_F . La valeur de $N(E_F)$ augmente avec x , entraînant l'augmentation de γ^* . La variation linéaire de $N(E) \propto |E|$ pour $x = 0$, qui provoquait un terme $C = \alpha T^2$, fait place à une variation quadratique $N(E) \propto E^2$, ce qui fait augmenter le terme $C = \beta T^3$. Lorsque la supraconductivité est supprimée, le terme en T^3 est uniquement dû aux phonons, et β retrouve donc la valeur qu'il avait pour $x = 0$. Finalement, la fonction qui relie $T_c(x)$ à la valeur de $\gamma^*(x)$ peut se calculer dans le modèle de Maki. Nos données sont en accord avec cette fonction.

c) **$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ ("BSCCO")**

Nous avons poursuivi l'étude de la chaleur spécifique à l'état mixte dans le système BSCCO. En appliquant une méthode analogue à celle décrite sous a) pour Y-123, nous avons observé le comportement de la contribution anisotrope sous champ. Une saturation du coefficient du terme linéaire $\gamma^*(B)$ a été observée pour les champs supérieurs à 10 T. Expérimentalement, ce comportement est en accord avec nos mesures antérieures ; mais une telle saturation n'est pas attendue dans un modèle "d-wave" propre. La comparaison avec le système Y-123 surdopé est délicate en raison de la différence dans la dimensionnalité effective et dans les valeurs du champ critique ; la saturation du terme linéaire dans le BSCCO pourrait cependant être liée au désordre.

d) **$CeRu_2Ge_2$**

La phase $CeRu_2Ge_2$ est une phase magnétique ordonnée. Il est possible de délocaliser les électrons f du cérium sous l'effet d'une pression ; on obtient alors un composé à fermions lourds. Une analyse des propriétés de transport sous pression sur un cristal de haute qualité a été effectuée par H. Wilhelm (§ 4.2). En complément à cette analyse, nous avons effectué des mesures de chaleur spécifique sous différents champs magnétiques à pression ambiante. Une mesure de diffusion de neutrons a montré que la phase est ferromagnétique (F) à 4 K. La mesure de chaleur spécifique à champ nul montre deux transitions, l'une à 7,4 K qui est de premier ordre, et la seconde à 8,6 K du deuxième ordre. Nous nous attendons à ce que le système soit antiferromagnétique (AF) entre 7,4 et 8,6 K et paramagnétique au-dessus de 8,6 K. Ceci est suggéré par des analogies avec des phases parentes bien documentées, et par le fait que la transition à 7,4 K est du premier ordre. Des arguments élémentaires sur la symétrie du paramètre

d'ordre montrent en effet qu'une transition AF-F est du premier ordre. De plus, nos mesures sous champ montrent que la transition à 7,4 K ne se déplace pas avec le champ tandis que l'autre se décale quadratiquement en B. Ce comportement est caractéristique des transitions F et AF, respectivement. Les deux transitions se rejoignent en un point critique dans un champ $B^* = 0,15$ T. Le diagramme de phases dans le plan (B, T) est bien défini jusqu'à ce champ et fournit des prédictions intéressantes pour les mesures de neutrons à venir. Pour $B > B^*$, les transitions se font plus larges et un magnétisme complexe est attendu. Une analyse plus complète est en cours dans le domaine des ondes de spin et au voisinage du point critique.

e) $(Ba_{1-x}K_x)BiO_3$

En collaboration avec le Prof. P.B. Allen, une collaboration a été entreprise sur le composé $(Ba,K)BiO_3$. L'intérêt de cette phase réside dans la structure électronique près d'une transition métal-isolant. Pour $0,1 < x < 0,33$, la résistivité n'est plus simplement activée mais peut être ajustée par un terme de « hopping ». De plus, on attend pour ces dopages un comportement de type « verre de polarons », caractérisé par la présence d'états au niveau de Fermi qui ne participent pas à la conduction car ils sont localisés par leur interaction avec les polarons. Ces hypothèses peuvent être testées en principe en mesurant le terme linéaire de la chaleur spécifique, qui devrait être non nul. Des échantillons avec trois taux de dopage différents ($x = 0,175, 0,325$ et $0,40$) ont été mesurés. L'analyse des résultats est en cours. L'évaluation précise du terme linéaire est rendue difficile par les déviations de la contribution du réseau de la forme en T^3 , déjà pour des températures supérieures à 4,5 K environ.

4.1.5 **Chaleur spécifique à haute température et haute résolution** .. **(25-300 K, 0-16 teslas)**

M. Roulin, Dr. A. Junod

a) $YBa_2Cu_3O_x$, cristaux "TSFZM"

Une étude systématique de la ligne de fusion du réseau de vortex a été effectuée en fonction du taux d'oxygène $x = 7,00, 6,97, 6,95, 6,90$ et du champ magnétique $B \leq 14$ T. Ces cristaux obtenus par la technique "Travelling Solvent Floating Zone Melting (TSFZM)" contiennent des impuretés d' $YBa_2Cu_2O_5$ et un grand nombre de défauts structuraux pouvant agir comme sites d'ancrage pour les lignes de flux, empêchant ainsi le réseau de vortex de s'ordonner. Leur masse permet d'obtenir une précision très élevée.

Des anomalies en forme de saut ont été observées à une température $T_m(B)$ au-dessous de la température critique $T_{c2}(B)$ pour des concentrations $x < 6,9$. Cette anomalie ne peut pas être expliquée par un simple élargissement de la transition supraconductrice sous champ dû aux fluctuations. Elle ne peut pas non plus être associée à la frontière du domaine de réversibilité, étant donné qu'elle disparaît dans le domaine sous-dopé, tandis que la ligne d'irréversibilité persiste. Par contre, ces sauts de chaleur spécifique ont lieu sur la même ligne $B_m(T)$ où d'autres groupes ont observé des anomalies dans la courbe

d'aimantation et la disparition brusque et complète de la résistivité dans un champ magnétique. Cette ligne a été attribuée à la fusion du réseau de vortex. Dans le cas de l'étude effectuée sur ce cristal, il serait plus approprié de parler de fusion du verre de vortex, qui est du second ordre.

Lorsque x augmente, la ligne de fusion $B_m(T)$ et la ligne de champ critique supérieur $B_{c2}(T)$ ont des comportements opposés. Expérimentalement, la température de fusion $T_m(B)$ est donnée par la position du saut (ascendant) de chaleur spécifique, tandis que la température de transition supraconductrice $T_{c2}(B)$ est estimée d'après le point d'inflexion de C/T dans la partie descendante de la transition principale. Lorsque l'anisotropie $\Gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2}$ diminue et que le système devient plus tridimensionnel (c'est-à-dire pour $x \rightarrow 7$), $B_m(T)$ augmente tandis que $B_{c2}(T)$ diminue. Nous trouvons que la valeur de $B_m(T)$ est inversement proportionnelle au coefficient d'anisotropie Γ pour une valeur de $T - T_c$ donnée.

Etant donné que la transition (verre de vortex) \rightarrow (liquide de vortex) est du deuxième ordre et n'implique pas de changement de symétrie, un point critique peut exister. Nous avons pu confirmer qu'un tel phénomène existe. Les sauts de chaleur spécifique disparaissent au-dessus d'un champ B^* qui dépend de x . Lorsque x augmente, le point critique (B^* , T^*) se déplace vers des champs plus élevés.

Nous avons étudié les lois d'échelle de la dérivée de la chaleur spécifique par rapport au champ dans le cadre du modèle 3D-XY des fluctuations critiques. Les mesures détaillées prises pour de nombreuses valeurs du champ magnétique et de la concentration en oxygène, tout en gardant le même échantillon, confirment que les données se regroupent bien en courbes universelles sur les graphiques normalisés de façon appropriée aux lois d'échelle théoriques. La transition de fusion se distingue sans ambiguïté de la transition supraconductrice. Ces lois d'échelle montrent que la fusion du verre de vortex a lieu lorsque la contribution des fluctuations atteint un niveau bien défini au-dessous de T_c .

b) $YBa_2Cu_3O_x$, cristaux " BZO "

Nous avons étudié la transition de fusion du réseau de vortex en fonction du taux d'oxygène pour $x = 7,00, 6,96$ et $6,94$ sur un cristal maclé synthétisé dans un creuset de $BaZrO_3$ (" BZO ") par A. Erb. Ces cristaux sont extrêmement purs mais de masse réduite.

Des pics ont été observés au-dessous de T_c dans nos mesures de chaleur spécifique pour des champs $B > B_{min}$. Ces anomalies sont attribuées à des transitions du premier ordre entre un réseau de vortex et un fluide de vortex. Ceci rejoint les résultats obtenus par analyse thermique différentielle, aimantation et résistivité effectués dans d'autres groupes. Pour des champs $B \leq B_{min}$, nous observons des sauts dans la chaleur spécifique, attribués à la fusion d'un verre de Bose de vortex. Ce champ B_{min} augmente avec x . La transition de fusion n'a pu être observée que dans le régime surdopé.

La nouveauté est l'étude de cette transition de fusion du premier ordre en fonction du taux d'oxygène. Les lacunes d'oxygène peuvent agir comme des centres d'ancrage ponctuels lorsqu'elles sont regroupées sous forme d'amas. Lorsqu'elles sont en nombre

suffisant, la transition du premier ordre (réseau de vortex) \rightarrow (fluide de vortex) devrait devenir une transition du deuxième ordre de type (verre de vortex) \rightarrow (fluide de vortex). C'est ce que nous avons pu mettre en évidence. Pour $x = 7,00$, il n'y a pas de lacunes d'oxygène. Des pics sont observés jusqu'à $B = 16$ T, champ maximum disponible à Genève, observations prolongées jusqu'à $B = 26,7$ T par F. Bouquet *et al* à Grenoble. Pour $x = 6,96$, les pics ont une amplitude réduite mais sont encore visibles à 16 T. Par contre, pour $x = 6,94$, les pics caractéristiques de la fusion du réseau de vortex ne sont observés que jusqu'à un champ $B_{\max} = 9$ T. Pour $9 < B \leq 11,5$ T, nous observons des sauts de chaleur spécifique. Les vortex sont piégés par les amas de lacunes d'oxygène, formant un verre de vortex qui fond avec une transition de deuxième ordre. Pour $B > 11,5$ T, aucune anomalie n'est plus détectée, la transition est continue. Nous avons donc mis en évidence un point tricritique à $B_{\max} = 9$ T et un point critique à 11,5 T pour $x = 6,94$.

Les mesures de chaleur latente montrent clairement une dépendance du taux d'oxygène. Le saut d'entropie ΔS varie de $\approx 0,7$ k_B /vortex/couche pour $x = 7,00$ à $\approx 0,2$ k_B /vortex/couche pour $x = 6,94$. L'augmentation du désordre dû à la diminution du taux d'oxygène pourrait expliquer la diminution de ΔS lorsque x diminue. Dans ce cas, le pic de fusion devrait également s'élargir. Ceci n'est pas observé: la largeur à mi-hauteur du pic de fusion est de $\approx 0,5$ K pour $x = 7,00$, 6,96 ou 6,94, élargissement expérimental compris.

Nous avons également comparé les mesures de fusion du solide de vortex prises sur le cristal synthétisé par TSFZM et sur le cristal synthétisé dans un creuset de BZO, pour la même concentration d'oxygène $x = 6,94$. Pour $B = 2$ T, cas où les deux cristaux sont dans un régime de transition du deuxième ordre, les sauts de chaleur spécifique ont la même amplitude et ont lieu à la même température. Pour $B = 4$ T, où seul le cristal (BZO)-YBCO_x passe par une transition du premier ordre, la différence de chaleur spécifique entre le réseau et le liquide de vortex est la même, que la transition soit du type cristallin (BZO) ou du type vitreux (TSFZM). D'autre part, on constate que la température de fusion du réseau de vortex (BZO) a lieu à une température légèrement supérieure à la celle du verre de vortex (TSFZM). Finalement, le point critique terminant la ligne de fusion du deuxième ordre diminue: $B_{cr} = 11,5$ T pour le cristal (BZO)-YBCO_{6,94} et $B_{cr} = 6$ T pour le cristal (TSFZM)-YBCO_{6,94}. Toutes ces différences sont attribuées au plus grand désordre du solide de vortex dans le cristal (TSFZM)-YBCO_x, désordre dû à la présence d'un relativement grand nombre de sites d'ancrages distribués aléatoirement.

