

# **RAPPORT SCIENTIFIQUE**

**1999**

**DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE  
DE LA MATIÈRE CONDENSÉE**

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

# 1 Groupes des professeurs B. Giovannini et R. Car

## Théorie et calculs numériques

*Prof. B. Giovannini, Prof. R. Car (jusqu'au 30.04.99), Dr T. Jarlborg, Dr G. Santi (jusqu'au 28.02.99), Dr C. Berthod (depuis le 1.9.99), F. Tran (depuis le 10.09.99)*

### 1.1 Groupe calcul de bandes

*Prof. R. Car, Dr T. Jarlborg, Dr G. Santi, F. Tran*

#### 1.1.1 Dopage du FeSi

Les études du désordre thermique et du dopage dans le semiconducteur FeSi ont été approfondies par une analyse plus systématique de l'effet du dopage sur le gap. Le but est d'utiliser la dégradation de la conductivité thermique par des dopants lourds (Ir, Os, Ge) tout en maintenant le gap et le pouvoir thermoélectrique, afin de trouver des conditions optimales pour l'effet Peltier. Les calculs montrent que le gap résiste à un faible dopage; cependant, à un dopage plus important (remplacement de plus de 5 % de Fe et de Si) il y a une différence entre des dopants isoélectroniques et non-isoélectroniques. Par exemple, le gap du  $\text{Fe}_{28}\text{Os}_4\text{Si}_{28}\text{Ge}_4$  (isoélectronique) est presque identique au gap du FeSi pur, tandis que le gap est fermé dans  $\text{Fe}_{28}\text{Ir}_4\text{Si}_{28}\text{Al}_4$  (non isoélectronique). La substitution du Fe par du Mn est également néfaste pour le gap. On peut comprendre ce comportement en considérant les effets locaux : autour d'une impureté chargée, il y a une tendance à déplacer les bandes vers  $E_F$  et l'ensemble des impuretés de charges opposées a donc pour effet de fermer le gap.

#### 1.1.2 Magnétisme au-dessous de la limite de Stoner

Dans le Ce, comme dans d'autres composés, la densité d'état n'est pas constante près de  $E_F$ , ce qui mène à des transferts de charge en fonction de la température ou d'un champ magnétique. Le transfert peut être intra-atomique, d'une bande d vers la bande f, ou dans un composé il est plutôt inter atomique.

Ce mécanisme, s'il est assez fort, a pour effet de favoriser une transformation ferromagnétique, à cause de l'énergie coulombienne qui s'ajoute à l'énergie d'échange. Les calculs sur des supercellules de  $\text{SrB}_6$  faiblement dopées par du La montrent qu'un état ferromagnétique devient effectivement stable par ce mécanisme. Par contre, à fort dopage, la bande de La s'hybridise avec la bande de Sr – une situation qui n'est pas favorable au mécanisme de transfert de charge. C'est seulement à faible dopage que la bande de La forme une bande d'impuretés localisées et que le calcul "spin-polarisé" donne un état ferromagnétique. Ces études fournissent une explication aux récentes expériences qui ont révélé du magnétisme dans les hexaborides dopés.

### 1.1.3 *Etudes des systèmes supraconducteurs*

Les études sur les oxydes à haute  $T_c$  ont été poursuivies, principalement avec  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$  comme système test. La déformation de la surface de Fermi par certaines distorsions atomiques devient importante pour une amplitude de distorsion correspondant à peu près aux amplitudes thermiques réalistes, avec apparition de nouvelles bandes près de  $E_F$ . Cela va entraîner une augmentation importante du couplage électron-phonon. Ce mécanisme est assez complexe car la corrélation entre le déplacement des atomes légers et lourds devient cruciale. L'anisotropie du couplage a été calculée pour certains déplacements simples. Dans tous les cas, le résultat favorise un gap supraconducteur de symétrie "d", mais cette tendance varie selon le mode de déplacement. L'ensemble des résultats conduit à une image qualitative d'un couplage fort, qui varie dans le temps et l'espace et qui pourrait être à l'origine de la supraconductivité et des fluctuations de supraconductivité, mais le problème est encore trop complexe pour permettre un résultat quantitatif.

Des oxydes tels que  $\text{SrTiO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  non-dopés sont semiconducteurs, mais ils sont assez faciles à doper et deviennent métalliques en gardant la structure "perovskite" intacte. Expérimentalement, on sait qu'un faible dopage électronique rend ces matériaux supraconducteurs avec une faible  $T_c$ .

Les calculs ont été faits pour des supercellules, en utilisant l'approximation du "cristal virtuel" afin de s'approcher des très faibles dopages. Le couplage électron-phonon a été calculé pour des déplacements simples d'un type d'atome à la fois, pour étudier l'évolution selon le dopage. Le résultat indique que le couplage est fortement renforcé là où le dopage est plus faible. L'explication de ce phénomène est que l'écrantage à longue distance n'est pas actif à faible dopage car le matériau est presque un isolant. La perturbation du potentiel induite par un déplacement atomique peut se propager assez loin, tandis qu'à plus fort dopage, dans un bon métal, les électrons mobiles écrantent la perturbation sur une courte distance. Le résultat est inhabituel dans le sens que le couplage est grand là où la valeur de la densité d'états est petite et vice-versa. Les valeurs du couplage sont plus grandes pour  $\text{WO}_3$  que pour  $\text{SrTiO}_3$ , ce qui peut être causé par leur différence dans l'occupation du site de Sr. Par contre, la grande augmentation du couplage est absente dans le système  $\text{WO}_3$  dopé par des trous. L'origine de cette différence entre dopage par électrons ou par trous se trouve dans la différence de la densité des états électroniques de l'oxygène, qui est plus grande au-dessous du gap qu'au-dessus.

### 1.1.4 *Etudes du potentiel d'échange et de corrélation*

Le trou d'échange autour d'un électron de même spin que la densité électronique avoisinante peut être calculé à partir de l'équation de Schrödinger en tenant compte du principe de Pauli. Ce sont les solutions "p" qui ont la propriété d'exclure deux électrons de même spin à l'origine. Cette méthode est combinée avec la méthode correspondante pour le problème de corrélation, afin de calculer le potentiel d'échange et de corrélation intervenant dans la méthode de la fonctionnelle de densité. Pour une densité électronique constante, on obtient ainsi un potentiel qui est légèrement plus grand que le résultat habituel de l'approximation de la densité locale (LDA). Il est assez facile de

généraliser cette approche pour étudier la forme des trous pour une densité non-constante en incluant le potentiel extérieur par une série de perturbations. Le travail de diplôme de M. F. Tran consiste à faire une première étude dans cette direction pour obtenir un potentiel de style fonctionnelle de densité qui tienne compte de la situation réelle dans un solide.

### 1.1.5 *Etudes de Fermiologie par calculs de densité de quantité de mouvement*

Les méthodes pour calculer la densité de quantité de mouvement, en vue d'une comparaison avec les expériences de Compton ou d'annihilation de positrons, ont été appliquées à plusieurs systèmes. En particulier, en collaboration avec Dr S. Dugdale à Bristol, on a étudié un système de "magnétorésistance colossale" intéressant pour ses propriétés inhabituelles, le  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ . Les bandes calculées pour ce matériau sont en très bon accord avec l'expérience d'annihilation de positrons. Nous avons également fait une étude similaire sur un autre système qui a été récemment le sujet de plusieurs investigations à cause de la coexistence entre la supraconductivité et le magnétisme, le  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . L'étude a permis de conclure qu'une propriété de "nesting" de la surface de Fermi, trouvée par l'expérience et confirmée par le calcul, définit une longueur d'onde du même ordre que celle de la structure magnétique dans cette classe de matériaux.

## 1.2 **Groupe théorie des systèmes fortement corrélés**

*Prof. B. Giovannini, Dr C. Berthod*

### **Buts de la recherche**

Les supraconducteurs à haute température critique (HTS) sous-dopés développent un pseudo-gap, c'est-à-dire une réduction nette de la densité d'états près de la surface de Fermi. Ce pseudo-gap a suscité de nombreuses interprétations théoriques plus ou moins quantitatives (paires préformées, condensation de spinons dans le modèle t-J, fluctuations de spins dans le modèle de fermions antiferromagnétiques, fluctuations supraconductrices, état non condensé du modèle SO(5), fluctuations de phase d'un paramètre d'ordre local etc), mais aucune ne donne d'explication quantitative satisfaisante au stade actuel. D'autre part, les spectres tunnel (STS) mesurés à l'intérieur des vortex dans l'état mixte des HTS ne s'expliquent pas par les théories habituelles construites à partir des équations de Bogoliubov-de Gennes. En particulier, les spectres du YBaCuO ne montrent pas de "zero bias peak" et les spectres du BSCCO (à  $T < T_c$ ) ne révèlent pas d'états localisés et ressemblent fortement aux spectres mesurés dans le régime de pseudogap ( $T > T_c$ ). Les spectres dans les vortex, qui doivent refléter les propriétés de l'état normal dans le voisinage de  $T_c$ , peuvent ainsi devenir un test particulièrement sensible des théories du pseudo-gap.

Le premier but de la recherche est de développer une théorie quantitative pour une interprétation particulière de ces phénomènes (interprétation liée à des fluctuations de phase entre gouttes de supraconductivité locale), qui puisse être appliquée à la fois dans les systèmes homogènes et les vortex.

Par ailleurs, des mesures STM à très haute résolution [1] ont révélé la structure très irrégulière des coeurs de vortex dans le BSCCO, faisant apparaître des coeurs distribués en plusieurs centres secondaires, parmi lesquels un seul quantum de flux est distribué.

Une hypothèse pour ce genre de propriétés pourrait être la présence de potentiels locaux suffisamment forts pour déformer la structure des vortex.

Notre second but de recherche est d'étudier numériquement la structure électronique des coeurs de vortex sous l'effet d'un potentiel, en particulier la densité d'états locale et le paramètre d'ordre ainsi que les propriétés physiques d'une paire de vortex en interaction.

## **Travaux effectués en 1999**

Notre travail a permis de développer, à partir des théories de "mode-coupling" dues à Kadanoff et Martin, et déjà utilisées pour développer une expression de Ginzburg-Landau dans les réseaux Josephson [2], une théorie quantitative rigoureuse des effets de fluctuations de phase sur la densité d'états, à la fois dans un système homogène et dans les coeurs de vortex - ceci évidemment dans une interprétation particulière de ce phénomène (fluctuations de phase entre gouttes de supraconductivité locale).

Nous sommes en train de faire les calculs numériques détaillés correspondant à la théorie et de les comparer aux résultats expérimentaux (ARPES et STS). Les premiers résultats sont prometteurs.

D'autre part, un programme de simulation numérique sur réseau est en phase de développement. Il permettra d'étudier divers systèmes supraconducteurs, en particulier les coeurs de vortex. Ce programme calcule la solution des équations de Gork'ov sur un réseau bidimensionnel. L'Hamiltonien considéré est du type Hubbard non-local, ce qui permet de simuler des supraconducteurs dont le paramètre d'ordre a une symétrie quelconque (en particulier s et d). La méthode utilisée [3] permet de traiter efficacement de très grands systèmes.

Les premiers calculs, non self-consistants, ont servi à tester la méthode et le programme sur des réseaux comprenant jusqu'à 500x500 sites. Ainsi, nous avons pu reproduire les propriétés des systèmes homogènes en champ nul, tant dans l'état normal que dans l'état supraconducteur pour diverses symétries et divers dopages .

Le calcul de la structure électronique d'un coeur de vortex requiert de résoudre les équations de manière self-consistante. Le programme est actuellement étendu et testé dans ce sens. Les premières applications ont porté sur l'équation du gap et la température critique de systèmes homogènes.

[1] Ø. Fischer, Rapport Scientifique du DPMC (1998)

[2] L. Weiss and B. Giovannini, *Helvetica Physica Acta* 55, 468 (1982)

[3] G. Litak et al., *Physica C* 251, 263 (1995)

## 2 Groupe du Professeur Ø. Fischer

*Prof. Ø. Fischer, Dr A.A. Manuel, Dr L. Antognazza, Dr M. Decroux, Dr B. Grévin, Dr E. Koller, Dr I. Maggio-Aprile, Dr Ch. Renner (jusqu'au 31/01/1999), Dr S. Tanaka (dès le 15/09/1999), B.W. Hoogenboom, O. Kuffer, M. Kugler, P. Reinert, S. Reymond, A. Takagi, A. Bentzen, C. Dubois, N. Musolino (jusqu'au 31.08.99), P.-E. Bisson, J.-G. Bosch et A. Stettler*

### 2.1 Surfaces

*Dr B. Grévin, Dr I. Maggio-Aprile, Dr Ch. Renner (jusqu'au 31/01/1999), Dr. S. Tanaka (dès le 15/09/1999), Dr A.A. Manuel, B.W. Hoogenboom, O. Kuffer, M. Kugler, A. Takagi, A. Bentzen, C. Dubois*

#### 2.1.1 Microscopie à effet tunnel à basse température.

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

###### **a) Forme et mouvement des vortex**

L'étude par spectroscopie tunnel de la forme détaillée des cœurs de vortex dans BSCCO a débuté dans le but d'y observer un reflet de la symétrie de la fonction de gap. Ainsi une symétrie  $d_x^2 - y^2$  du gap (telle que généralement acceptée pour les supraconducteurs à haute température critique) devait apparaître comme une symétrie d'ordre quatre dans la forme des cœurs de vortex. Bien qu'une telle symétrie ait été observée pour certains cœurs de vortex, la plupart d'entre eux montrent une forme extrêmement irrégulière. Des mesures à très haute résolution spatiale ont montré que ce qui apparaissait comme des cœurs irréguliers étaient en fait des structures formées de plusieurs éléments extrêmement ténus. Ainsi, il s'avère que la taille des cœurs de vortex dans BSCCO est de l'ordre des distances interatomiques, et que l'observation de leur structure fine est très difficile à réaliser. Ces éléments, bien que très proches l'un de l'autre, sont la plupart du temps clairement séparés par des régions supraconductrices.

Avec des mesures dépendantes du temps, nous avons également étudié le mouvement des cœurs de vortex. Le mouvement global des lignes de flux est très faible plusieurs jours après l'enclenchement du champ magnétique, ce qui nous a permis d'en faire des images par spectroscopie tunnel à balayage. A nouveau, on observe généralement des cœurs de vortex qui sont formés de deux ou plusieurs éléments. Le fait marquant de nos mesures est que ces petits éléments n'apparaissent pas toujours avec la même intensité au cours des balayages successifs de la pointe, ou bien apparaissent divisés entre deux ou plusieurs positions. Typiquement, un cœur de vortex se retrouvant initialement en une position 1, et finalement en position 2, se trouve occuper les deux positions simultanément dans une image intermédiaire.

Les résultats décrits ci-dessus sont tous interprétés dans le cadre de mouvements des cœurs de vortex : les cœurs de vortex, tels qu'observés avec le STM, se montrent comme dans un état moyen entre plusieurs positions ou sites d'ancrage. L'influence forte de l'ancrage des vortex sur leur apparente structure interne n'est pas tout à fait inattendue : à cause du même ancrage les lignes de flux ne se rangent pas dans une distribution régulière. Les mouvements des cœurs de vortex entre des sites d'ancrage peuvent résulter de sauts induits par fluctuations thermiques, ou bien par effet tunnel quantique. Les conditions expérimentales - basse température, long délai après enclenchement du champ magnétique - , ainsi que l'absence de variations structurelles de ces phénomènes entre 4,2 et 2,5 K constituent de fortes indications que l'effet observé est d'origine quantique. Les vortex se trouveraient dans une superposition d'états quantiques, apparaissant ainsi divisés entre plusieurs positions dans les images spectroscopiques. Afin de réduire les excitations thermiques en vue d'obtenir une réponse plus précise sur ces phénomènes quantiques, il est important de répéter ces mesures à plus basse température. Le récent développement d'un STM pouvant atteindre 275 mK sous ultra-haut vide et sous champ magnétique rendra cette expérience cruciale possible.

### **b) Spectroscopie des cœurs de vortex**

- *La longueur de cohérence  $\xi$  :*

L'étude de la forme des cœurs de vortex a permis de mettre clairement en évidence la taille extrêmement faible de la longueur de cohérence  $\xi$ . Cette grandeur joue un rôle fondamental dans l'élaboration de modèles théoriques ainsi que dans leurs prédictions expérimentales. Alors que des expériences macroscopiques comme les mesures de champ critique supérieur  $H_{c2}$  donnent des longueurs de cohérences de 10-20Å, nous avons exploité la haute résolution du STM pour effectuer des mesures microscopiques de  $\xi$  en étudiant l'évolution des spectres le long d'une trace traversant le cœur du vortex. Plusieurs signes caractérisant la présence du vortex sont à relever : le pic de cohérence négatif disparaît, le pic positif est légèrement réduit et se décale vers des énergies plus élevées et la conductance au niveau de Fermi montre une faible augmentation. L'analyse de la distance nécessaire pour retrouver les pics de cohérence de l'état supraconducteur, ainsi que l'évolution spatiale de la conductance au niveau de Fermi, mènent tous deux à une longueur de cohérence  $\xi \approx 5\text{Å}$ . Ce résultat explique la forte influence d'inhomogénéités sur les propriétés intrinsèques du BSCCO comme énoncé plus haut, mais pose surtout une question fondamentale sur le mécanisme de la supraconductivité. En effet, l'extension des paires de Cooper devient de l'ordre des distances interatomiques, acquérant ainsi un net caractère bosonique. Ceci est en fort contraste avec l'image traditionnelle du modèle de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS), se basant sur des paires très étendues.

- *Etats localisés dans les cœurs de vortex*

La symétrie  $d$  du paramètre d'ordre, telle qu'elle est aujourd'hui unanimement acceptée pour les supraconducteurs à haute température critique, porte entre autres, des prédictions précises sur la présence d'états localisés à l'intérieur des cœurs de vortex. Contrairement au cas d'YBCO, les cœurs de vortex dans BSCCO ne contiennent pas

une signature évidente d'états localisés à basse énergie. Cette surprenante observation nous a amené à étudier avec plus de détail les excitations à faibles énergies autour du niveau de Fermi. Cette étude a montré dans certains cœurs de vortex, de faibles structures à des énergies inférieures à celle correspondant aux pics de cohérence de l'état supraconducteur. L'analyse de ces structures indique que leur nature est bien différente des états localisés observés dans YBCO. Il n'est pas encore clair si elles sont caractéristiques des cœurs de vortex, ou si elles résultent de structures qui semblent également présentes dans l'état supraconducteur, mais qui sont si faibles qu'il est pour le moment difficile de les mesurer avec suffisamment de précision.