Une observation de l'hystérésis à la fusion du réseau de vortex apporterait une preuve directe et définitive que la transition est bien du premier ordre dans le cas idéalement ordonné. Nous avons effectué 12 mesures de chaleur spécifique à haute résolution sous $B = 14$ teslas autour du pic de chaleur spécifique à $T_m = 71,9$ K, en utilisant un cristal de YBa₂Cu₃O₇ de 40 mg, de haute pureté, synthétisé dans un creuset de BaZrO₃, oxygéné sous haute pression et fourni par A. Erb. La moitié des passages étaient effectués en température montante et la moitié en température descendante, avec des vitesses de mesure comprises entre -5 et $+12$ mK/s. Les points centraux des transitions étaient distribués dans un intervalle de 0,086 K, ce qui est inférieur à la largeur du pic à mi-hauteur qui était de 0,34 K. Dans ces conditions, nous n'avons pu que donner une limite supérieure : l'hystérésis, si elle existe, est inférieure à environ 0,05 K.

c) $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, cristaux « BZO »

Des mesures de chaleur spécifiques à haute température ont été effectuées sur un cristal de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ synthétisé dans un creuset de BaZrO_3 par A. Erb. Le but était de mesurer par calorimétrie la transition de fusion du réseau de vortex dans un second composé, le seul cas connu actuellement étant $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La transition supraconductrice à champ nul s'est avérée être trop large, et la transition de fusion sous champ n'a pu être observée. Dans ce cas le désordre est attribué à l'échange entre sites Nd et Ba, qui ne peut pas être contrôlé par oxydation.

d) *Phénoménologie de la transition supraconductrice*

La forme de l'anomalie de chaleur spécifique lors d'une transition de phase donne des indications sur la portée de l'interaction responsable de la transition. Une transition du type champ moyen dans laquelle on observe un saut de chaleur spécifique indique que l'interaction est de longue portée ou que le volume de cohérence est grand, cas rare dans les transitions magnétiques mais qui est la règle dans la supraconductivité à basse température. Une transition qui fait intervenir les interactions limitées aux plus proches voisins donne lieu à des anomalies dont la forme dépend du nombre de composantes du paramètre d'ordre et de la dimension du système, dont les exemples connus sont les modèles Ising, XY et Heisenberg ; les fluctuations sont d'autant plus importantes que la portée de l'interaction est plus courte et que la dimensionnalité est plus basse.

Dans ce cadre, il est intéressant de considérer l'évolution de la forme du saut de chaleur spécifique dans les supraconducteurs à haute température critique. Nous pouvons suivre la forme de cette transition sans les incertitudes liées au " fond " de phonons grâce aux mesures sous champ magnétique intense. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ surdopé et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ au dopage optimal forment deux cas extrêmes. Le premier montre une transition asymétrique qui comporte une forte composante de saut (champ moyen) ajoutée à des fluctuations tridimensionnelles. Le second montre une transition symétrique sans trace de saut, que l'on peut décrire par des fluctuations dans une dimension proche de 2. Entre ces extrêmes, on peut ranger les cas intermédiaires que forment $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ au dopage optimal, avec une transition du type 3D-XY, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ sous-dopé, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ surdopé ($T_c \approx 75$ K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Le volume de cohérence différant relativement peu, on observe essentiellement l'effet de la dimensionnalité du système (ou, plus précisément, de l'anisotropie). Il est remarquable de constater qu'en fonction du dopage, la composante de champ moyen disparaît dans la région où apparaissent les phénomènes généralement décrits par une pseudo-bande interdite à l'état normal. Dans cette optique, l'effet du découplage des plans supraconducteurs est d'abaisser la transition de cohérence (T_c) au-dessous de la température où l'on attendrait la transition " champ moyen " (T_{MF}), et de donner naissance dans la région entre T_c et T_{MF} à des fluctuations importantes. Une étude systématique comparée au cas du magnétisme reste à entreprendre.

4.2 Transport sous haute pression

Dr D. Jaccard, Dr H. Wilhelm, K. Alami-Yadri, E. Vargoz, R. Cartoni

4.2.1 Développement technique, préparation

Nous avons poursuivi le développement de la technique à enclume diamant pour la mesure sous très haute pression des propriétés de transport des composés à fermions lourds. Dans cette technique l'échantillon est inséré dans de l'hélium liquide ou solide suivant la pression et la température. L'hélium est confiné entre les plats des deux enclumes diamant par un joint métallique de diamètre $\phi = 0.6$ mm. Un problème inhérent à cette méthode est d'assurer l'isolation électrique des fils de mesure de l'échantillon avec le joint métallique qui subit une forte déformation plastique lors de la pressurisation. Le meilleur isolant semble être un mélange résine époxy/ poudre Al_2O_3 . La proportion du mélange ainsi que l'épaisseur de la couche isolante sont importantes. Si l'épaisseur est trop grande, la pression va pousser l'excès d'isolant à l'intérieur de la chambre de mesure et ceci risque de rompre les contacts fil/échantillon. Si l'épaisseur est trop faible, le joint risque de court-circuiter les fils à relativement basse pression. Cependant cette méthode est plus facile à mettre en œuvre que d'utiliser un film isolant en polyamide. De plus, les enclumes ont été polies pour obtenir un chanfrein supplémentaire afin de prévenir la rupture des fils à la sortie du joint. Des pressions de l'ordre de 6 GPa ont été obtenues avec six fils de mesure isolés du joint. Le problème qui reste difficile est la connexion fil/échantillon.

En collaboration avec E. Walker, un four tri-arc a été construit. Ce four est destiné au tirage de petits monocristaux comme par exemple CePd_2Si_2 . Les premiers essais sont encourageants. En particulier l'interface solide/liquide est remarquablement stable.

Concernant CeCu_2Si_2 , nous avons poursuivi et systématisé l'effort engagé l'année précédente sur la métallurgie de ce composé. Sachant que les propriétés supraconductrices et magnétiques de ce composé sont très sensibles à la stoechiométrie en cuivre, nous avons travaillé avec des compositions initiales excédentaires en cuivre ($x_{\text{Cu}} = 2.05, 2.1, 2.2$) tendant à compenser les pertes lors des fusions successives. Les éléments sont pré-réagis soigneusement dans un four à arc et les pertes massiques avoisinent alors 0.2 % (principalement du cuivre). Les échantillons obtenus sont fondus à nouveau dans un four à induction sous une pression d'Argon de 50 bar (réduite à quelques bars lors des dernières expériences), avec un contrôle sur la vitesse de refroidissement autour de la solidification (de $700^\circ/\text{h}$ à $3.5^\circ/\text{h}$), dans des creusets de trois types : BaZrO_3 , alumine et nitrure de bore, ces derniers types étant plus courants que le premier. Pour la vitesse de refroidissement la plus rapide, on a pu extraire des creusets des plaquettes monocristallines ou des empilements de quelques monocristaux de dimensions millimétriques. Une analyse rapide à la microsonde a révélé la présence de Ba et de Zr dans certaines cristallites à l'intérieur du creuset évoquant une pollution par le creuset. Pour une composition initiale identique et une processus de fusion similaire, on observe l'excellence des plaquettes obtenues dans des creusets BaZrO_3 (largeur de transition de 0.015-0.025 K pour une température de transition " élevée " de 0.74 K et une résistivité résiduelle parmi les plus faibles reportées de $5\mu\Omega\text{cm}$) et

l'incidence dramatique du creuset d'alumine sur les propriétés supraconductrices des échantillons (largeur de transition ≥ 0.3 K pour un début de transition situé entre 0.7 K et 0.5 K avec des résiduelles élevées de 15-20 $\mu\Omega\text{cm}$). Les échantillons réalisés dans le nitrure de bore n'ont pas encore été testés.

4.2.2 **CeRu₂Ge₂**

A l'aide de notre technique usuelle nous avons mesuré la résistivité $\rho(T)$ de CeRu₂Ge₂ jusqu'à 30 mK sous des pressions atteignant 10 GPa. Parmi les composés CeM₂X₂ où X = Si ou Ge, et M est un métal de transition entre Ru et Ag, CeRu₂Si₂ est le seul système dont l'état fondamental n'est pas ordonné magnétiquement. La comparaison des volumes de la maille élémentaire de CeRu₂Ge₂ et CeRu₂Si₂ montre qu'il doit être possible d'induire sous pression l'état non-magnétique de CeRu₂Ge₂. Une transition est attendue à une pression P_c au voisinage de laquelle des déviations au comportement de liquide de Fermi sont souvent observées.

L'échantillon a été préparé au four à arc et caractérisé aux rayons X. Les mesures de chaleur spécifique et de résistivité à pression ambiante révèlent deux transitions magnétiques à $T_N = 8.55$ K et $T_C = 7.40$ K respectivement. B. Revaz a étudié le diagramme H-T par chaleur spécifique pour des champs jusqu'à 14 T. Une première série de mesures sous pression a montré que la transition magnétique/non-magnétique pouvait être atteinte avec des enclumes en carbure de tungstène non-magnétique, pour lesquelles un champ magnétique extérieur peut être appliqué. Lors d'une seconde série de mesures (encore en cours), la dépendance de T_N et T_C a été déterminée en détail. La dépendance initiale en pression de $T_N(P)$ et $T_C(P)$ est de 0.7 K/GPa et -2.1 K/GPa respectivement. L'ordre ferromagnétique semble disparaître à 3.4(3) GPa et près de cette pression une phase magnétique différente apparaît à $T_L < T_N$. Sous pression croissante, T_L augmente et puis diminue au-dessus de 6.5 GPa. La transition magnétique/non-magnétique se situe à une pression critique $P_c = 8.7$ GPa.

La magnétorésistance transverse a été étudiée pour $100 \text{ mK} < T < 12 \text{ K}$. A basse pression (dans la phase ferromagnétique), $\rho(H)$ à 100 mK s'accroît faiblement pour des champs atteignant 8 T. Mais à $P = 4.7$ GPa une anomalie commence à se développer et cette anomalie se transforme en un pic prononcé à $H_{\text{max}} = 2.7$ T pour $P = 6.5$ GPa. Un comportement tout à fait usuel est retrouvé à 9.9 GPa confirmant la disparition du magnétisme au-dessus de $P_c = 8.7$ GPa. De plus, la variation de $H_{\text{max}}(P)$ s'extrapole à zéro au voisinage de la pression déduite de la dépendance linéaire de $T_C(P)$. La magnétorésistance confirme donc l'existence d'une phase magnétique à $T < T_L < T_N$ pour $P > 3.4(3)$ GPa dont la nature reste à déterminer.

4.2.3 **Champ critique supérieur de CeCu₂Si₂ sous haute pression**

Les échantillons ont été soigneusement caractérisés à pression nulle avant la mise sous pression. Il existe une légère dispersion des comportements à pression nulle, dans la valeur de la température de transition (qui doit être optimale $\approx 0.74\text{K}$), la largeur des transitions en température et en champs (les plus étroites possibles $\Delta T \approx 25$ mK et $\Delta H \approx 0.15$ T), la valeur de la résiduelle (la plus faible 5 $\mu\Omega\text{cm}$) et la loi de puissance ($\propto T^2$ ou $\propto T^{3/2}$) suivie par la résistivité à très basse température pour des plaquettes

issues d'un même bain, qui nécessiterait déjà une étude plus systématique. Les meilleurs échantillons ont montré une anomalie vers 7.3 T dans la magnétorésistance réalisée à 50mK, correspondant à la transition vers la phase magnétique " B " présente à hauts champs. De surcroît nous soupçonnons qu'un effet de taille intervient lorsque nous découpons les échantillons à introduire dans la cellule (quelques millièmes de mm³) qui traduirait les limites de l'homogénéité.

Deux cellules de pression comportant deux échantillons chacune ont été réalisées et mesurées jusqu'à des pressions de 10 GPa et des champs magnétiques de 8 T. La dépendance en pression de la température critique estimée par la résistivité est typique de ce système, montrant un maximum de $T_c \approx 2.5\text{K}$ pour une pression voisine de 4 GPa pour les meilleurs échantillons mais saturant à $T_c \approx 1.5\text{K}$ à 2.5 GPa pour le moins bon, soulignant la variabilité du système. La résistivité résiduelle montre généralement un maximum pour une pression légèrement supérieure à celle de $(T_c)_{\text{max}}$. L'idée était de suivre l'évolution en pression des masses effectives électroniques m^* au moyen de deux grandeurs proportionnelles à m^{*2} : la pente initiale du champ critique supérieur normalisée à T_c (dans l'hypothèse de la limite propre) et le coefficient de la loi de liquide de Fermi suivie aux basses températures par la résistivité $\rho \propto A T^2$ (où $A \propto \gamma^2$, γ étant le coefficient de la chaleur spécifique). Jusqu'à des pressions de 4.5 GPa on observe un accord qualitatif dans la décroissance de la masse effective déduite des deux grandeurs, mais au-delà, le coefficient A s'effondre de deux ordres de grandeurs sans effet correspondant sur H'_{c2}/T_c . Ce désaccord apparent entre le comportement de la phase normale et de la phase supraconductrice nous a sommé d'améliorer la qualité de nos mesures. La seconde série de mesures portait sur des échantillons issus d'une même cristallite avec deux orientations différentes relativement au champ magnétique. Des mesures " continues " de la pente initiale ont été réalisées (par une mesure de la magnétorésistance qui, conjuguée à la dépendance en température de la résistivité dans la transition à champ nul, conduit à $H'_{c2}(T_c)$) qui corroborent les résultats obtenus par des balayages en température à petits champs. Les limites de l'expérience précédente ont été repoussées en ce qui concerne la détermination $H_{c2}(0)$ à l'aide de balayages lents et minutieux en champ aux plus basses températures ($T \approx 90\text{mK}$ et $\partial H_{c2}/\partial t = 0.1\text{T/h}$ afin de prévenir tout échauffement du clamp).

Dans la phase normale de CeCu_2Si_2 , des balayages jusqu'à très basses températures pour des champs légèrement sur-critiques ont permis d'identifier de manière fiable le coefficient quadratique de la dépendance en température. Il apparaît que le coefficient quadratique déterminé à champ nul au-dessus de la température critique (dont l'intervalle de validité en température augmente avec la pression) est systématiquement sous-estimé par rapport au précédent déterminé dans l'état normal restauré mais reste en accord qualitatif (ce qui valide a posteriori l'étude menée précédemment à champ nul sur le système CeCu_2Ge_2). Sous pression, la contribution de la résiduelle qui s'est révélée géante en conduisant à un terme A négatif aux plus hautes pressions dans l'échantillon présentant la plus faible amplitude de T_c , aurait encore pour effet, dans de moindres proportions, de minorer le coefficient A . Tous ces ingrédients devraient servir par la suite à une analyse plus détaillée des résultats.

Des ajustements ont été réalisés sur les mesures préliminaires de champ critiques en collaboration avec J.P. Brison au CNRS de Grenoble, qui donne comme meilleur cadre

d'analyse le modèle en limite sale et couplage fort conduisant à une décroissance du coefficient de chaleur spécifique déduit sous pression. Les données plus complètes de la dernière cellule devrait faciliter l'estimation des paramètres sous pression.

4.2.4 YbCu_2Si_2

Du point de vue de la métallurgie, les Laue, réalisés en collaboration avec V. Pacheco (section de cristallographie) sur quelques petits morceaux destinés aux mesures sous pression, ont montré que ces échantillons sont formés par une succession de petits grains. Dans le but d'augmenter la taille de ces grains, on a essayé de refondre un échantillon et de le refroidir lentement (50°C par minute). Le résultat de cet essai est que la phase cristallisée est $\text{Yb}_3\text{Cu}_4\text{Si}_4$. On est donc encore loin de croître de gros cristaux de YbCu_2Si_2 . D'autre part on a constaté que le recuit à 800°C durant une semaine sous une atmosphère d'argon n'a pas amélioré la qualité de l'échantillon.

L'analyse des résultats de résistivité sous pression de l'année précédente a montré que suivant l'intervalle de température $\{0.03, T_L\}$ considéré, la résistivité montre un comportement en T^n avec $n = 2$ dans la phase non magnétique ($P < 7$ GPa). En augmentant la température limite T_L , les courbes peuvent être ajustées avec une puissance n de plus en plus inférieure à 2. Par exemple, à 3.1 GPa, $n = 2$ entre 30 mK et 1.3 K, $n = 1.5$ entre 30 mK et 8 K et $n = 1$ entre 5 et 35 K. Ces intervalles de température sont repoussés vers les basses températures quand la pression augmente. Dans la phase magnétique n prend des valeurs supérieures à 2.

Une cellule de 2mm de diamètre (enclume en carbure) a été construite dans le but de mesurer la résistivité électrique et le pouvoir thermoélectrique (PTE) sous pression de ce composé. A l'extrémité de l'échantillon (1mm de longueur) près du chauffage est placé un thermocouple Chromel/AuFe qui sert à mesurer le gradient de température par rapport à un point de référence situé sur l'autre extrémité de l'échantillon. Ce montage permet aussi de mesurer la résistivité électrique en utilisant les fils du thermocouple comme fils de courant et de tension. On est arrivé avec cette cellule jusqu'à 9.6 GPa. Les résultats de résistivité électrique de cet échantillon sont très similaires aux séries de mesures précédentes (voir rapport 96): Diminution de la température du maximum, augmentation de la résiduelle dans la région d'instabilité magnétique et apparition de l'ordre magnétique pour des pressions supérieures à 8 GPa. A 9.6 GPa, on a fait des mesures sous champ magnétique dans le cryostat à dilution. Sous un champ de 8 T, la résistivité subit une forte réduction (80 % à 160mK et 40 % à 4.2K). Les résultats du PTE obtenus dans cette série de mesure ont montré que l'amplitude ainsi que la température du minimum négatif haute température diminuent sous pression. Cette diminution peut être expliquée par une réduction de la température de Kondo ou bien une réduction de la température caractéristique du champ cristallin. A basse température, le PTE tend linéairement vers 0 pour les basses pressions. A 9.6 GPa, la courbe montre une cassure vers 2.6 K qui correspond à l'ordre magnétique, mais aucun changement de signe ne s'est manifesté à basse température.

Dans le but d'avoir plus d'informations sur le magnétisme qui apparaît sous pression dans ce composé, on a participé en collaboration avec Dr. P.Link à une expérience de diffraction des neutrons sous pression au laboratoire Léon Brillouin (CEA de Saclay) La différence entre les diffractogrammes à 1.4 K et à 12 K pour des temps d'exposition

allant jusqu'à 2 jours n'a donné que le bruit de fond pour les pressions 5.3 et 7.2 GPa. Ce résultat est expliqué par les mesures de spectroscopie Mössbauer sous pression faites sur nos échantillons par Winkelmann et Abd-Elmeguid (I. Phys. Uni. de Köln - Allemagne) en collaboration avec J.P. Sanchez (CEA de Grenoble - France), qui ont montré que pour $8 < P < 8.9$ GPa, environ 40 à 50 % des Yb portent un moment de l'ordre de $1 \mu_B$ à $T = 1.8$ K. Aucun signe d'ordre magnétique n'a été observé à des pression plus basses que 8 GPa par ces dernières mesures. Les résultats de spectroscopie Mössbauer et de diffraction de neutron confirment bien nos résultats de transport sous pression.

4.2.5 *YbCuAl et YbInAu₂*

Une cellule de 2 mm de diamètre (enclume carbure) a été construite pour mesurer la résistivité électrique de deux échantillons à la fois : YbCuAl et YbInAu₂. La pression maximale atteinte par cette cellule est 8 GPa. Les résultats du composé YbCuAl sont très similaires à celles obtenues par Mignot et Wittig (1982). Pour les deux composés, on a une diminution de la température du maximum (45 K/GPa pour YbInAu₂ et 18 K/GPa pour YbCuAl) et une augmentation de la résistivité résiduelle. A basse température, la résistivité varie en T^2 dans le cas de YbCuAl. Pour YbInAu₂, la résistivité présente un minimum à basse température à partir de 3.6 GPa. L'existence de ce minimum ainsi que l'augmentation de la résistivité résiduelle est attribuée à l'effet des défauts du réseau Kondo ou ce qu'on appelle trous Kondo. A 8 GPa, on a fait des mesures sous champ magnétique dans le cryostat à dilution. Ces mesures ont montré que la magnétorésistivité négative de ces deux composés est plus faible que celle observée dans le cas de YbCu₂Si₂. Pour les deux composés on n'a pas observé une signature de l'ordre magnétique jusqu'à 8 GPa. Pour YbCuAl, l'échantillon a été recuit à l'air sous une pression de 3.5 GPa à 650 et 770°C dans le but d'abaisser la résistivité résiduelle. Malheureusement, les analyses aux rayons X et de gravimétrie ont montré que le composé s'est décomposé durant le recuit sous pression.

4.2.6 *Alliages Yb(Ni_xCu_{1-x})₂Si₂*

Cette année on a étudié l'effet de la pression chimique sur le composé YbCu₂Si₂ par substitution du Ni. La préparation et la mesure des propriétés de transport de ces échantillons ont été faites en collaboration avec D. Andreica (ETH Zurich). A cause de la forte réaction du Ni avec le Ta, la préparation de ces alliages a nécessité de fondre d'abord les trois constituants (Ni-Cu-Si) dans un four à arc. Le mélange obtenu a été cassé en morceaux, mélangé avec l'Yb et fondu dans le tube de Ta. Les analyses aux rayons X ont montré que la qualité des échantillons est bonne. La variation des paramètres de maille en fonction de la composition x du Ni a montré que le rapport $\frac{c}{a}$ diminue notablement avec x. La température du maximum de résistivité montre une forte diminution pour les basses compositions ($x < 0.4$) suivie d'une augmentation pour x plus élevé ($x > 0.6$). Ce comportement est similaire à celui observé dans le cas de YbCu₂Si₂ sous pression. L'amplitude ainsi que la température du minimum négative du PTE diminuent considérablement quand la valeur de x augmente. A basse température, le PTE montre une deuxième contribution à partir de $x = 0.125$ qui devient de plus en plus importante et aboutit à un changement de signe du PTE pour les valeurs de x élevées. Pour $x = 1$, l'ordre magnétique à 2.1 K qui a été observé par spectroscopie

Mössbauer de Bonville (1989) est bien visible dans la résistivité électrique et le PTE. Pour la composition $x = 0.25$, la mesure de chaleur spécifique faite par B. Revaz montre la signature de l'ordre magnétique vers 2 K. Ces résultats ont été confirmés par des mesures de spectroscopie muonique très récentes faite par D. Andreica (PSI, Villigen) sur nos échantillons.

5 Groupe du Professeur J.-M. Triscone

Structures épitaxiales combinant ferroélectriques, oxydes métalliques et supraconducteurs : contrôle et étude locale des propriétés ferroélectriques, écriture électronique non-volatile.

Prof. J.-M. Triscone, Dr C.H. Ahn, , Dr. L. Antognazza (50%), T. Tybell, D. Chablaix.

Buts du projet: Notre projet étudie la croissance et la physique de structures épitaxiales à base d'oxydes aux propriétés chimiques très proches, mais aux propriétés électroniques très différentes. Nous nous intéressons en particulier à des structures combinant des perovskites ferroélectriques et des oxydes à fortes corrélations électroniques, tels que les supraconducteurs à haute température critique.

Ces combinaisons ont pour but d'utiliser les propriétés remarquables des ferroélectriques, telles que la polarisation rémanente et la piézo-électricité, pour, d'une part, sonder les propriétés fondamentales des oxydes à forte corrélations électroniques de manière locale et « non-invasive » et, d'autre part, créer des micro- et des nano-structures électroniques.

Il est par exemple possible de réaliser des bi-couches ferroélectrique/oxyde métallique dans le but d'utiliser le champ de polarisation ferroélectrique pour modifier, à l'interface, le dopage électronique de l'oxyde métallique. Cette modification de dopage est « non-invasive » dans le sens qu'elle ne requiert pas de modification chimique ou structurale. Le fait que la polarisation ferroélectrique soit rémanente 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 classiques d'effet de champ). Cet effet mémoire des ferroélectriques permet aussi d'utiliser une électrode locale mobile, comme par exemple la pointe métallique d'un microscope à force atomique (AFM), pour contrôler et modifier la polarisation sur une échelle de longueur très petite (50-100nm ont déjà été obtenus). Ce contrôle local permet d'obtenir un effet de champ ferroélectrique local. Cette idée nouvelle a l'avantage de ne pas nécessiter de lithographie et ouvre la possibilité de créer des micro- et nano-structures électroniques par modulation dans le plan de la densité de porteurs de charge. En combinant oxydes supraconducteurs et ferroélectriques, cette approche peut mener, entre autres, à la réalisation de jonctions Josephson purement « électroniques ».