- *La densité d'état au niveau de Fermi en fonction du champ magnétique*

L'étude du comportement de la densité d'états  $N(0)$  au niveau de Fermi en fonction du champ magnétique  $H$  est devenue populaire avec la prédiction théorique permettant de distinguer la symétrie du paramètre d'ordre : un comportement linéaire  $N(0) \propto H$  serait caractéristique d'une symétrie  $s$ , alors que  $N(0) \propto \sqrt{H}$  révélerait une symétrie  $d$ . La chaleur spécifique électronique  $\gamma$  étant proportionnelle à  $N(0)$ , une comparaison entre nos mesures et celles de chaleur spécifique est donc possible. Les mesures de  $\gamma$  en fonction du champ montrent dans le cas d'YBCO et de BSCCO un comportement relativement similaire et plus proche des prédictions  $d$ , bien que des déviations existent. Pour un champ de 6 Tesla,  $\gamma$  a une augmentation relative  $\Delta\gamma/\gamma_n = [\gamma(6T) - \gamma(0)]/\gamma_n \approx 40\%$ . Cela représente la contribution totale des excitations électroniques découlant de l'application du champ magnétique. Les mesures directes de  $N(0)$  par STM dans des régions éloignées des cœurs de vortex ne montrent aucune augmentation jusqu'au champ de 6T que nous avons appliqué. L'évolution de la conductance  $N(0,r)$  au niveau de Fermi au travers d'un vortex a dévoilé que les cœurs se limitent approximativement à un disque de rayon  $100\text{\AA}$ . Autour de ce périmètre,  $N(0)$  est identique à la valeur en champ nul. La distance moyenne entre vortex à 6T étant d'environ  $200\text{\AA}$ , les cœurs ne se chevauchent pas en deçà de 6T, ce qui expliquerait pourquoi le STM ne mesure aucune augmentation de  $N(0)$  à l'extérieur des cœurs. Puisque nous connaissons l'augmentation de  $N(0)$  dans un cœur isolé, il est ainsi possible d'estimer la contribution exclusive des cœurs de vortex à la chaleur spécifique électronique  $\gamma$ . Les mesures STM donnent une contribution émanant des cœurs de vortex de  $\Delta\gamma/\gamma_n \approx 4\%$ , soit un facteur 10 inférieur aux mesures de chaleur spécifique. Cette différence est très surprenante et pose des questions fondamentales : d'où proviennent les excitations électroniques mesurées par chaleur spécifique ? Pourquoi le STM ne les mesure-t-il pas ? Une partie de la réponse se trouve probablement dans le fait qu'en utilisant une pointe métallique normale (Au, W, Ir) le STM sonde uniquement les quasiparticules et non les excitations de paires de Cooper. L'extrêmement petite longueur de cohérence ainsi que la forte constante de couplage  $2\Delta/kT_c \approx 10-12$  sont de forts indices que de telles excitations pourraient être présentes. Des mesures STM utilisant des pointes supraconductrices devraient permettre d'éclaircir cette question.

### 2.1.2 *Dépendance en température des spectres tunnel*

Les études de spectroscopie tunnel réalisées dans le groupe ces dernières années ont révélé que les supraconducteurs à haute température critique présentent des caractéristiques tout à fait particulières. En ce qui concerne les spectres tunnel, qui sont un reflet de la densité d'états d'excitations des quasiparticules, un des effets remarquables observé sur le composé BSCCO est la présence d'un gap au niveau de Fermi, dans l'état normal, et ceci aussi bien pour des échantillons sous-dopés que surdopés. Ce gap (pseudogap) semble intimement relié à celui observé au-dessous de  $T_c$ , dans l'état supraconducteur, mais son origine microscopique reste toujours incomprise.

Le pseudogap ayant été observé par STM uniquement dans le composé BSCCO, nous avons entrepris l'étude de la dépendance en température des spectres tunnel sur d'autres composés, afin d'établir des corrélations plus précises entre l'apparition du pseudogap et les autres propriétés supraconductrices (i.e.  $\Delta$ ,  $T_c$ ,  $\xi$ ). Le STM ultra-basses températures récemment entré en fonction, donne la possibilité de contrôler la température sous UHV dans une gamme s'étendant de 275mK à 300K et se prête ainsi idéalement pour ce type d'études.

#### a) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$

Le  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (BSCO) est un composé de la même famille que le BSCCO avec une structure cristalline plus simple, ne comportant qu'un seul plan  $\text{CuO}_2$  par cellule unité. Une différence importante est que le BSCO a une température critique  $T_c = 10\text{K}$ , ce qui est un ordre de grandeur inférieur au BSCCO. Ainsi ce composé est un candidat idéal pour l'étude des propriétés de l'état normal à basses températures. La dépendance en température des spectres a montré deux observations importantes : (a) le gap supraconducteur a une valeur de  $\Delta_p = 12 \pm 3\text{meV}$ , ce qui pour un  $T_c = 10\text{K}$  donne une constante de couplage  $2\Delta/kT_c = 28 \pm 7$  extrêmement forte, soit 6 à 10 fois supérieure au couplage faible BCS. Dans le scénario où le pseudogap serait la signature de paires préformées qui ne sont pas dans un état cohérent dû à des fluctuations thermiques, on s'attendrait, sur la base de ces observations, à l'existence d'un pseudogap jusqu'à  $T^* = 60\text{-}100\text{K}$ . (b) Les pics de cohérence disparaissent à  $T_c$ , et un pseudogap persiste jusqu'à  $T^* \approx 62\text{K}$ , ce qui est parfaitement consistant avec l'observation en (a) et avec les mesures effectuées sur BSCCO. Dans les deux composés, le pseudogap est du même ordre de grandeur que le gap en-dessous de  $T_c$ . Ceci est un argument très fort en faveur des modèles théoriques considérant l'origine du pseudogap comme étant directement liée à l'origine de la supraconductivité.

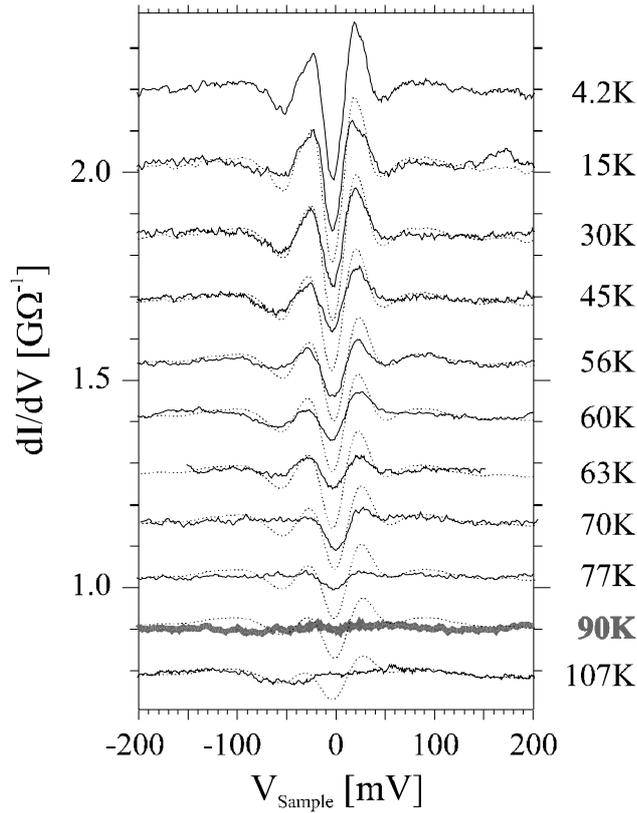
## b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dans le cas du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , des études de résonance magnétique nucléaire ont clairement démontré l'existence d'un tel pseudogap, mais uniquement sur des échantillons sous-dopés. Les études par spectroscopie tunnel ou photoémission (ARPES) étant rendues particulièrement délicates par la difficulté d'obtenir des surfaces cristallines de haute qualité, très peu de données ont été publiées sur ce composé.

Les monocristaux YBCO utilisés dans cette étude sont ceux réalisés à Genève dans des creusets  $\text{BaZrO}_3$ , dopés de façon optimale. La haute homogénéité massive des cristaux est attestée par une largeur de transition de susceptibilité magnétique de l'ordre de 0.2K. Toutefois, de manière à éviter des interprétations erronées des données dues à d'éventuelles inhomogénéités superficielles, un soin tout particulier a été porté dans les tests systématiques de la reproductibilité des mesures en différents points de la surface. Ceci s'avère très important dans la présente étude puisque les dérives thermiques font que les positions relatives de la pointe et de l'échantillon varient avec la température.

Les spectres de conductance tunnel  $dI/dV(V)$  ont été mesurés à différentes températures entre 4.2K et 100K. A 4.2K, les spectres présentent les caractéristiques déjà reportées dans les études précédentes, à savoir des pics de conductance multiples (le plus important étant situé à une énergie  $\Delta_p=20\text{meV}$ ) et un fond en V caractéristique de l'état normal. On observe également une dépression de conductance (« dip ») située à une énergie d'environ  $\pm 50\text{meV}$ , soit quelque peu plus élevée que  $2\Delta_p$ . Il est à noter qu'un dip similaire est systématiquement observé dans le BSCCO, mais généralement à énergie négative seulement, et clairement relié à l'état supraconducteur.

L'évolution des spectres en fonction de la température est présentée en figure 1. (les spectres ont été normalisés par une fonction polynomiale interpolant le fond de conductance, excluant la région de basses énergies). Parallèlement à l'augmentation de la température, l'intensité des pics de conductance décroît, et du fait de l'élargissement thermique des pics, les différentes sous-composantes des spectres disparaissent. A  $T=90\text{K}$  et au-dessus, tous les pics ont complètement disparu, et aucune signature de pseudogap n'est identifiable, en accord avec les observations NMR. Il est à relever qu'en dépit d'une température critique identique, le BSCCO de dopage optimal montre un clair pseudogap au dessus de 92K.



*Figure 1.* Dépendance en température des spectres tunnel pour un cristal YBCO de dopage optimal ( $T_c=92\text{K}$ ). En pointillés, le spectre expérimental à  $T=4.2\text{K}$  a été pris comme référence 0K, et élargi thermiquement à l'aide de la fonction de Fermi.

De manière à identifier une possible dépendance en température de  $\Delta_p$ , nous utilisons le spectre à  $T=4.2\text{K}$  comme spectre de référence 0K, et lui appliquons un élargissement thermique à l'aide de la fonction de Fermi aux différentes températures. Ces spectres sont indiqués en pointillés sur la figure 1. Jusqu'à  $T_c$ , les spectres expérimentaux coïncident parfaitement avec les spectres élargis thermiquement si l'on maintient constante la valeur du gap. Ainsi, de manière similaire à BSCCO, il apparaît que pour YBCO,  $\Delta_p$  ne varie pas avec la température. Une autre caractéristique frappante est la disparition du dip de  $\pm 50\text{meV}$  lorsque  $T$  s'approche de  $T_c$ . Puisque cet effet ne peut pas être attribué à l'élargissement thermique (les spectres élargis thermiquement présentent un dip clairement visible également à  $T_c$ ), nous concluons que de manière similaire au BSCCO, le dip de YBCO est directement relié à l'état supraconducteur.