Les idées mentionnées ci-dessus nécessitent pour être réalisées avec succès des couches minces et des structures de haute qualité. D'une part une haute qualité de surface pour « écrire et lire » les domaines ferroélectriques avec l'AFM, et d'autre part une haute qualité d'interfaces pour que l'effet des pièges électroniques soit réduit. De plus il est crucial de travailler avec un composé métallique à faible densité de porteurs et sous forme de couches très minces pour que l'effet de champ modifie de manière substantielle les propriétés physiques du matériau.

Rappels des principaux résultats obtenus en 1996 :

- Développement d'un nouveau système de déposition, permettant de préparer les couches d'oxydes désirées. Obtention de couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), tétraogonales, d'orientation (001) (axe-c, avec la polarisation parallèle ou antiparallèle à la direction de croissance), de très haute qualité cristalline, et dont la rugosité de surface sur des dizaines de μm^2 n'est que de quelques Å. Cette qualité est essentielle pour l'obtention des résultats décrits ci-dessous.
- Développement de la technique d'écriture et de lecture des domaines ferroélectriques par AFM permettant de polariser et de visualiser les domaines ferroélectriques de manière locale en utilisant la pointe métallique de l'AFM comme électrode locale et comme sonde locale. En 1996, cette technique nous a permis d'écrire et de visualiser des domaines ferroélectriques de typiquement 200-300nm.
- Démonstration de la modification locale des propriétés électroniques d'une couche mince métallique. Pour cela nous avons employé des bicouches 4000 Å $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ / 30 Å SrRuO_3 (SRO). Des domaines ayant des dimensions aussi réduites que 350nm (écrit sur ces films de PZT de 4000Å d'épaisseur) ont pu être écrits et un changement de la conductivité dans la couche de SRO a été observé. Nos mesures montrent que ce changement de la conductivité, démontrant la nature locale du dopage, est bien proportionnel à la surface du domaine écrit.

5.1 Contrôle, modification et visualisation de la polarisation ferroélectrique

Ces études ont été faites avec un AFM muni d'une pointe métallique sur des couches minces de $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ que nous avons déposées sur des substrats conducteurs de $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$. La manière classique de polariser un ferroélectrique est d'utiliser deux électrodes métalliques, une de chaque côté de la couche ferroélectrique, et d'appliquer un champ électrique plus élevé que le champ coercitif pour faire basculer les domaines. Dans notre cas, l'électrode supérieure est la pointe de l'AFM. Pour polariser localement le ferroélectrique (écriture), on déplace la pointe sur la surface isolante du ferroélectrique en appliquant une tension entre la pointe et le substrat métallique. Lorsque le champ excède le champ coercitif du ferroélectrique, le matériau est polarisé sous la pointe. Le microscope permet également de visualiser les domaines ferroélectriques (lecture). Pour cela, on fait osciller la pointe de l'AFM à sa fréquence de résonance au-dessus de la surface du film et on mesure le changement de fréquence de résonance (ou la phase) en fonction de la position sur la surface de la couche. Les variations de phase sont dues à l'interaction électrostatique entre la pointe et la charge de surface due aux basculements de domaines. La charge de surface mesurée indique un sur-écrantage correspondant à environ 0.1% de la polarisation rémanente. La taille des régions polarisées observée avec cette technique est de l'ordre de 200-300nm. Pour polariser les domaines, on mesure expérimentalement que la tension à appliquer est supérieure à la tension coercitive, calculée en se basant sur l'épaisseur du film. Cette différence peut s'expliquer si la pointe n'est pas en contact parfait avec la surface (comme la constante diélectrique du PZT est de 200-600, suivant la composition, une distance de 1-2Å est suffisante pour typiquement doubler la tension coercitive

apparente). On a remarqué que la qualité et le contrôle de l'écriture sont intimement liés à la qualité de surface des films.

Pour augmenter la résolution de la lecture des domaines mais également pour ne pas être sensible à la passivation de la charge de surface, nous avons étudié une autre technique pour déterminer la structure des domaines, basée sur l'effet piézo-électrique. L'idée est la suivante : on applique entre la pointe de l'AFM, en contact avec la surface du film, et le substrat métallique, une tension AC d'amplitude beaucoup plus faible que la tension coercitive, et on mesure la déformation du matériau à la même fréquence. Comme les ferroélectriques sont piézo-électriques, une tension appliquée provoque une élongation ou une contraction suivant le signe de la polarisation. Deux domaines polarisés « up » ou « down » se déformeront alors soit en phase soit hors phase par rapport à la tension appliquée. En mesurant la phase du signal on obtient le signe de la polarisation. Cette mesure locale permet ainsi de tracer la carte de la réponse piézo-électrique, c'est à dire la carte des domaines. Cette technique nous a permis de déterminer la structure de domaines de films « vierges » et de détecter des domaines aussi petit que 15 nm. En travaillant sur l'écriture nous avons également 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. Un exemple de détection piézo-électrique est donné sur les Figures 1A et B où des lignes et un réseau d'îlots sont imagés. Nous avons également montré qu'il était possible de contrôler la polarisation sur de très grandes surfaces, en fait limitées par les possibilités de notre AFM (100 μm x100 μm). Le contrôle de la polarisation à l'échelle de quelques nano-mètres et la possibilité de contrôler cette dernière sur des milliers de μm^2 vont maintenant nous permettre d'exploiter cette technique et de réaliser les expériences d'effet de champ local décrites plus haut.

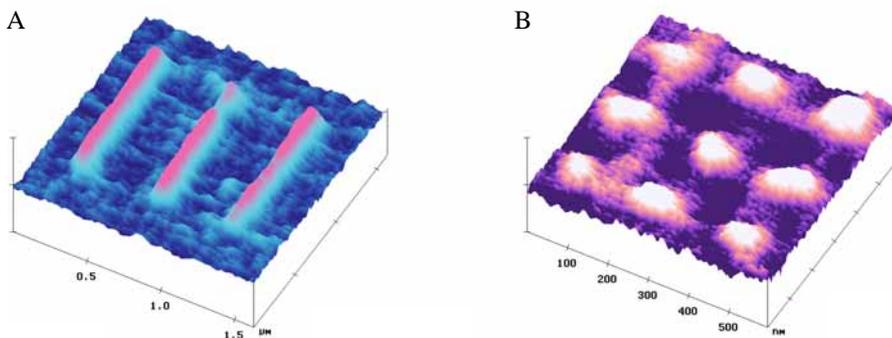


Figure 1. A. Image de la réponse piézo-électrique de trois lignes de 100nm de largeur écrites avec une tension de -12V appliquée à la pointe. B. Image de la réponse piézo-électrique d'un réseau d'îlots de diamètres inférieurs à 100nm, écrit avec une tension de -12V appliquée à la pointe.

5.2 Etude locale de la polarisation

La technique de détection piézo-électrique permet également de tester localement les propriétés du ferroélectrique en mesurant l'hystérèse de la réponse piézo-électrique. Pour ce faire on envoie un pulse de tension d'amplitude V_0 , puis on mesure la réponse piézo-électrique avec une amplitude V_{AC} , idéalement aussi petite que possible, sans tension DC appliquée. On trace ensuite la réponse piézo-électrique en fonction de V_0 . Comme la réponse dépend de l'orientation du domaine, on peut retracer un cycle ferroélectrique, similaire dans un certain sens, au cycle polarisation-champ électrique. Cette technique a l'avantage d'être locale et ne nécessite pas de pré-polarisation. Elle permet donc de mesurer, par exemple, l'homogénéité des films ferroélectriques.

Une première application a été l'étude de films de PZT dont la qualité de surface n'était pas optimale (bien que les rugosités moyennes de ces films soient de l'ordre de 10\AA). La topographie de ces films indiquait une structure sous forme de « grains » rectangulaires. Les analyses locales ont permis de mettre en évidence de manière très claire que les « joints de grains » n'étaient pas ferroélectriques, aucune hystérèse n'étant mesurée dans ces régions. Ces résultats doivent encore être complétés par des analyses par microscopie électronique à transmission, en collaboration avec le Prof. Stadelmann de l'EPFL, pour comprendre la nature exacte de ces grains. En effet une explication alternative pourrait être basée sur une alternance de régions avec polarisation dans la direction de croissance (la direction désirée) et de régions dont la polarisation se trouverait dans le plan du film. L'absence d'effet piézo-électrique pour ces dernières s'expliquerait par une polarisation perpendiculaire au champ appliqué.

5.3 Préparation de couches d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ sous-dopées et effet de champ ferroélectrique

Comme mentionné au début du rapport, il est important pour les expériences d'effet de champ de travailler avec des matériaux dont la densité de porteurs n'est pas trop élevée afin d'obtenir des effets substantiels. Dans ce but, le système de dépôt développé permet de contrôler et de varier la composition des films (voir Rapport Scientifique 1996). Pour différentes raisons nous nous sommes dans un premier temps intéressés à déposer des couches de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) sous-dopées en oxygène. Ces matériaux sont obtenus simplement en refroidissant le film dans une atmosphère contenant peu d'oxygène. Des films de bonne qualité avec des températures critiques entre 90K et 20K ont été obtenus. Tous ces films présentent un caractère métallique et des transitions relativement étroites (quelques Kelvins). A température ambiante, la résistivité des films augmente d'un facteur 5 à 10 entre les films ayant un T_c optimum et les films dont la température critique est réduite à 20K. Des mesures d'effet Hall ont permis d'obtenir une densité de porteurs d'environ $9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, essentiellement indépendante de la température entre 50 et 100K, pour un échantillon dont la température critique est de 30K. Cette densité de porteurs est environ cinq fois inférieure à celle d'échantillon ayant une température critique de 90K. Des combinaisons PZT/YBCO ont été réalisées et des expériences tests

d'effet de champ ferroélectrique, utilisant une électrode métallique, ont été effectuées, conduisant à une modification de quelques Kelvins de la température critique. Ces résultats sont encourageants pour des expériences plus poussées d'effet de champ ferroélectrique globales et locales.

5.4 Salle blanche

Nous avons développé cette année une salle blanche de 35m². Cette salle blanche, de classe 100 sous les flux laminaires est déjà opérationnelle et va permettre de réaliser la lithographie de haute qualité, nécessaire pour les projets discutés ci-dessus. Cette salle donne au Département de Physique de la Matière Condensée, d'une manière plus générale, des possibilités de lithographie avancée extrêmement utile pour de nombreuses expériences.

6 Collaborations

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

Prof. P.B. ALLEN
University of New York, Stony Brook, USA

Dr A. AMATO
PSI, Villigen

Dr H. AOKI
Tsukuba Magnet Laboratory, National Research Institute for Metals; Japon

Prof. Y. BAER
Université de Neuchâtel, Suisse

Dr. A. BALDERESCHI
EPFL, Lausanne

Dr B. BARBIELLINI
University of California, Los Angeles, USA

Dr J-M. BARBUT, Dr. M-F. DEVISMES
Schneider, Grenoble, France

Prof. M.R. BEASLEY
Stanford University, USA

Dr K. BECHGAARD
Risø National Laboratory, Denmark

Dr J. G. BEDNORZ
Laboratoires IBM, Rüschlikon, Zürich

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

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

Prof. A.D. CAPLIN, Dr. J. DRISCOLL
Imperial College, Londres, Grande Bretagne

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

Prof. D. CEPERLEY
University of Illinois, Urbana-Champaign, USA

Dr M. CHEN
ABB, Baden Dättwill

Prof. M. CHERGUI
Institut de Physique Expérimentale, Université de Lausanne

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

Prof. M.Th. COHEN-ADAD, Dr K. LEBBOU, R. ABRAHAM
Laboratoire de Physicochimie Minérale II, Université Claude Bernard-Lyon I, France

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

Dr O. CROTTAZ
Département de Chimie inorganique, analytique et appliquée, Université de Genève

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

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

Prof. H.C. FREYHARDT, Dr S. HEEDE
Institut für Metallphysik, Universität Göttingen, Allemagne

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

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

Dr L. GHERARDI
Pirelli, Milano, Italie

Dr W. GOLDACKER
Forschungszentrum Karlsruhe, Allemagne

Prof. G. GRIMVALL
Royal University of Technology, Stockholm, Suède

Dr R. HACKL
Walter-Meissner Institut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der
Wissenschaften, Munich, Allemagne

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

Prof. M. HASLER, Dr. W. BENOIT, Dr. B. DUTOIT
EPFL, Lausanne

Dr M. HYBERTSEN
AT&T Bell Labs, Murray Hill, N.J., USA

Dr M. INDENBOM
Institute of Solid State Physics, Cherogolovka, Russie

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

Prof. K. KADOWAKI
University of Tsukuba, Institute of Materials Science, Tsukuba, Japan

Dr G. KONTRYM-SZNAJD
W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research,
Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland

Dr K. KWASNITZA
PSI, Villigen

Dr LEGER et Dr P. HAEN,
CNRS, Grenoble, France.

Prof. W.Y. LIANG, Dr M. CISZEK, Dr Sh. WU
IRC in Superconductivity, University of Cambridge, Grande Bretagne

Dr. J.-P. LOQUET
Laboratoires IBM, Rüschlikon, Zürich

Prof. G. LOUPIAS, Dr. Ch. BELLIN et Dr. K.J. CHEN
Université Pierre et Marie Curie(Paris 6), Paris, France

Dr MALI
Institut de Physique, Université de Zürich

Prof. P. MARTINOLI
Université de Neuchâtel

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

Dr C. MASSOBRIO
C.N.R.S., Strasbourg, France

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

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

Dr E.G. MORONI
Technische Universität, Vienne, Autriche

Prof. J. MULLER, Professeur honoraire
Université de Genève

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

Dr H.-W. NEUMULLER
Siemens AG, Erlangen, Allemagne

Dr P. NIEDERMANN
CSEM, Neuchâtel

Prof. R.M. NIEMINEN et Dr M. PUSKA
Helsinki University of Technology, Finlande

Dr H. OBARA
Electrotechnical Laboratory, Tsukuba, Japon

Dr J.W. PARK
Solvay, Hannover, Allemagne

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

Prof. M. PETER, Professeur honoraire
Université de Genève

Dr A. POWER
National Grid, Grande Bretagne

Dr J. RAMM, E. BECK
Balzers, Liechtenstein

Dr A. ROWLEY
EA Technology, Grande Bretagne

Dr J. SARNTHEIN
Technische Universität, Vienne, Autriche

Dr A. SCHENK, D. ANDREICA
Paul Scherrer Institute Villigen Suisse

Prof. H. SCHMID
Département de chimie inorganique, analytique et appliquée, Université de Genève

Prof. T. SCHNEIDER
Université de Zürich, Suisse

Dr A. SELLONI
Département de chimie physique, Université de Genève

Dr D. SHALTIEL
Hebrew University of Jerusalem, Israel

Prof. N. SHIOTANI
Tokyo University of Fisheries, Kounan, Minato, Japan

Dr A. SHUKLA et Dr T. BUSLAPS
ESRF, France

Dr S. SIMON
Physics Department, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, USA

Dr A.S. SIRRI
INFN, Université de Gènes, Italie

Prof. P. STADELMANN, Prof. P. BUFFAT
EPFL, CIME, MXC, Lausanne

Prof. F. STEGLICH, Dr C. GEIBEL, Dr R. MODLER,
Technische Hochschule, Darmstadt, Allemagne

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

Dr H. TEN KATE, Dr. B. TEN HAKE
Twente University, Pays-Bas

Dr T. TSUKAMOTO
Toyota National College of Technology, Toyota, Japon

Prof. M. VALLET-REGI, Prof. GONZALEZ-CALBET
Université de Madrid, Espagne

Prof. D. VAN DER MAREL, Dr M. GRÜNINGER
University of Groningen, Pays Bas

Dr C.VILLARD
EPM-Matformag, Grenoble, France

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

Prof. K.-Q. WANG
Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei, Chine

Prof. H. WEBER

Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Technical University of Vienna,
Autriche

Prof. M. WEGER

University of Jerusalem, Israël

Dr F. WEISS

INP, Grenoble, France

Prof. R. N. WEST

University of Texas at Arlington, Department of Physics, USA

7 Publications

(Cette liste ne comprend pas les communications brèves.)

7.1 Publications parues en 1997

AHN Charles H., TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., HAMMOND R.H., BEASLEY M.R., FISCHER Øystein, and TRISCONE Jean-Marc
Local nonvolatile electronic writing of epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃/SrRuO₃ heterostructures.
Science **276** (1997) 1100

AHN Charles H., TRISCONE Jean-Marc, L. ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., DECROUX Michel, HAMMOND R.H., GEBALLE T.H., BEASLEY M.R. and FISCHER Øystein
Ferroelectric field effect in ultrathin SrRuO₃ films.
Applied Physics Letters **70** (1997) 206

AHN Charles H., ANTOGNAZZA Louis, TYBELL Thomas, CHAR K., DECROUX Michel, HAMMOND R.H., GEBALLE T.H., BEASLEY M.R., FISCHER Øystein and TRISCONE Jean-Marc
Ferroelectric field effect in SrCuO₂ and SrRuO₃ films.
Journal of Low Temperature Physics **105** (1996) 1517

AHN Charles H., TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., BEASLEY M.R., FISCHER Øystein and TRISCONE Jean-Marc
Electronic doping in epitaxial Pb(Zr,Ti)O₃/SrRuO₃ heterostructures using a ferroelectric field effect.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **474** (1997) 313

ALAMI-YADRI Khalid, JACCARD Didier, LINK P.
High-pressure magnetic ordering of YbSi and YbCu₂Si₂
Physica B **230-232** (1997) 272-274

BARBIELLINI B., HAKALA M., PUSKA M.J., NIEMINEN R.M. and MANUEL Alfred A.
Correlations effects for electron-positron momentum density in solids
Physical Review B **56**, 12 (1997) 7136-7142

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII Roman E. and FLÜKIGER René
Mono- and multifilamentary Ag sheathed Tl(1223) tapes
Presented at SATT 8 Conference, Sept. 1996, Como (Italy)
Il Nuovo Cimento **19D** (1997) 1117-1122

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII Roman E. and FLÜKIGER René
Preparation of textured Tl(1223)/Ag superconducting tapes
Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1283-1286

BIASINI M., CHIBA T., MANUEL Alfred A. AKAHANE T. and YANASE A.
Positron Annihilation Study of the electronic structure of Fe₃O₄
Materials Science Forum **255-257** (1997) 515-517

BLASE X., CHARLIER J.-C., DE VITA A., CAR Roberto
Theory of composite BxCyNz nanotube heterojunctions
Applied Physics Letters **70**, 2 (1997) 197-199

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

BOERO M., PASQUARELLO Alfredo, SARNTHEIN J., CAR Roberto
Structure and Hyperfine Parameters of E'1 Centers in a-Quartz and in
Vitreous SiO₂
Physical Review Letters **78**, No. 5 (1997) 887-890

BORONSKI E. and JARLBORG Thomas
Nukleonika **42**, 1 (1997) 33-38

CANNING A., GALLI Giulia, KIM J.
Carbon superatom thin films
Physical Review Letters **78**, No 23 (1997) 4442-4445

CAR Roberto
How hard spheres stack up
Nature **385** (1997) 115

CARROLL D.L., REDLICH P., AJAYAN P.M., CHARLIER J.-C., DE VITA
A., BLASE X., CAR Roberto
Electric structure and localized states of Carbon Tips Probed by scanning
Tu.... Spectroscopy
Physical Review Letters **78**, No 14 (1997) 2811-2814

CHARLIER J.-C., DE VITA A., BLASE X., CAR Roberto
Microscopic Growth Mechanisms for Carbon Nanotubes
Science **275** (1997) 646-649

CHEGGOUR N., DECROUX Michel, GUPTA A., FISCHER Øystein,
PERENBOOM J.A.A.J., BOUQUET V., CHEVREL R., SERGENT M.
Enhancement in the critical current density of Chevrel phases superconducting wires
Journal of Applied Physics **81**, 9 (1997) 6277-6284

CHIBA T., HASEGAWA M., TANG Z., AKAHANE T. MANUEL Alfred A.,
SAITO M, SUMIYA H., KURAMOTO E. and TANAKA M.
Positron 2D-ACAR Study of Diamonds: Perfect Crystals and Defects
Materials Science Forum **255-257** (1997) 521-523

CIMBERLE M.R., FERDEGHINI C., GIANNINI Enrico, MARRE D.,
 PALLECCHI I., PUTTI M., SIRI A.S., FLÜKIGER René and GRASSO Giovanni
Magnetic characterization of multifilamentary Bi,Pb(2223) tapes
 Presented at SATT 8 Conference, Sept. 1996, Como (Italy)
 Il Nuovo Cimento **19D** (1997) 1259-1263

DAL CORSO A., PASQUARELLO Alfredo, BALDERESCHI A.
 Density-functional perturbation theory for lattice dynamics with ultrasoft
 pseudopotentials
 Physical Review B **56** (1997) 11 369-11 372

DE VITA A., CHARLIER J.-C., BLASE X., BANHART F., AJAYAN P.M.,
 CAR Roberto
 Carbon onions as nanoscopic pressure cells for diamond formation: a first
 principles study of possible interstellar dust
 CECAM Workshop Lyon 23-29.6.97, B. Winkler Ed. , Christian - Albrechts-
 Universität zu Kiel (1997)

DECROUX Michel, CHEGGOUR N., GUPTA A., FISCHER Øystein, BOUQUET V.,
 CHEVREL R., SERGENT M. and PERENBOOM J.A.A.J.
Overall Critical current density of Chevrel Wires at high Magnetic Field
 IEE Trans Appl. Superconductivity **7**, 2 (1997) 1759

DHALLE Marc, MARTI Frank, GRASSO Giovanni, HENSEL B., PASCHOUD E.,
 VICTORIA M. and FLUKIGER René
*The effect of splayed columnar defects on the magnetisation of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀/Ag
 tapes*
 Presented at the M²S HTSL Conference in Beijing (Feb. 1997)
 Physica C **282-287** (1997) 1305-1306

DHALLE Marc, MARTI Frank, GRASSO Giovanni, HUANG Yibing, CAPLIN A.D.
 and FLUKIGER René
A novel way of measuring hysteretic losses in multi-filamentary superconductors
 Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
 IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1453-1456

DHALLE Marc, MARTI Frank, GRASSO Giovanni, PERIN Antonio,
 GRIVEL Jean-Claude, WALKER Eric and FLÜKIGER René
*Critical currents in polycrystalline (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ systems: a comparative
 magnetisation study*
 Presented at the M²S HTS Conference in Beijing, Feb. 97,
 Physica C **282-287** (1997) 1173-1174

DHALLE Marc, CUTHBERT M., JOHNSTON M.D., EVERETT J., FLÜKIGER René,
 DOU S.X., GOLDACKER W., BEALES T. and CAPLIN A.D.
*Experimental assessment of the current-limiting mechanisms in BSCCO/Ag high-
 temperature superconducting phases*
 Superconductors Science & Technology **10** (1997) 21-31

DUGDALE Stephen B., FRETWELL H.M., HEDLEY D.C.R., ALAM M.A. and WEST R.N.

Recent developments in 3D reconstruction from 2D-ACAR.

Materials Science Forum **255-257** (1997) 448-450

DUTOIT B., NIBBIO N., GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René

Self field AC loss measurements of multifilamentary Bi(2223) tapes

Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL

IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1417-1420

ELSTNER M., SUHAI S., GALLI Giulia

Dynamics of breathers and kink-antikink collisions in trans-polyacetylene studied by an all valence electron tight-binding Hamiltonian

Physica D (1997)

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

Improvements in Crystal Growth and Crystal Homogeneity and its Impact on Physics.