Une analyse plus fine de nos données indique que les pics de conductance décroissent uniformément avec la température jusqu'à 50-60K, puis beaucoup plus brutalement dès que  $T$  atteint 60-63K. la réduction du pic à énergie négative est plus marquée. Aux mêmes températures, le dip subit également une forte réduction pour disparaître complètement à environ 70K. Ce comportement est analogue à celui observé sur BSCCO, ici toutefois à une température inférieure au  $T_c$ . Ceci pourrait être l'indication qu'à la surface, la cohérence de phase disparaît à 70K environ, et que les spectres mesurés au-dessus reflètent un état de pseudogap. Cette hypothèse reste à vérifier. Si

elle se confirme, elle pourrait être attribuée à l'effet de la surface qui, brisant la continuité du cristal massif, conduit à une plus grande anisotropie et, par-là, à une augmentation des fluctuations du paramètre d'ordre.

### 2.1.3 **Nouvel équipement**

Notre système de microscopie à effet tunnel (STM) basé sur un cryostat à  $^4\text{He}$  liquide et refroidi sous gaz d'échange a été complété par un sas pour permettre l'insertion d'échantillons et de pointes sans ouverture de la chambre principale, conservant ainsi l'ultra-haut vide (UHV) en permanence. Cette modification a entraîné le développement d'une nouvelle plate-forme de manipulation rendant possible le changement de pointe et d'échantillons *in situ*. Ce nouveau dispositif non seulement améliore la flexibilité du système et maintient l'UHV permettant des conditions propices au clivage d'échantillons, mais surtout réduit le temps nécessaire d'échange de pointe et d'échantillon, opérations préalables à toute nouvelle mesure.

L'expérience acquise lors du développement du STM refroidi à  $^3\text{He}$  sous UHV permettant de travailler dans une gamme de 275mK à 300K sous des champs de 14 Tesla, ainsi que l'effervescence croissante d'études détaillées de matériaux complexes, nous a amené à envisager la construction d'un système semblable. Ce nouvel STM sera couplé à un cryostat  $^4\text{He}$  pompé pour atteindre des températures proches de 1 K, sous conditions UHV, avec un aimant de 6T.

L'expérience du groupe a montré qu'une limitation importante sur la résolution du courant tunnel provenait de l'électronique de contrôle. Ainsi, un effort important est entrepris pour améliorer le rapport signal/bruit de la mesure du courant tunnel en développant une nouvelle génération d'électronique de contrôle.

### **Microscopie à effet tunnel à température ambiante**

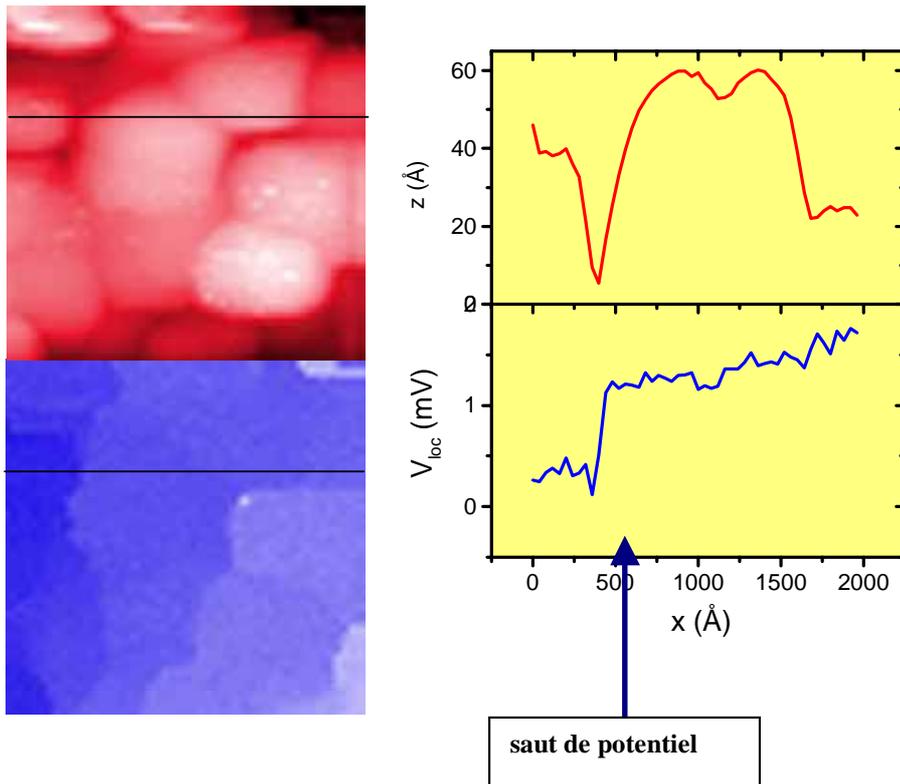
#### **a) Potentiométrie à effet tunnel**

La potentiométrie à effet tunnel (STP) consiste à utiliser le STM pour détecter les variations du potentiel électrique local  $V_{\text{local}}$  lors du transport de courant électrique dans l'échantillon. Le principe repose sur l'analyse des caractéristiques spectroscopiques  $I_t(V_{\text{bias}})$  du courant tunnel  $I_t$  en fonction de la différence de potentiel pointe-échantillon  $V_{\text{bias}}$ . En chaque point de l'échantillon, la caractéristique  $I_t(V_{\text{bias}})$  est décalée par rapport à l'origine, à cause du potentiel électrique local dû à la chute de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon. En interpolant la valeur de  $V_{\text{bias}}$  pour laquelle  $I_t$  est nul, on réalise une mesure directe de  $V_{\text{local}}$ . Cette nouvelle spectroscopie en champ proche permet de visualiser les variations du potentiel local avec une résolution (en théorie) nanométrique. Les applications de la STP concernent tous les problèmes liés à la nature exacte du transport électronique aux échelles nanométriques. Nous avons appliqué cette technique à l'étude du transport électronique dans des couches minces d'oxydes de supraconducteurs à haute  $T_C$ , et de manganates à magnéto-résistance colossale.

Les études de STP ont été réalisées en faisant circuler le courant sur des pistes de 5 à 20 microns de large réalisées sur des couches minces de  $\text{Nd}_{1.12}\text{Ba}_{1.88}\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  (Nd123) déposées par pulvérisation DC. Les couches de ce système non-stoechiométrique sont très peu rugueuses, grâce à un très bon accord avec le paramètre de maille du substrat  $\text{SrTiO}_3$ : la croissance se fait ainsi sans générer de dislocations vis. Un des résultats majeurs, a concerné la mise au point d'une technique de dépôt *in situ* de ces pistes, qui étaient auparavant lithographiées sur les couches en dehors du système d'analyse. Les étapes de lithographie détériorent l'état de surface des couches, ce qui est préjudiciable à l'interprétation des résultats. Il a ainsi été possible de mesurer les variations de  $V_{loc}$  avec une résolution de quelques nanomètres: en l'absence de joints de grains, le potentiel électrique varie continuellement sur ces couches très plates.

Selon que les couches minces du manganate à magnéto-résistance colossale  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (cas d'un dépôt sur MgO) sont épitaxiales (croissance cristalline en bon accord avec le substrat) ou polycristallines (mauvais accord avec le substrat), on obtient une magnéto-résistance intrinsèque à haut champ (avec un transport de type monocristallin homogène et une faible résistivité) ou une magnéto-résistance inter-grains à bas champ (avec un transport de type polycristallin et une forte résistivité).

Dans le cas de couches épitaxiales (déposées par pulvérisation-laser au Lab. L. Néel – CNRS -Grenoble ), nous avons réalisé des mesures de Potentiométrie-STM, permettant de visualiser les variations de  $V_{loc}$  sur des images 2D avec une résolution nanométrique (figure 2). *Des sauts bien définis de  $V_{loc}$  sont clairement liés à la présence de joints séparant les grains.* En revanche, certains grains sont «bien connectés» et il n'y a alors pas de saut de potentiel au passage du joint de grain. Ces résultats permettent de clarifier l'absence de situation intermédiaire entre les régimes de transport homogène et polycristallin, qui restait jusqu'à maintenant débattue dans le cas des couches minces  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{MgO}$  (L.Ranno *et al.*, Appl. Surf. Sc. **138**, 228 (1999)). La transition entre les deux régimes est liée à l'existence d'un seuil de percolation pour le courant à travers le réseau 2D des grains. S'il y a suffisamment de grains bien connectés, le transport est homogène. Par contre, au delà d'une proportion-seuil de grains mal connectés, le transport devient de type polycristallin.



*Figure 2.* A gauche, image  $2000 \times 2000 \text{ \AA}$  topographique (haut) et potentiométrique (bas) sur une piste de largeur 20 microns gravée sur une couche épitaxiale de  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ . Les valeurs correspondants aux lignes indiquées sont représentées à droite pour la topographie et la potentiométrie. Des sauts de potentiel sont liés à la présence de joints de grains. Quand les grains sont bien connectés, il n'y a pas de saut de potentiel. Le champ électrique moyen de  $3.5 \text{ mV}/2000 \text{ \AA}$ .

La comparaison systématique entre les propriétés macroscopiques (résistivité, aimantation) et les mesures potentiométriques, devrait apporter beaucoup d'informations permettant de mieux comprendre les propriétés de magnéto-résistance des couches minces. Notamment, de telles mesures pourraient permettre de confirmer le modèle de «tunneling polarisé en spin» des porteurs, actuellement invoqué pour rendre compte du phénomène de magnéto-résistance inter-grain à bas champ dans les couches polycristallines.

### **b) Nanolithographie par effet tunnel**

Nous avons établi les techniques nécessaires à la fabrication de structures d'échelles nanométriques en utilisant la pointe du microscope à effet tunnel comme outil. Nos efforts, initiés les années précédentes, ont porté sur des monocristaux d'YBCO. Jusqu'à présent, nos études avaient été effectuées à température ambiante, où nous sommes parvenus à réaliser des structures de  $(10 \text{ nm})^2$  de surface, délimitées par des tranchées aussi étroites que 2 nm. Ces structures sont si petites qu'elles atteignent des dimensions de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence sur les supraconducteurs à haut  $T_c$ , de sorte qu'il est tout à fait raisonnable d'imaginer d'observer directement les états

localisés à basse température. Cependant, un des problèmes majeurs rencontrés vient du fait des dérives thermiques de l'instrument : si la structure est réalisée à température ambiante, il est très difficile de suivre sa position au cours du refroidissement du système, et de la retrouver à  $T=4.2\text{K}$  pour effectuer les mesures de spectroscopie. La solution passe par la fabrication des nanostructures directement à basse température. La présence du gaz d'échange (He) dilué ( $-10^{-2}\text{mbar}$ ) vient compliquer les opérations, puisque nos études précédentes ont démontré que la lithographie STM fonctionne plus difficilement sous cette atmosphère. Cette année, nous avons poursuivi nos efforts dans la recherche des paramètres requis pour fabriquer de telles structures nanométriques sous ces conditions, à la température de l'hélium liquide et dans une atmosphère de He dilué.

La fabrication de structures bien contrôlées à basse température est manifestement bien moins reproductible qu'à température ambiante. Toutefois, nous sommes dans certains cas capables de graver des structures aussi précisément qu'à température ambiante, à condition d'appliquer une plus haute tension à la jonction tunnel. La taille minimale obtenue à ce jour est  $(20\text{nm})^2$ , pour des tranchées de 2-5nm de largeur. Les tranchées montrent que les axes cristallographiques a, b ainsi que les directions diagonales à ces axes sont les directions préférentielles de gravure, comme cela a déjà été observé à température ambiante. Après découpage d'une nanostructure délimitée par une tranchée de une cellule unité (1.2nm) de profondeur, nous avons observé que la hauteur apparente du plateau central apparaissait en léger contrebas par rapport à la surface entourant cette structure, bien qu'appartenant au même plan cristallin. Bien que nous ne comprenions pas encore l'origine de cet effet, il est probablement à attribuer à un effet électronique dû au léger découplage de la structure vis-à-vis du reste du cristal. Un fait à relever est que la pointe iridium que nous utilisons est rarement endommagée pendant le processus de gravure. Ceci est extrêmement important, puisque c'est la même pointe qui est utilisée pour réaliser les mesures de spectroscopie subséquentes à la fabrication des structures.

Il reste que les probables inhomogénéités spatiales de la surface sont cause de grandes difficultés dans le contrôle du processus de gravure. Nous avons occasionnellement provoqué la création d'énormes trous de quelques centaines nanomètres de largeur, bien qu'ayant utilisé les conditions qui ont permis la fabrication des structures fines. Finalement, les mesures spectroscopiques effectuées à basse température montrent des caractéristiques supraconductrices sur la plupart des surfaces (gap), mais les spectres présentent de fortes variations spatiales de site en site, notamment en ce qui concerne la forme du fond de conductance et la hauteur des pics de cohérence.

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

*En collaboration avec Prof. J.-M. Triscone*

Dans ce projet, nous étudions des hétérostructures bicouches composées d'un matériau ferroélectrique déposé sur un substrat métallique et recouvert d'une couche d'oxyde métallique ultra-mince. Notre objectif est d'étudier, à l'échelle nanométrique avec un microscope à effet tunnel (STM), le dopage électronique induit dans l'oxyde métallique par l'effet de champ de polarisation du ferroélectrique. La qualité de l'interface ferroélectrique/métal, ainsi qu'une faible rugosité de surface et une bonne croissance épitaxiale du ferroélectrique sont autant de paramètres essentiels pour l'étude par spectroscopie tunnel (STS) de ces propriétés. Ainsi, l'année dernière, nous avons développé un nouveau système de déposition entièrement utilisé dans le cadre de cette étude, et obtenu des bicouches de bonne qualité de façon reproductible. Nous pouvons également utiliser le STM pour mesurer directement la réponse piézoélectrique de la bicouche, qui est une propriété typique du matériau ferroélectrique.

Nos films sont produits par pulvérisation cathodique à magnétron, hors-axe et radiofréquence de cibles stœchiométriques des matériaux utilisés sur des substrats conducteurs de  $\text{SrTiO}_3$  (001) dopés au Nb (NSTO). Le matériau ferroélectrique utilisé est le  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  (PZT), avec une structure perovskite tétragonale à température ambiante et une polarisation rémanente parallèle à l'axe c (direction [001]). Nous avons obtenu des films épitaxiaux de grande qualité cristalline comme le démontrent des mesures de diffraction par rayons X où l'on obtient un effet de taille finie sur les pics des réflexions (001) et (002) du PZT. Pour les mesures piézoélectriques, nous avons déposé un film ultra-mince d'or sur les couches de PZT orientées selon l'axe c, alors que pour les études STS, nous avons utilisé des couches ultra-minces des oxyde métalliques de type perovskite tels que  $\text{Sr}(\text{Ru}_{0.37}\text{Ti}_{0.63})\text{O}_3$  (SRTO) ou  $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (NSMO). Des images STM réalisées sur ces hétérostructures bicouches montrent des surfaces de faible rugosité de l'ordre de 8 Å, ce qui démontre une interface de grande qualité. De plus des mesures de boucle d'hystérèse ferroélectrique, réalisées avec un montage standard de type Sawyer-Tower, ont une forme bien carrée avec une commutation étroite entre les deux états de polarisation. Les valeurs obtenues pour le champ coercitif et la polarisation rémanente sont respectivement 100 kV/cm et 35  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

Comme nous l'avons déjà mentionné, il est possible de détecter directement la réponse piézoélectrique du PZT avec le STM. Lorsqu'on applique un champ électrique variable en dent de scie au travers du PZT, il est possible de mesurer sa déformation induite avec le STM. La pointe du STM, placée en mode courant constant à la surface de l'électrode en or, va en effet suivre cette déformation et ainsi mesurer l'allongement du PZT en fonction du champ appliqué. C'est une mesure directe de l'effet piézoélectrique inverse du ferroélectrique. La fréquence du champ appliqué, de l'ordre de 10 Hz, est suffisamment lente pour assurer le mode courant constant du STM.

Si le champ appliqué est plus grand que le champ coercitif du PZT, nous obtenons des graphes de la déformation en fonction du champ appliqué en forme de papillon qui montrent à la fois l'effet piézoélectrique inverse et la commutation de la polarisation du ferroélectrique. Nous pouvons en déduire une valeur du coefficient piézoélectrique de déformation  $d_{33}$  de 50 pm/V, en accord avec les valeurs attendues pour cette composition de PZT. De plus, si le champ appliqué est plus petit que le champ coercitif du PZT, la déformation est linéaire, en phase ou en opposition de phase avec l'excitation, selon l'état de polarisation initial du ferroélectrique (le coefficient  $d_{33}$  conserve sa valeur). Cette variation de phase peut être exploitée dans le but d'imager les domaines ferroélectriques comme dans d'autres techniques de sondes locales.

Après avoir pu mesurer un effet de champ de polarisation ferroélectrique dans des bicouches épitaxiales SRTO/PZT par des mesures de transport, nous sommes actuellement en train de concentrer nos efforts dans l'observation par STS de cet effet, également dans des hétérostructures bicouches épitaxiales telles que NSMO/PZT. La méthode piézoélectrique de détection de phase nous donne un moyen de tester localement l'état de polarisation du ferroélectrique et nous est très utile dans cette perspective.

## 2.2 Couches minces et multicouches

*Dr M. Decroux, Dr L. Antognazza, Dr E. Koller, S. Reymond, P. Reinert, N. Mussolino*

### 2.2.1 Couches minces $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_7$ : Effet des contraintes sur la température critique

Le but est de mieux comprendre les effets de contraintes et leurs relations avec les propriétés physiques des films.

Nous pouvons séparer les contraintes en deux catégories. La première qui est la plus standard, est induite par la différence de paramètres cristallins dans le plan entre le film et le substrat. Elle apparaît donc pour des films relativement minces, qui ne sont pas encore relaxés. Ses paramètres cristallins sont par conséquent ceux du substrat, sa maille étant déformée. Cette déformation induit des changements dans la structure électronique du composé. Ceux-ci peuvent être par exemple visualisés par des mesures de transport électrique. La deuxième catégorie, plus subtile, comprend les contraintes dues aux interfaces lorsque nous faisons croître des super-réseaux artificiels entre deux composés. Comme ces derniers n'ont pas exactement les mêmes paramètres cristallins, des contraintes internes apparaissent et sont liées aux épaisseurs relatives des deux composés.

Pour le cas des couches minces, nous avons synthétisé deux séries de films de  $\text{Nd}_{123}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $\text{Nd}_{123}$   $a=3.868\text{\AA}$ ,  $b=3.914\text{\AA}$ ) sur deux substrats différents ( $\text{SrTiO}_3$  [100], paramètres dans le plan :  $a=b=3.905\text{\AA}$  et  $\text{NdGaO}_3$  [110], paramètres dans le plan :  $a=3.867\text{\AA}$  et  $b=3.858\text{\AA}$ ).