Physica C **282-287** (1997) 89-92

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

Reversible suppression of the so-called fishtail effect in ultra pure single crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Physica C **282-287** (1997) 2145-2146

ERB Andreas, GENOUD Jean-Yves, DHALLE Marc, MARTI Frank, WALKER Eric, and FLÜKIGER René

On the origin of the so-called fishtail effect in single crystals of the RE-123 compounds (RE = Y, Er, Nd)

Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL

IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1109-1112

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

10 years of crystal growth of the 123- and 124- high T_c superconductors: From Al_2O_3 to $BaZrO_3$ - Progress in crystal growth and sample quality and its impacts on physics

Presented at the M²S HTS Conference in Beijing (Feb. 1997)

Physica C **282-287** (1997) 459-460

FEENSTRA B.J., KLAASSENJ F.C., VAN DER MAREL D., BARBER Z.H., PEREZ Roberto and DECROUX Michel

Penetration depth and conductivity of NbN and $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films measured by mm-wave transmission

Physica C **278** (1997) 213

FEENSTRA B.J., KLAASSENJ F.C., VAN DER MAREL D., BARBER Z.H., PEREZ Roberto and DECROUX Michel

Characterization of superconducting thin films using mm-wave transmission.

Proceedings of the International Conference on Millimeter and Submillimeter Waves and Appl. III M.N. Asfar ed. (SPIE 2842, 1996), p. 480

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

FERNANDEZ P., DAL CORSO A., BALDERESCHI A., MAURI Francesco

First-principles Wannier functions of silicon and gallium arsenide

Physical Review B **55** (1997) R1909-R1913

FISCHER Øystein

La Supraconductivité

Dans : Quel avenir pour la physique, B. Vittoz, A. Châtelain, T. Jalanti, 37. Cours de perfectionnement de l'Association des chercheurs en physique, EPFL Repro 1997, p. 301-358

FISCHER Øystein, RENNER Christophe, MAGGIO-APRILE Ivan, ERB Andreas, WALKER Eric, REVAZ Bernard and GENOUD Jean-Yves

Tunneling spectroscopy and STS observation of vortices on high temperature superconductors

Physica C **282-287** (1997) 315-318

FLÜKIGER René

Materials for classical and high- T_c superconducting tapes and wires at 4.2K

Presented at the EUCAS Conference, 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL ;

Superconductors Science & Technology **10** (1997) 872-875

FLÜKIGER René, GRASSO Giovanni, GRIVEL Jean-Claude, HUANG Yibing,

DHALLE Marc, GLADYSHEVSKII Roman E. and BELLINGERI Emilio

Material aspects and critical current densities in Bi(2223) and Tl(1223) tapes

Proceedings ISTEK Workshop on Supercond., June 97, Hawaii, pp15-18

FLÜKIGER René, GRASSO Giovanni, GRIVEL Jean-Claude, MARTI Frank,

DHALLE Marc and HUANG Yibing

Phase formation and critical current density in Bi,Pb(2223) tapes

Superconductors Science & Technology **10** (1997) A68-A92

FRETWELL H.M., DUGDALE Stephen B., RODRIGUEZ-GONZALEZ A.,

ALAM M.A., SINGRU R.M., SUNDARARAJAN V., COOPER M.J. and

SHIOTANI N.

Positron wave-function effects (?) and the Fermi surface of paramagnetic Cr and Mo.

Materials Science Forum **255-257** (1997) 417-419

GALKIN A.Y., JIRSA M., PUST L., NALEVKA P., KOBLISCHKA M.R., PAN V.M. and FLÜKIGER René

Low field relaxation measurements of induced magnetic moment in Bi(2223)/Ag tape and Bi(2212) single crystal

Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL

IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1057-1060

GALLI Giulia, CANNING A., MAURI Francesco

Quantum simulations using linear scaling methods: Clusters on surfaces

Proc. of the Conf. Frontiers in Materials Modelling and Design held at IGCAR Kalpakkam, August 1996, India, publ. by Springer Verlag GmbH (1997)

GALLI Giulia, GYGI F., GOLAZ J.-C.

Vibrational and electronic properties of neutral and negatively charged C₂₀ clusters

Physical Review B **57** (1997) 1860-1867

GENOUD Jean-Yves, REVAZ Bernard, ERB Andreas, MIRMELSTEIN A.,

TRISCONE Gilles and JUNOD Alain

Correlation between the « fishtail » effect in the magnetization and the Schottky contribution in the specific heat of high purity YBa₂Cu₃O_{7-y} crystals.

Czechoslovak Journal of Physics **47**, 10 (1997), 1047-1051

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

Growth of High Purity YBa₂Cu₄O₈ and Y₂Ba₄Cu₇O_{15-δ} Single Crystals in BaZrO₃ Crucibles under High Oxygen Pressure, and Absence of Magnetic « Fishtail » Effect.

Proceedings of the M²HTSL Conference in Beijing (1997)

Physica C **282-287** (1997) 457-458

GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René

Development of Ag Sheathed Bi(2223) Wires with Reduced Anisotropy

Superconductors Science & Technology. **10** (1997) 223-226

GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René

Improvement of the microstructure and homogeneity of long Ag sheathed multifilamentary Bi(2223) tapes

Presented at ISS'96, October 21-24, Sapporo (Japan) ;

Publ. in "Advances in Superconductivity IX", Eds. S. Nakajima, M. Murakami, Springer Verlag, 1997, p. 835-838

GRASSO Giovanni, MARTI Frank, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Long lengths of mono- and multi-filamentary Ag sheathed Bi(2223) tapes

Presented at SATT 8 Conference, Sept. 1996, Como (Italy)

Il Nuovo Cimento **19D** (1997) 1463-1468

GRASSO Giovanni, MARTI Frank, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Preparation and properties of long lengths of mono- and multifilamentary Ag-sheathed Bi(2223) tapes

Publ. in "Advances in Superconductivity IX", Eds. S. Nakajima, M. Murakami, Springer Verlag, 1997, p. 891-894

GRASSO Giovanni, MARTI Frank, HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Long lengths of Bi(2223) superconducting tapes"

Cryogenics **37** (1997) 597-599

GRASSO Giovanni, MARTI Frank, HUANG Yibing, PASSERINI Reynald and FLÜKIGER René
Development of Ag sheathed Bi(2223) tapes for power applications with improved microstructure and homogeneity
 Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
 IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1251-1254

GRASSO Giovanni, MARTI Frank, HUANG Yibing, PERIN Antonio and FLÜKIGER René
Correlation between the normal state resistivity and the critical current density of Ag sheathed Bi(2223) tapes
 Physica C **281** (1997) 271-277

GRIVEL Jean-Claude, GLADYSHEVSKII Roman E., WALKER Eric and FLÜKIGER René
Effect of air-annealing on the solubility of Pb in the $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ phase
 Physica C **274** (1997) 66-72

GRIVEL Jean-Claude, GRASSO Giovanni, ERB Andreas and FLÜKIGER René
Formation of the $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ phase with and without Pb substitution
 Presented at the EUCAS Conference, 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
 IOP Publishing Ltd (1997) pp. 941-944

GRIVEL Jean-Claude, KUBEL F. and FLÜKIGER René
DTA/TG study of the formation of the $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ superconductor
 Presented at the STK Meeting, Geneva, Switzerland, 16-17 Oct. 1995
 Journal of Thermal Analysis **48** (1997) 665

HENSEL B., MARTI Frank, GRASSO Giovanni, DHALLE Marc, FLÜKIGER René, PASCHOUD F. and VICTORIA M.
Enhanced Critical Current Densities in Bi(2223) Ag-Sheathed Tapes by Splayed Columnar Defects After 600 MeV Proton Irradiation
 Presented at ASC'96 conference, Pittsburgh, USA, 25-30 Aug. 1996
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**, 2 (1997) 2030-2033

HUANG Yibing, GRASSO Giovanni, MARTI Frank, DHALLE Marc, WITZ Grégoire, CLERC S., KWASNITZA K. and FLÜKIGER René
Low ac losses in Bi(2223) tapes with oxide barrier
 Presented at the EUCAS Conference, 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
 IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1385-1388

INDENBOM M.V., VAN DER BEEK C.J., BERSETH V., BENOIT W., D'ANNA G., ERB Andreas, WALKER Eric and FLÜKIGER René
Magneto-optical observation of twisted vortices in type-II superconductors
 Nature **385** (1997) 702-705

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A., HOFFMANN L. and BECHGAARD K.
Electron-Positron Momentum Density in TTF-TCNQ
 Physical Review B **55**, 4 (1997) 2048-2055

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A. et HOFFMANN L.
Positron 2D-ACAR Calculations on Organic Conductors
 Material Sci. Forum **255-257** (1997) 194-198

JACCARD Didier, LINK P., VARGOZ Emmanuelle, ALAMI-YADRI Khalid
Pressure effects in Ce and Yb-based HF compounds
 Physica B **230-232** (1997) 297-300

JACCARD Y., SCHNEIDER T., LOCQUET J.-P., WILLIAMS E., MARTINOLI P. and FISCHER Øystein
Evidence of 3D-XY critical behavior in « 214 » thin films
 Europhysics Letters **34**, 4 (1996) 281-296

JACCARD Y., SCHNEIDER T., LOCQUET J.-P., WILLIAMS Erica, FISCHER Øystein and MARTINOLI P.
3D-XY critical behavior in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ thin films probed by penetration depth measurement
 Czechoslovak Journal of Physics, Vol. **46** Suppl. S2, (1996), 1079-1080

JARLBORG Thomas
Density functional approaches to correlated systems and high- T_c superconductors.
 Molecular Physics Reports **17** (1997) 69-79

JARLBORG Thomas, MORONI E.G. and GRIMVALL G.
 α - γ transition in Ce from temperature-dependent band-structure calculation
 Physical Review B **55**, 3 (1997) 1288-1291

JARLBORG Thomas
 ε -FeSi: a material sensitive to thermal disorder
 Physics Letters A **236** (1997) 143-147

JARLBORG Thomas
Temperature-dependent electronic structure: from heavy fermion behaviour to phase stability.
 Rep. Prog. Phys. **60** (1997) 1305-1349

JEREMIE Andrea, GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René
Synthesis and Characterization of High Temperature Superconductors of the System Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O
 Presented at the STK Meeting, Geneva, Switzerland, 16-17 Oct. 1995
 Journal of Thermal Analysis **48** (1997) 635

JOHNSTON M.D., EVERETT J., DHALLE Marc, CAPLIN A.D., FRIEND C.M., LELAY L., BEALES T.P., GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René
Current and field distribution within multifilamentary Bi2223/Ag tapes
 Presented at ASC'96 conference, Pittsburgh, USA, 25-30 Aug. 1996
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **7** (1997) 1339-1342

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves and MIRMELSTEIN A.

Specific heat of high temperature superconductors in high magnetic fields.

In : Proceedings of the 10th Anniversary HTS Workshop on Physics, Materials and Applications (Houston, Texas, USA, March 12-16, 1996), ed. B. Batlogg, C.W. Chu, W.K. Chu, D.U. Gubser and K.A. Müller (World Scientific, Singapore 1996), pp. 228-231

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

Specific Heat Peaks Observed up to 16 teslas on the Melting Line of the Vortex Lattice in $YBa_2Cu_3O_7$.

Physica C **275** (1997) 245-258

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, MIRMELSTEIN A., GENOUD Jean-Yves, WALKER Eric and ERB Andreas

Specific Heat of High Temperature Superconductors in High Magnetic Fields.

Physica C **282-287** (1997) 1399-1400

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, GENOUD Jean-Yves, REVAZ Bernard, WALKER Eric, ERB Andreas, MARCENAT C., CALEMCZUK R. and BOUQUET F.

Specific Heat Anomalies on the Vortex Melting Line in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ up to $B=23$ Teslas : Observation of First- and Second-Order Transitions, Effect of Oxygen Doping, Field Orientation, Crystal Purity and Detwinning.

Physica C **282-287** (1997) 1425-1426

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

Crossing point of the magnetization in high-temperature superconductors.

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

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, ERB Andreas and WALKER Eric
Specific heat Experiments in High Magnetic Fields: D-wave Symmetry, Fluctuations, Vortex Melting

Proceedings of the International Summer School, Cargese, France 1997

Eds. Bok and Deutscher, Plenum

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

Disordered and Ordered C28 Solids

Journal of Chemical Physics **108**, 6 (1998) 2631-2637

KONTRYM-SZNAJD G., WEST R.N. and DUGDALE S.B.

Compton profiles data analysis.