La première série est constituée par une épaisseur constante de  $200\text{\AA}$  de  $\text{Nd}_{123}$  sur lequel nous avons déposé entre 0 et  $600\text{\AA}$  de  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  isolant. Pour chaque film nous avons vérifié la qualité cristalline par des analyses approfondies aux rayons-x et mesuré la dépendance de la résistance en fonction de la température ( $R=f(T)$ ). Tous les films déposés sur les substrats  $\text{NdGaO}_3$  présentent la même dépendance de  $R(T)$  et la même valeur de température critique ( $T_c$ ). Il faut cependant mentionner que tous ces films n'ont pas une très bonne qualité cristalline. Par contre les couches minces sur  $\text{SrTiO}_3$  sont de qualité exceptionnelle et les mesures de  $R(T)$  nous montrent alors deux valeurs de  $T_c$ , l'une si l'épaisseur totale du film est plus petite que  $300\text{\AA}$  et une autre si nous sommes au-delà de cette épaisseur. Cette différence pouvant provenir des contraintes. Dans ce cas l'effet serait négatif car  $T_c$  diminuerait avec les contraintes. Cependant, si cette diminution de  $T_c$  est corrélée avec les contraintes, alors par un choix approprié du substrat, il n'est pas impossible que nous puissions augmenter le  $T_c$  dans les composés de type 123.

La seconde série d'échantillons consistait à varier l'épaisseur du  $\text{Nd}_{123}$  de 200 à  $1600\text{\AA}$  et à faire des mesures pour chacun  $R(T)$ . Notons que cette série a été effectuée uniquement sur le substrat  $\text{SrTiO}_3$ , les films sur  $\text{NdGaO}_3$  n'ayant pas une qualité cristalline suffisante. Si à partir de  $800\text{\AA}$ , la valeur de  $T_c$  onset ne varie plus, nous observons par contre pour des épaisseurs plus faibles une augmentation graduelle de  $T_c$  en fonction de l'épaisseur. Ce point n'est pas encore clairement compris. Il pourrait être expliqué par un phénomène plus complexe que la simple explication contrainte/relaxé, par exemple par une relaxation graduelle des contraintes. La question des corrélations entre les contraintes et  $T_c$  n'est donc, de loin, pas résolue et va encore nécessiter de nombreux efforts. Notons aussi que la mesure directe des paramètres cristallins dans le plan du film par la méthode aux rayons-x dénommée « grazing incident » serait d'une grande utilité pour résoudre ces problèmes. Un projet dans ce sens est d'ailleurs actuellement en gestation.

### 2.2.2 **Multicouches $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$**

Nous avons aussi synthétisé des super-réseaux artificiels entre le supraconducteur  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$  et l'isolant  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Le grand intérêt de faire ces multicouches est que les deux composés ont des paramètres cristallins dans le plan a-b très proches (écart de l'ordre de 0.2%). Par exemple pour les multicouches standards entre le  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et le  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO/PrBCO), l'écart est de l'ordre du pour-cent. La croissance et les interfaces peuvent être par conséquent de meilleure qualité et l'influence des contraintes internes plus importante, voir favorable !

Ces super-réseaux sont d'excellente qualité. En effet, il a été possible d'observer par diffraction aux rayons X les pics satellites (signature de la super-périodicité) bien qu'il soit très difficile de distinguer le Nd du Pr, car il diffère uniquement d'un électron. De plus ces pics satellites bougent en accord avec le changement de périodicité calculé indépendamment par les taux de dépôts. Ceux-ci sont déterminés par effet de taille finie sur des couches minces individuelles des deux composés formant la dite multicouche. De plus, comme pour les couches minces de  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ces super-réseaux ne présentent pas, lorsque nous les observons par STM, de dislocations vis. Ils sont aussi très plats.

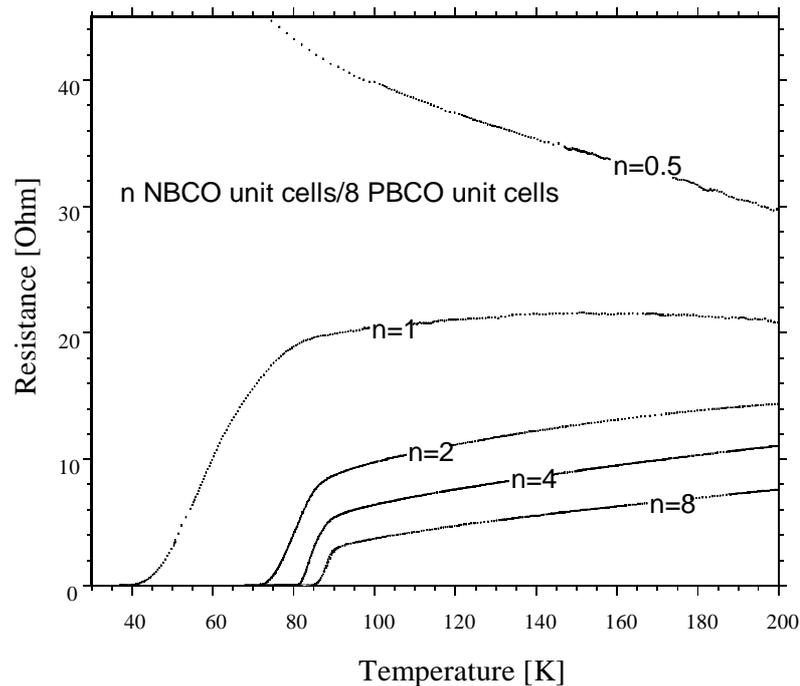


Figure.- Variation de de la température critique en fonction de l'épaisseur de NBCO

Nous avons réalisé une série de super-réseaux en gardant fixe l'épaisseur de l'isolant, soit 8 cellules unité (96Å) et en variant l'épaisseur du supraconducteur de 0.5 jusqu'à 6 cellules unité ( $T_c^0$  : températures critiques à 1% de la résistance à 100K,  $T_c^0=87\text{K}$  pour 6 cellules unité). Pour 2 cellules unité, nous obtenons un  $T_c^0$  de l'ordre de 72K alors qu'il atteint 40K pour une cellule unité supraconductrice ! Notons que pour 0.5 cellule unité, le film n'est plus supraconducteur. Cette valeur de 40K est environ 4 fois plus élevée que celle précédemment obtenue à Genève pour les multicouches YBCO/PrBCO. L'explication pourrait provenir de la meilleure qualité des multicouches (plus grande compatibilité des paramètres cristallins entre les deux composés constituant le super-réseau), conjuguée avec des effets de contraintes internes favorables. Ceci n'est encore qu'une hypothèse à vérifier, mais qui pourrait devenir fort intéressante si elle se confirme !

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

Grâce à l'étude effectuée précédemment sur la croissance du Bi-2212 par rf magnetron sputtering, nous sommes maintenant en mesure de déposer des films ayant une température critique supérieure à 70K. Ces films sont obtenus à l'aide d'une cible non stœchiométrique de 2 : 2.8 : 1.8 : 2.8 au lieu de 2 : 2 : 1 : 2.

Les couches déposées sur MgO, qui induit sur le Bi-2212 des contraintes d'étirement pourtant supérieures à celles induites par le  $\text{SrTiO}_3$ , possède un  $T_C$  similaire, et même supérieur pour les couches plus épaisses, à celles déposées sur  $\text{SrTiO}_3$ . On obtient 86K pour des couches de 1600 Å .

### **2.2.4 Propriétés des couches minces en champ magnétique nul et à hautes densités de courant**

Ces études ont été initiées dans le cadre d'un projet visant à utiliser des couches épitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  pour réaliser un limiteur de courant. La compréhension du fonctionnement d'un limiteur de courant dans la phase critique du "Switching supra-normal" pose le problème du comportement des supraconducteurs à des densités de courant nettement plus élevées que le courant critique conventionnel. Nos premières études avaient montré qu'un état hautement résistif apparaissait quasi instantanément si le courant était de l'ordre de trois fois le courant critique. Nous avons de fortes évidences que cet état n'était pas un simple état normal obtenu par un échauffement brutal de la piste supraconductrice en dessus de  $T_c$ , mais que cet état pourrait être une particularité de l'état supraconducteur soumis à une très haute densité de courant.

#### *Origine de la transition dans l'Etat Hautement Dissipatif (EHD)*

Les études préliminaires, réalisées lors de la première phase de ce projet sur les limiteurs de courant, nous ont amené à postuler l'existence dans la phase supraconductrice d'une transition abrupte d'un état faiblement dissipatif vers un état hautement dissipatif. Compte tenu de l'énorme augmentation de l'énergie dissipée (plusieurs ordres de grandeur), la mise en évidence de cette transition est délicate et doit se faire avec des mesures extrêmement rapides.

Dans une première approche, nous avons essayé de démontrer que la température d'une section de piste, juste avant sa transition vers un état hautement résistif, est inférieure à la température critique. Ceci indiquerait que cette transition est induite par le courant et non par l'augmentation de la température au-dessus de  $T_c$ . Pour cela, nous avons déposé des thermomètres à 0.2mm de la piste supraconductrice. Le substrat étant en saphir, le temps caractéristique de propagation d'un pulse de chaleur est alors de 100  $\mu\text{s}$  (vitesse typique de 2m/s). Ainsi, en soumettant le supraconducteur à des pulses de courant de

longueur variable mais avec une intensité choisie, afin que la transition surgisse au bout de 800  $\mu\text{s}$ , nous avons pu mesurer l'évolution de la température de la piste en fonction de la durée du pulse.