Materials Science Forum **255-257** (1997) 796-798

KWASNITZA K., CLERC S., FLÜKIGER René, HUANG Yibing and GRASSO Giovanni

AC losses of twisted high- T_c superconducting multifilament Bi(2223) tapes with a mixed matrix of Ag and BaZrO₃

Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1389-1392

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

LINK P., JACCARD Didier

Pressure induced heavy-fermion behaviour of CeAu₂Si₂
Physica B **230-232** (1997) 31-34

LOCQUET J.-P., JACCARD Y., CRETTON Andreas, WILLIAMS E., ARROUY F., MÄCHLER E., SCHNEIDER T., FISCHER Øystein and MARTINOLI P.

Variation of the in-plane penetration depth λ_{ab} as a function of doping in La_{2-x}Sr_xCuO₄ thin films on SrTiO₃ : Implications for the overdoped state

Physical Review B **54**, 10 (1996) 7481-7488

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

Vortex observation using scanning tunneling microscopy

Advances in Superconductivity IX Vol 1, S. Nakajima and M. Murakami, eds., Springer-Verlag 1997, p. 39-41

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

Critical currents approaching the depairing limit at a twin boundary YBa₂Cu₃O_{7- δ}
Nature **390** (1997) 487-490

MAJOR A.G., FRETWELL H.M., DUGDALE Stephen B., RODRIGUEZ-GONZALEZ A. and ALAM M.A.

De-noising of 2D-ACAR data using Daubechies wavelet thresholding.
Journal of Physics : Condensed Matter **9** (1997) 10293-10299

MANUEL Alfred A., VASUMATHI Dharmavaram, BARBIELLINI B., SHUKLA A., SUORTTI P. and CHIBA T.

Fermi Surface Smearing Studied by 2D-ACAR and CP
Material Science Forum **255-257** (1997) 760-762

MARCENAT C., CALEMCZUK R., ERB Andreas, WALKER Eric and JUNOD Alain
Observation of the vortex lattice melting in YBa₂Cu₃O₇ by specific heat measurements in very high magnetic fields : $H \leq 23$ Tesla

Proc. of the M²HTSL Conference in Beijing (1997)
Physica C **282-287** (1997) 2059

MARTI Frank, GRASSO Giovanni, HUANG Yibing and FLÜKIGER René
High critical current densities in long lengths of mono- and multifilamentary Ag-sheathed Bi(2223) tapes

Presented at ASC'96 conference, Pittsburgh, USA, 25-30 Aug. 1996
IEEE Trans. Appl. Supercond. **7** (1997) 2215-2218

MARTINI L., BIGONI L., CURCIO F., FLÜKIGER René, GRASSO Giovanni,
MIGLIAZZA M., VARESI E. and ZANNELLA S.

Fabrication and properties of extruded Ag-Mg-Ni sheathed tapes
Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1335-1338

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto

Microscopic Structure of Liquid GeSe₂: The Problem of Concentration Fluctuations on Intermediate Range Distances
Physical Review Letters **80** (1998)

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

Ab initio NMR Chemical Shift of Diamond, Chemical-Vapor-Deposited Diamond, and Amorphous Carbon
Physical Review Letters **79** (1997) 2340

MERZ M., NÜCKER N., PELLEGRIN E., SCHWEISS P., SCHUPPLER S.,
KIELWEIN M., KNUPFER M., GOLDEN M.S., FINK J., CHEN C.T.,
CHAKARIAN V., IDZERDA Y.U. and ERB Andreas

*X-ray absorption spectroscopy of detwinned Pr_{1-x}Y_xBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals :
electronic structure and hole distribution*
Physical Review B **55**, 14 (1997) 9160-9172

MIRMELSTEIN A., JUNOD Alain, WALKER Eric, REVAZ Bernard,
GENOUD Jean-Yves and TRISCONE Gilles

*Mixed-State Specific Heat of the Type-II Superconductor Nb_{0.77}Zr_{0.23} in Magnetic Fields
up to B_{c2}.*
Journal of Superconductivity **10**, 5 (1997) 527-535

MORONI E.G. and JARLBORG Thomas

A user project: Phase stability and thermal properties of FeSi systems.
Crosscuts **6** (1997) 23-25

NALEVKA P., JIRSA M., PUST L., GALKIN A., KOBLISHKA M.R.
and FLÜKIGER René

*Detailed magnetisation study of inter- and intragranular currents in Ag-sheathed
Bi-2223 tape*
Presented at the EUCAS Conference, 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1161-1164

NEMETSCHKEK R., OPEL M., HOFFMANN C.H., MÜLLER P.F., HACKL R., BERGER H., FORRO L., ERB Andreas and WALKER Eric
Pseudogap and superconducting gap in the electronic Raman spectra of underdoped cuprate superconductors
 Physical Review Letters **78**, 25 (1997) 4837-4840

PASQUARELLO Alfredo
 Interpretation of the vibrational spectra of vitreous silica
 Proceedings of the VII Italian-Swiss Workshop on Computational Materials Science ed. by F. Meloni and V. Fiorentini (1998)

PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto
 Dynamical Charge Tensors and Infrared Spectrum of Amorphous SiO₂
 Physical Review Letters **79** (1997) 1766-1769

PASQUARELLO Alfredo, HYBERTSEN M. S., RIGNANESE G.-M., CAR Roberto
 Core-level shifts in Si(001)-SiO₂ systems: The value of first-principle investigation
 Fundamental Aspects of Ultrathin Dielectrics on Si-based Devices (NATO ASI Series) ed. by E. Garfunkel, E. Gusev and A. Vul, Kluwer, Dordrecht (1997)

PEREZ Roberto, TYBELL Thomas, DECROUX Michel, TRISCONNE Jean-Marc and FISCHER Øystein
The microwave surface impedance of DyBa₂Cu₃O_{7-δ} very thin films
 IEE Trans Appl. Superconductivity **7**, 2 (1997) 1877-1880

RIGNANESE G.-M., PASQUARELLO Alfredo, CHARLIER J.-C., GONZE X., CAR Roberto
 Nitrogen Incorporation at Si(001)-SiO₂ Interfaces: Relation between N 1s Core-Level Shifts and Microscopic Structure
 Physical Review Letters **79** (1997) 5174-5177

RODRIGUEZ-GONZALEZ A., FRETWELL H.M., DUGDALE Stephen B., MAJOR A.G. and ALAM M.A.
Fermi surface topology and magnetic ordering in Gd-Y alloys
 Materials Science Forum **255-257** (1997) 608-610

ROULIN Marlyse, JUNOD Alain, WALKER Eric and ERB Andreas
High Resolution Specific Heat Experiments on the Melting Line of the Vortex Glass in YBa₂Cu₃O_x: Observation of Second-Order Transitions up to 16 Teslas.
 Physica C **282-287** (1997) 1401-1402

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas
Calculation of the electronic structure and the magnetic properties of SrRuO₃ and CaRuO₃.
 Journal of Physics: Condensed Matter **9** (1997) 9563-9584

SARNTHEIN J., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto
 Origin of the High-Frequency Doublet in the Vibrational Spectrum of Vitreous SiO₂
 Science **275** (1997) 1925-1927

SCHULZ G.W., KLEIN C., WEBER H.W., NEUMULLER H.W.,
GLADYSHEVSKII Roman E. and FLÜKIGER René
Critical currents in neutron irradiated Bi- and Tl-based tapes
Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL
IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1105-1108

SELVAM P., CORS J., CATTANI D., DECROUX Michel, FISCHER Øystein and
SEIBT E.W.
Homogeneity and critical current density of Sn-Doped PbMo₆S₈ superconductors
Applied Physics A **61** (1995) 615-621

SHUKLA A., HOFFMANN L., MANUEL Alfred A. and PETER Martin
MELT 4.0, A programm for Positron Lifetime Analysis
Material Science Forum **255-257** (1997) 233-237

SHUKLA A., HONKIMÄKI V., BUSLAPS T., SUORTTI P., ERB Andreas,
MANUEL Alfred A., VASUMATHI Dharmavaram, BARBIELLINI B.
Lattice Dynamics and Electronic States
ESRF Highlights 1996/1997, 27-28

SRIDHAR S., SRIKANTH H., ZHAI Z., WILLEMSSEN B.A., JACOBS T., ERB Andreas,
WALKER Eric and FLÜKIGER René
*Evidence for multi-component superconducting order parameter in YBa₂Cu₃O_{7-δ} single
crystals from microwave measurements*
Proc. of the M²HTSL Conference in Beijing (1997)
Physica C **282-287** (1997) 256-259

SRIKANTH H., WILLEMSSEN B.A., JACOBS T., SRIDHAR S., ERB Andreas,
WALKER Eric and FLÜKIGER René
*Microwave response of YBa₂Cu₃O_{6.95} crystals: Evidence for a multicomponent order
parameter*
Physical Review B **55**, 22 (1997) R14733-R14736

TRISCONNE Jean-Marc and FISCHER Øystein
*Superlattices of high temperature superconductors : synthetically modulated structures,
critical temperatures and vortex dynamics*
Rep. Prog. Phys. **60** (1997) 1673-1721

TSUKAMOTO T., ANDOH H., SUGIURA T., TRISCONNE Gilles,
GENOUD Jean-Yves, WALKER Eric and HASE N.
Transport Properties of Bi-2212 Single Crystals
16th Int. Cryogenic Engineering Conference/International Cryogenic Materials Conference,
Part 3, Kitakyushu, Japan , 20th-24th May 1996
Eds. T. Haruyama, T. Mitsui, K. Yamafuji, ICEC 16/ ICMC Elsevier Science

TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, AHN Charles H., FRAUCHIGER L., PRANYIES P., DECROUX Michel, FISCHER Øystein, TRISCONNE Jean-Marc, KARKUT M.G., PASSERINI Reynald et STADELMANN P., RAMM J. et BECK E.
Croissance et propriétés structurales de couches minces épitaxiales de $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ et d'hétéro-structures $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ -oxydes métalliques.

Le Vide **53** (1997) 48

VAN DER BEEK C.J., INDENBOM M.V., BERSETH V., BENOIT W., ERB Andreas and FLÜKIGER René

Disappearance of the force-free configuration at the vortex lattice phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals

Presented at the M²S HTSL Conference in Beijing (Feb. 1997)

Physica C **282-287** (1997) 1953-1954

VARGOZ Emmanuelle, LINK P. JACCARD Didier, LE BIHAN T., HEATHMAN S.
Is $CeCu_2$ a pressure-induced heavy-fermion superconductor ?

Physica B **229** (1997) 225-232

VARGOZ Emmanuelle, LINK P., JACCARD Didier

$CeCu_2$: a new heavy-fermion superconductor near 6 GPa ?