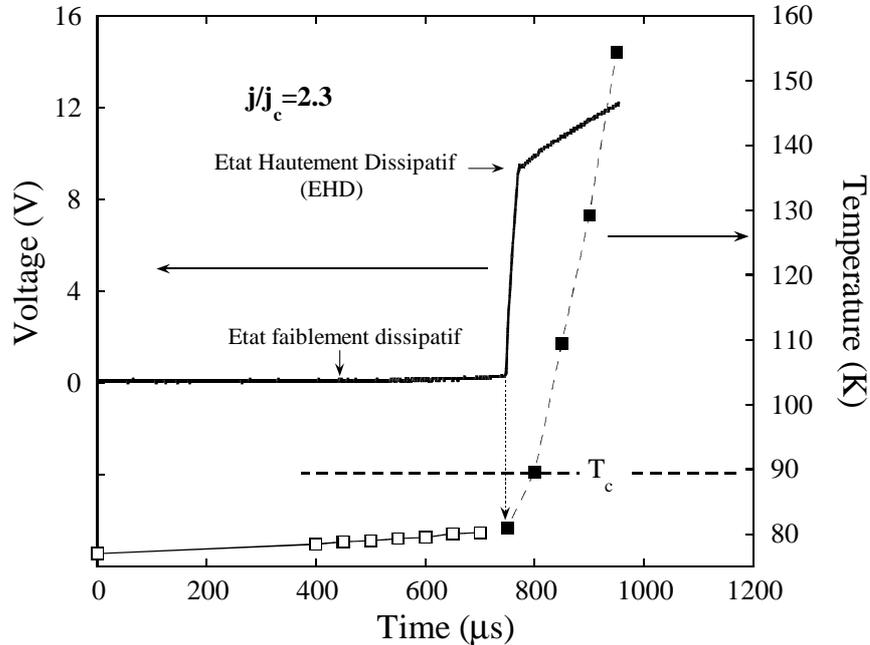


Figure .- Evolution de la température de la piste supraconductrice lors de l'apparition du EHD

Comme les largeurs des pulses sont plus grandes que les temps caractéristiques de propagation thermique dans le substrat, nous avons supposé, en première approximation, que le système se trouvait dans un régime quasi-statique, c'est-à-dire que l'élévation de température induite au thermomètre est proportionnelle à l'augmentation de température de la piste supraconductrice, indépendamment de la longueur du pulse. Lorsque les pulses sont très longs, l'état hautement dissipatif génère un échauffement qui augmente rapidement la température de la piste et établit avec certitude un état dissipatif normal. En tenant compte de la dépendance expérimentale de la résistance de la piste en fonction de la température, nous pouvons établir avec certitude la température finale de la piste et donc calibrer le thermomètre. Grâce à cette calibration, il est possible de mesurer l'augmentation de température de la piste dans l'état supraconducteur. Les résultats montrent que la température de la piste, lorsque surgit la transition dans l'état hautement dissipatif, est encore nettement plus petite que la température critique. La seule restriction à ces résultats est que nous mesurons une température moyenne sur une section de piste de 2mm de long. Il est alors envisageable qu'une petite partie de cette section soit au-dessus de  $T_c$ . La variation de résistance lors de la transition (3 ordres de grandeur) limite la largeur de cette portion à quelques  $\mu\text{m}$ ; dès lors, si l'élévation de la température moyenne de la piste provenait uniquement de cette infime zone normale, il faudrait que sa température soit énormément élevée. Cette hypothèse ne paraît pas raisonnable et nous verrons plus loin une autre évidence pour l'apparition de cette transition dans l'état supraconducteur.

### *Nouveau courant critique*

Dans l'expérience décrite ci-dessus, nous avons fixé le courant à deux fois le courant critique pour que la transition apparaisse après  $800\mu\text{s}$ . En augmentant le courant, le délai pour que cette transition apparaisse diminue de manière fulgurante. Lorsque le courant atteint trois fois le courant critique, il y a une apparition quasi instantanée (de l'ordre du temps de montée du pulse de courant) de la transition dans l'état hautement dissipatif. L'origine de ce délai n'est pour l'instant pas élucidé, mais nous pouvons formuler deux hypothèses :

- 1.- Il existe un nouveau courant critique, défini par la transition dans l'état hautement dissipatif, qui dépend de la température et certainement du champ magnétique. Ce délai résulterait alors du temps nécessaire pour augmenter la température de la piste jusqu'à la température à laquelle le courant appliqué est égal à ce courant critique.
- 2.- Cette transition a pour origine une modification progressive du comportement dynamique des lignes de flux. Cette modification requiert l'apport d'une certaine quantité d'énergie au réseau de ligne de flux. Dans cette approche, on ne peut pas parler d'un nouveau courant critique puisqu'il n'y a pas de transition de phase au sens thermodynamique du terme.

Pour évaluer ces deux hypothèses, des mesures sur tout le domaine de température de la phase supraconductrice et sous champs magnétiques sont absolument nécessaires pour se faire une idée plus précise de l'origine de cet état hautement dissipatif. Il faut cependant noter que ces mesures ont été faites, sur des échantillons de NdBaCuO et BiSCCO. Ces mesures, qui confirment l'hypothèse d'un nouveau courant critique, sont décrites en détails dans la suite de ce rapport (chapitre 2.2.5).

Néanmoins, ce résultat est particulièrement important dans le cas des limiteurs de courants puisqu'il met en évidence un mécanisme intrinsèque, capable de limiter le courant de pointe au moment du court-circuit.

### *Simulations numériques*

Sur la base des résultats précédents, nous avons réalisé plusieurs simulations numériques pour mieux en cerner les conséquences. Tout d'abord, ces simulations nous ont permis de prédire que la résistance du système devrait être proportionnelle à la tension appliquée. En d'autres termes, cela signifie que pour une tension fixée, une certaine partie de la ligne supraconductrice transite dans l'état hautement dissipatif afin de limiter le courant à trois fois le courant critique, et ceci quelle que soit la tension appliquée, pour autant que la tension ne fasse pas transiter la totalité de ligne supraconductrice. En tenant compte de la conduction de la chaleur par le substrat, nous avons obtenu l'évolution dans le temps du courant de court-circuit qui reflète l'extension spatiale de l'état résistif. Cette évolution est extrêmement lente (plusieurs dizaines de millisecondes) comparée à l'amorce initiale de la limitation du courant (certainement inférieure à la microseconde). Cette prédiction n'est que partiellement en accord avec les résultats publiés sur des tests pour des limiteurs de courant résistifs. Tout d'abord, on

observe que le courant de pointe est toujours limité à environ trois fois le courant critique en accord avec notre modèle. Après cette limitation, il est observé que le courant diminue encore d'un facteur 2, et ceci sur un laps de temps de quelques centaines de microsecondes. Cette diminution ne peut pas s'expliquer par la propagation thermique de la zone normale car sa vitesse est beaucoup trop faible (2m/s). Il doit donc y avoir une propagation anormale de cet état hautement dissipatif qui reste opérante jusqu'à des courants de l'ordre de 1.5 fois le courant critique. Au-delà de cette valeur, le courant ne chute que très lentement ceci, en accord avec ce premier modèle simplifié de propagation thermique via le substrat.

### *Propagation de l'état hautement dissipatif*

Afin d'étudier la propagation de cet état hautement dissipatif, nous avons réalisé, sur des sections contiguës, des mesures simultanées de l'évolution de la résistance lors de pulses de courant de longueur variable. Avec des pulses de courant nous observons, dans tous les cas, que la perturbation initiale se propage de manière uniforme avec une vitesse constante qui dépend de l'intensité du courant. Ces vitesses sont extrêmement élevées et atteignent  $v=150\text{m/s}$  pour des courants correspondant à trois fois le courant critique et diminuent rapidement ( $v \propto I^{-2.5}$ ) avec le courant (20m/s pour  $2I_c$ ). Il est important de relever que ces vitesses sont nettement plus élevées que toutes les vitesses envisageables pour une propagation thermique. Par exemple, en considérant la propagation d'une élévation de température correspondant à ( $T_c-77\text{K}$ ) de la piste seule en régime adiabatique (i.e. pas d'échange avec le bain d'azote ou le substrat) on obtient une vitesse de propagation qui varie linéairement avec le courant et vaut 15m/s pour  $3I_c$ . Cette valeur maximale est un ordre de grandeur inférieur à celui que l'on a déterminé expérimentalement. De plus, dans la réalité, la piste est en contact étroit avec le bain d'azote et le substrat en saphir, ce qui diminuera considérablement la vitesse maximale de propagation thermique. Cela donne un argument de plus pour une origine non-thermique de cet état hautement dissipatif. L'aspect le plus important de cette étude est de donner une première explication sur la très rapide limitation du courant entre  $3I_c$  et  $1.5I_c$  observée dans les limiteurs de courant. Dans cette gamme de courant, les vitesses de propagation sont très élevées, d'où une rapide augmentation de résistance et en conséquence une forte diminution du courant.

### *Mesure en pulse de tension*

Hormis les premiers instants d'un court circuit, un limiteur de courant opère essentiellement avec une source de tension (générateur). Il est donc important d'effectuer des mesures en appliquant des pulses de tension de longueur variable. A cette fin, nous avons construit un générateur de pulse de 120V/32A avec des temps de pulse compris entre 5 $\mu\text{s}$  et 2 ms. Au début du court-circuit, le courant ne dépasse jamais trois fois le courant critique en accord avec les résultats obtenus lors de pulses de courant. Mais dans les premières microsecondes, il y a un régime très instable avec une oscillation du courant dont l'origine est vraisemblablement une oscillation de la résistance totale de ligne. La résistance de certaines sections va même atteindre 30-50% de la résistance normale avant de s'annuler, ceci dans un laps de temps de quelques

microsecondes. Différents tests ont montré que ces oscillations n'étaient pas dues à des tensions induites mais avaient certainement une origine intrinsèque. Nous pensons que ceci est une nouvelle évidence de l'établissement de cet état hautement dissipatif dans l'état supraconducteur. Si le courant est diminué en dessous de la valeur critique qui engendre cet état, l'état supraconducteur faiblement dissipatif est rétabli, ceci pour autant que l'état hautement dissipatif n'ait pas eu le temps d'élever la température de la piste au-dessus de  $T_c$ . Au bout de 20-40  $\mu$ s, on observe une stabilisation du courant à une valeur de  $1.5I_c$ . En mesurant la résistance totale de la ligne après 40 $\mu$ s en fonction de l'amplitude du pulse de tension, nous avons obtenu que la résistance de la ligne dépendait linéairement de la tension appliquée, ceci en complet accord avec les prédictions de notre modèle simplifié.

### *Mesure en régime alternatif*

Nous avons réalisé des mesures préliminaires avec des tensions sinusoïdales de 6kHz appliquées pendant 2 ms sur la ligne supraconductrice. Les résultats sont qualitativement identiques à ceux obtenus avec des pulses de tension carrés.