Physica B **230-232** (1997) 182-185

VASUMATHI Dharmavaram, BARBIELLINI B., MANUEL Alfred A., HOFFMANN L., JARLBORG Thomas, MODLER R., GEIBEL C., STEGLICH F. and PETER Martin

Fermi surface of $CeCu_2Si_2$ by 2D angular correlation of positron annihilation radiation

Physical Review B **55**, 17 (1997) 11714-11721

VASUMATHI Dharmavaram, BARBIELLINI B., MANUEL Alfred A., HOFFMANN L., JARLBORG Thomas, MODLER R., GEIBEL C., STEGLICH F. and PETER Martin

Positron Annihilation Study of $CeCu_2Si_2$

Materials Science Forum **255-257** (1997) 485-487

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

Current distribution in multi-filamentary HTS conductors

Presented at the EUCAS'97 conf., 30.6-3.7.1997, Eindhoven, NL

IOP Publishing Ltd (1997) pp. 1263-1266

WILLIAMS E. J., DARIDON A., ARROUY F., PERRET J. JACCARD Y., LOCQUET J.-P., MÄCHLER E., SIEGENTHALER H., MARTINOLI P. and FISCHER Øystein

Transmission electron microscopy investigations of defects in molecular beam epitaxy-grown oxide films

Journal of Alloys and Compounds **251** (1997) 11-14

ZHAI Z., SRIKANTH H., SRIDHAR S., ERB Andreas, WALKER Eric
and FLÜKIGER René

*Possible observation of an internal Josephson effect in the non-linear ab-plane
microwave response of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals*

Proceedings of the M²HTSL Conference in Beijing (1997)

Physica C **282-287** (1997) 1601-1602

Edition

WAEBER W., SHI M. and MANUEL Alfred A., guest editors

SLOPOS-7 - Proceedings of the Seventh International Workshop on Slow-Positron
Beam Techniques for Solids and Surfaces

Applied Surface Science **116** (1997) 1-351

7.2 Publications à paraître

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

AHN Charles H., TYBELL Thomas, ANTOGNAZZA Louis, CHAR K., HAMMOND H.R., BEASLEY M.R., FISCHER Øystein, and TRISCONE Jean-Marc
Nonvolatile reversible writing of electronic nanostructures in epitaxial ferroelectric/metallic oxide heterostructures using a field effect.
 To appear in the Proceedings of the MRS fall meeting, December 1997, Boston (USA)

BELLINGERI Emilio, CELASCO M., EGGENHÖFFNER R., FLÜKIGER René, GNECCO E. and MASOERO A.
 Magnetization and current noise in Hg-1201 and Tl-1223
 Accepted by Journal of Superconductivity

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII Roman E. and FLÜKIGER René
 Textured Tl(1223)/Ag tapes prepared by electrophoretic deposition
 Accepted by Journal of Superconductivity

BONARD J.-M., STOECKLY 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

CATELLANI A., GALLI Giulia, GYGI F.
 First-principles calculations of SiC(001) surface core level shifts
 To be published in Appl. Phys. Lett. (April 1998)

CATELLANI A., GALLI Giulia, GYGI F., PELLACINI F.
 Influence of stress and defects on the SiC(001) surface structure
 To be published in Phys. Rev. B (May 1998)

CHEGGOUR N., DECROUX Michel, FISCHER Øystein, HAMPSHIRE D.P.
Irreversibility line and granularity in Chevrel phases superconducting wires
 Appl. Phys. Letters

DESCLOUX J., FATTEBERT J.-L., GYGI F.
 RQI (Rayleigh Quotient Iteration), an old recipe for solving modern large scale eigenvalue problems
 Computers in Physics to be published in the January/February issue (1998)

DE VITA A., CAR Roberto
 A novel scheme for accurate md simulations of large systems
 To appear in the 1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings (1998)

DUGDALE Stephen B. and JARLBORG Thomas
Thermal disorder versus correlation in Compton profiles from alkali metals.
 Solid State Communications

DUGDALE Stephen B. and JARLBORG Thomas
Thermal disorder versus correlation in Compton profiles from alkali metals.
 Solid State Communications

ERB Andreas, WALKER Eric, GENOUD Jean-Yves and FLÜKIGER René
 Improvements in crystal growth and crystal homogeneity and its impact on physics
 Accepted by J. Phys. Chem. Sol.

FISCHER Øystein, RENNER Christophe and MAGGIO-APRILE Ivan
Scanning Tunneling Spectroscopy on High Temperature Superconductors
 A paraître dans *The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature Superconductors*, J. Bok et G. Deutscher, eds., Plenum Pub. (1998)

FLÜKIGER René, GLADYSHEVSKII Roman E. and BELLINGERI Emilio
 Methods to produce Tl(1223) tapes with improved properties
 Accepted by Journal of Superconductivity

FLÜKIGER René, GRASSO Giovanni, MARTI Frank and 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
 To be published in Proceedings

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

GALLI Giulia, CANNING A., KIM J.
 Assembling small fullerenes: a molecular dynamics study
 To appear in the 1997 Fall Meeting MRS Symposium Proceedings: Covalently bonded disordered thin-film materials, Ed. M.-P. Siegal, J.E. Jaskie, W. Milne and D. McKenzie (1998)

GALLI Giulia, CATELLANI A., GYGI F.
 The effect of preparation condition on the SiC(001) surface structure: a first-principles study
 To appear in the 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)

GLADYSHEVSKII Roman E., BELLINGERI Emilio, DHALLE Marc
and FLÜKIGER René

Effects of fluorine substitution in Tl(1223) tapes

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

To be published in Proceedings

GLADYSHEVSKII Roman E., BELLINGERI Emilio, MARTI Frank
and FLÜKIGER René

Preparation of high-purity Tl(1223) ceramics

Accepted by Journal of Superconductivity

GRASSO Giovanni, HUANG Yibing, MARTI Frank, PASSERINI Reynald,
GRIVEL Jean-Claude and FLÜKIGER René

Development of Ag sheathed Bi(2223) tapes for power applications with improved
homogeneity

Presented at CEC-ICMC 97, July 27-Aug. 1, 1997, Portland, USA

To be published in proceedings

GRINDATTO Denis P., GRIVEL Jean-Claude, GRASSO Giovanni,
NISSEN H.U. and FLÜKIGER René

TEM study of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ phase formation in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ silver
sheathed tapes

Submitted to Physica C

GRIVEL Jean-Claude and FLÜKIGER René

Formation mechanism of the Pb-free $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ phase

Submitted to Supercond. Sci. Techn.

GRIVEL Jean-Claude, GRINDATTO Denis P., GRASSO Giovanni
and FLÜKIGER René

Studies of the formation mechanism of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ phase

Presented at the SMART Conference, 25-27 June 1997, Liège, Belgium

To be published in proceedings

HUANG Yibing and FLÜKIGER René

Reducing ac losses of Bi(2223) multifilamentary tapes by oxide barriers

Accepted by Physica C

HUANG Yibing, GRASSO Giovanni, 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

To be published in Proceedings

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

Transport properties of heavy fermion compounds

Proc. Joint Conf. :AIRAPT-16 & HCPJ-38 (Kyoto 1997). To be published in The

Review of High Pressure Science and Technology

JIMENEZ S., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto, CHERGUI M.
 Dynamics of Structural Relaxation upon Rydberg Excitation of an Impurity in an Ar
 Crystal
 Submitted to Journal of Chemical Physics (1997)

JOHNSTON M.D., VOLKOZUB A., CAPLIN A.D., ECKELMANN H., GOLDACKER
 W., GRASSO Giovanni and FLÜKIGER René
 Current distributions in multi-filamentary HTS conductors
 Presented at SPA'97, 6-8 March 1997, Xi'an, China
 To be published in proceedings

JUNOD Alain, ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, ERB Andreas and WALKER Eric
*Specific Heat Experiments in High Magnetic Fields : D-wave Symmetry, Fluctuations,
 Vortex Melting.*
 To be published in : The Gap Symmetry and Fluctuations in High Temperature
 Superconductors, eds. J. Bok and G. Deutscher, Plenum Press, N.Y. 1998

LEMEE N., GUILLOUX-VIRY M., PERRIN Antonio, 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 currents approaching the depairing limit at a twin boundary in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
 Accepted by Nature

MARTI Frank, GRASSO Giovanni, GRIVEL Jean-Claude and FLÜKIGER René
 Effects of the reaction time on various properties of $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ tapes
 Accepted by Supercond. Sci. & Technol.

MASSOBRIO C., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto
 Microscopic Structure of Liquid GeSe₂: The Problem of Concentration Fluctuations on
 Intermediate Range Distances
 Submitted to Physical Review Letters (1998)

MAURI Francesco, PFROMMER B.G., LOUIE S.G.
 Imaging surface electronic states with NMR
 Submitted to Nature for publication (1998)

MUSOLINO Vincent, SELLONI A., CAR Roberto
 First principles study of adsorbed Cun (n=1-4) microclusters on MgO(100): structural
 and electronic properties
 Submitted to Journal of Chemical Physics

ODA T., PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto
 A Fully Unconstrained Approach for Noncollinear Magnetism: Application to Small Fe
 Clusters
 Submitted for publication (1998)

PALMA A., PASQUARELLO Alfredo, CICCOTTI G., CAR Roberto
 Cu⁺⁺ and Li⁺ interaction with polyethylene oxide by ab initio molecular dynamics
 Submitted to Journal of Chemical Physics (1997)

PASQUARELLO Alfredo, CAR Roberto
 Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica
 Submitted for publication

PASQUARELLO Alfredo, SARNTHEIN J., CAR Roberto
 Dynamic structure factor of vitreous silica from first principles: Comparison to neutron
 inelastic scattering experiments
 Accepted for publication in Physical Review B (1998)

QUATTROPANI L., MAGGIO-APRILE Ivan, NIEDERMANN P. and
 FISCHER Øystein
Ballistic electron emission microscopy studies on Au/SuO₂/n-Si(100) and Ir/SiO₂/n-Si(100) structures with very thin oxides
 A paraître dans le Phys. Rev. B Mars 1998

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves, KADOWAKI K. and
 FISCHER Øystein
*Pseudogap precursor of the superconducting gap in under- and overdoped
 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+d}*
 Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 149

RENNER Christophe, MAGGIO-APRILE Ivan and FISCHER Øystein
*Vortex lattice imaging and spectroscopic studies of flux lines by scanning tunneling
 microscopy*
 In: Superconductors in a magnetic field, C. Sa de Melo (Ed.), World Scientific (1998)

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+d}
 soumis à Phys. Rev. Lett.

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*
 Proceedings of the 97' Spectroscopies in Novel Superconductors conference, Boston,
 14-18 septembre, to appear in the Journal of Physics and Chemistry of Solids

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*
 To be published in Physica C

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 $YBa_2Cu_3O_x$
 To be published in Phys. Rev. Lett.

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas
Calculated transport and magnetic properties of some perovskite metallic oxides.
 Volume 494 of the MRS Symposium Proceedings Series.

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas
Temperature dependent effects on the electronic structure, resistivity and electron-phonon coupling of $HgBa_2CuO_4$
 J. Phys. Chem. Sol.

SCHULZ G.W., WEBER H.W., GLADYSHEVSKII Roman E. and FLÜKIGER René
 Angular dependence of critical currents in silver-sheathed TI-1223 tapes
 Accepted by Journal of Superconductivity

SEEBER Bernd, ERBÜKE Levent, FLÜKIGER René and HORVATH I.L.
 RRR-measurements of high purity aluminium under static and dynamic mechanical stress
 Presented at MT-15 Int. Conf. on Magnet Technology, Beijing, China, Oct. 97
 To be published in Proceedings

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
 Accepted by Phys. Rev. B

VARGOZ Emmanuelle, JACCARD Didier
Superconducting and normal properties of $CeCu_2Ge_2$
 Proceedings of the International Conference on Magnetism, CAIRNS
 (27 July-1 August 1997)
 Physica B

VARGOZ Emmanuelle, JACCARD Didier, GENOUD Jean-Yves, BRISON J.P., FLOUQUET J.
Upper critical field of $CeCu_2Si_2$ at very high pressure.
 Solid State Communications

TRAVE Andrea, BUDA F., SELLONI A.
 CdS microclusters in sodalite frameworks of different composition: a Density Functional Study
 Submitted fo Journal of Physical Chemistry

TYBELL Thomas, AHN Charles H. and TRISCONNE 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.
 To appear in APL

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 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Accepted by J. Phys. Cond. Matt.

YOON Young-Gui, PFROMMER B.G., MAURI Francesco

NMR chemical shifts in hard carbon nitride compounds

To appear in Physical Review Letters (1998)

7.3 Thèses de doctorat

ALAMI-YADRI Khalid

Propriétés de transport sous pression de quelques composés fermions lourds à base d'ytterbium

Décembre 1997

GILGIEN Lise

Modeling positron-electron correlations in condensed matter systems

Juin 1997

GRASSO Giovanni

Preparation and superconducting properties of silver-sheathed $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{O}_{10}$ tapes

Novembre 1997

KOLLER Edmond

Croissance et Supraconductivité de Couches Minces et de Super-réseaux de Composés dits à « Couches Infinies » et Dérivés Oxycarbonés

Mars 1997

PEREZ-PINAYA Roberto

Propriétés supraconductrices aux hyperfréquences de couches très minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de bicouches $(\text{Y}_{0.45}\text{Pr}_{0.55})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Décembre 1997

PERIN Antonio

Propriétés de transport et microstructure du composé supraconducteur $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ texturé par laminage à haute température

Mars 1997

7.4 Travaux de diplôme

STIRBET Anna Diana

Réalisation de couches minces de Niobium : Etude de la dynamique de vortex dans ce supraconducteur type II conventionnel

Novembre 1997

7.5 Travaux de licence

SCHINDL Michael

Etude comparative entre $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.3}$, $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.2}$ et $\text{Bi}_2\text{Sn}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.4}$: structures cristallines et propriétés supraconductrices
Juin 1997

ZIMINE Ivan

Etude des effets de dopage par fluor sur Bi(2212), poudres et cristaux
Octobre 1997