### *Etude avec des constriction*

Une difficulté cruciale à résoudre pour que les limiteurs résistifs de courant soient aussi performants que possible est d'obtenir le plus rapidement une transition totale de la piste supraconductrice dans un état dissipatif. D'autre part, on aimerait que la puissance dissipée soit suffisamment faible pour que le limiteur ne risque pas de dommages dus à des excursions thermiques. Ceci signifie que le courant de limitation stationnaire doit être le plus faible possible et donc certainement inférieur au courant critique. Malheureusement, cette approche se heurte au fait que la tension fixe la proportion de la ligne qui transite dans un état dissipatif (la résistance est proportionnelle à la tension) et qu'ainsi, en augmentant la résistance totale de la ligne, par exemple en augmentant sa longueur, on ne modifie pas la charge initiale en puissance. Pour concilier ces deux aspects contradictoires, nous avons développé l'idée de créer, d'une manière contrôlée, des zones normales réparties uniformément sur toute la longueur de la piste : ces zones sont obtenues par des variations locales de courant critique grâce à des constriction géométriques. Le but de cette approche est de multiplier le nombre des interfaces entre les zones hautement dissipatives et celles faiblement dissipatives, et ainsi de multiplier la vitesse de propagation de l'état dissipatif par 2 fois le nombre de constriction. Les premières mesures avec des constriction d'une longueur de 2mm et une réduction du courant critique de 20 à 50% montrent effectivement une augmentation de la vitesse de propagation confirmant que cette approche est des plus prometteuses.

## **2.2.5 Dynamique des vortex à haut courant dans des couches minces supraconductrices**

Après avoir étudié les caractéristiques IV des couches minces de Bi-2212 à bas courant (cf rapport 98), nous nous sommes intéressés cette année au comportement à haut courant. Ces études ont été motivées par le fait qu'à petite densité de courant la

dissipation en champ magnétique est dominée par le pinning et le mouvement des vortex est essentiellement thermiquement activé, tandis qu'à haute densité de courant, lorsque la force de Lorenz devient plus importante que la force de pinning, on s'attend à ce que la dissipation dépende de propriétés intrinsèques du supraconducteur, et moins des défauts. Dans ce régime particulier des hauts courants, des sauts de tensions dans les caractéristiques IV ont été observés (Xiao et al, Doettinger et al.) et interprétés comme une conséquence de la théorie de Larkin-Ovchinnikov, basée sur l'existence de quasiparticules dans les cœurs de vortex d'un supraconducteur BCS. Mais l'extension de cette explication aux HTC, et plus généralement l'origine microscopique de la dissipation dans les HTC, reste un problème ouvert, surtout si l'on considère les évidences d'une absence d'états liés dans les cœurs de vortex, comme le suggèrent les expériences de spectroscopie locale.

Pour étudier le comportement dissipatif des HTC à haute densité de courant, il est crucial de considérer la tension en fonction du temps lorsqu'un pulse de courant constant est appliqué, de sorte que l'on puisse observer et contrôler les effets d'échauffement.

### *Méthode expérimentale*

Pour obtenir une densité de courant constante dans l'échantillon, nous devons photolithographier une piste. Des pistes de 25 à 70  $\mu\text{m}$  de large et de 30 à 500  $\mu\text{m}$  de long ont été réalisées. Par ailleurs, nous avons remarqué que les sauts de tension cités plus haut sont plus clairement observables pour des échantillons dont la transition supraconductrice est étroite. Pour obtenir de tels échantillons, il est nécessaire de les recuire, sous oxygène, après le procédé de photolithographie. Le temps de recuit optimal est court (de l'ordre d'une heure) et varie avec la largeur de la piste photolithographiée.

Une couche d'or est déposée in situ sur les contacts afin d'assurer une résistance de contact faible (env. 0.5  $\Omega$ ).

Afin d'utiliser ces couches pour les mesures à hauts courants, où l'on désire minimiser l'échauffement de la couche mince, on utilise des substrats de MgO. La conductivité thermique de celui-ci est environ dix fois supérieure au SrTiO<sub>3</sub>.

La source de courant génère des pulses de courant constants avec un temps de montée d'environ 5  $\mu\text{s}$  et une durée qui peut varier entre 10  $\mu\text{s}$  et 1 s.

Les mesures ont été effectuées sous champs magnétique (parallèle à l'axe  $c$ ), de sorte que le profil de champs dans l'échantillon soit homogène et ainsi le champ induit par le courant dans l'échantillon peut être négligé.

## Résultats

Nous avons pu montrer l'existence, dans les deux composés étudiés (BiSCCO 2212 et  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), d'un courant critique  $j^*(T,B)$  au-dessus duquel le système transite brutalement de l'état supraconducteur (S) à un état hautement dissipatif (EHD). Cette transition induite par le courant peut avoir lieu à des température allant de zéro à  $T_c$ .

Lorsque le courant est plus petit que  $j^*(T,B)$  mais supérieur au seuil d'échauffement (env.  $0.08\text{W}/\text{cm}^2$ ), alors la température, et donc la résistance, augmente au cours du pulse jusqu'à ce que  $T^*(j,B)$  soit atteint. La transition vers l'EHD est alors accompagnée par une forte augmentation de résistance qui se produit en moins d'une  $\mu\text{s}$ , puis la résistance sature à une valeur proche de la résistance de l'état normal.

Nous avons pu simuler, par un modèle de diffusion thermique unidimensionnel à travers le substrat, l'augmentation de résistance avant d'atteindre  $T^*$ .

En mesurant la tension le long de différents segments de piste, nous avons vu que chacun présentait le même accroissement relatif de résistance, et donc le même accroissement de température. On peut en déduire que malgré les inhomogénéités dans la piste, qui font varier la résistivité le long des  $500\ \mu\text{m}$  de la piste, la température est homogène et la transition a lieu quasi instantanément partout.

La fonction  $j^*(T)$  peut être déterminée en partant de l'état S et en augmentant la température ou le courant jusqu'à ce que le système bascule dans l'EHD immédiatement au début du pulse. Lorsque  $T$  tend vers zéro,  $j^*$  sature ( $dj^*/dT=0$ ) et tend vers une valeur finie de courant de l'ordre de  $6 \cdot 10^6\ \text{A}/\text{cm}^2$ , qui est bien inférieure au courant de depairing. Cette forme de courbe, qui sature à  $T=0$ , diffère fortement de la forme du  $j_c(T)$  conventionnel défini comme le seuil d'une dissipation, dont la courbure est positive. Ceci indique que ces deux courants caractéristiques ont une origine différente.  $J_c(T)$  est par ailleurs beaucoup plus lié aux défauts du matériau.

Une forte augmentation de la résistance au cours du temps due à un emballement thermique a aussi été observée proche de  $T_c$ , c'est-à-dire dans les conditions où la dissipation est la plus importante et le pouvoir de refroidissement le plus faible. Mais dans ce cas, la transition vers l'état normal se présente sous une forme très différente : la tension diverge en fonction du temps avec un départ arrondi, sans la brusque discontinuité observée à plus basse température. Cet emballement thermique nous cache donc la transition brutale à  $T^*$  lorsque  $T$  est proche de  $T_c$ .

Dans les deux systèmes, lorsque  $j < j^*(T)$ , il arrive que la transition globale dans le EHD soit précédée par un ou plusieurs petits sauts de tension. En ajoutant un contact au centre de la piste, nous avons observé que ces petits sauts se produisent seulement sur une des deux moitiés de la piste. Ils correspondent donc à l'apparition soudaine d'un mini EHD local, avec son propre courant critique légèrement inférieur à  $j^*$ . Nous observons par ailleurs qu'au dessus d'un certain courant, un petit saut peut être remplacé par la transition globale dans l'EDH. Ceci indique que le mécanisme à l'origine des petits et grands sauts est le même, et la transition de tout l'échantillon est en fait déclenchée par une mini transition locale. De plus, la longueur de corrélation

d'une haute dissipation locale augmente avec le courant. La taille d'un de ces domaines peut être estimée par l'amplitude du saut. Si la résistance  $y$  est normale, alors le domaine doit être une ligne qui barre la piste et s'étend sur quelques  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions sont confirmées par l'observation de petits sauts dans des pistes très courtes de Bi-2212 ( $30\mu\text{m}$ ).

L'amplitude et le nombre de petits sauts semblent dépendre de la géométrie de la piste, car nous avons observé dans un échantillon de Bi2212 mince ( $450\text{\AA}$ ) un nombre de petits sauts plus élevés et d'amplitude plus petite.

Généralement, les théories de Larkin-Ovchinnikov et Bezuglyj-Shkolovskyj, qui prédisent une instabilité du mouvement des vortex à grandes forces de Lorenz, sont utilisées pour expliquer les sauts de tensions observés dans les supraconducteurs conventionnels. Ces théories donnent une expression pour  $j^*(T,B)$  qui contient des paramètres intrinsèques tels que la densité de quasiparticules dans les coeurs de vortex, le temps de relaxation des quasiparticules et le gap. Xiao *et al.* et Doettinger *et al.* ont utilisé ces expressions pour extraire le temps de relaxation des quasiparticules. Mais ces mesures ont été effectuées près de  $T_C$ . Nous trouvons que les expressions de type BCS utilisées par ces auteurs ne simulent pas  $j^*(T)$  à plus basses températures et une approche d-wave de l'instabilité de vortex peut s'avérer nécessaire pour interpréter nos résultats.

D'autres théories, et notamment celle Weber et Kramer (*J. of Low Temp. Phys.* 84, 289 (1991)) basée sur les équations de Ginzburg-Landau dépendantes du temps, prédisent l'existence de phase slip line ou de couloirs de vortex. Selon ces deux auteurs, un changement de courant provoque une transition d'un cas à l'autre, donnant lieu à des sauts de tension dans les caractéristiques IV. Cependant, nous n'avons pas encore trouvé de théories expliquant quantitativement nos résultats.

### *Nouveaux équipements*

Durant l'année écoulée, les plans, le développement et la fabrication des parties du nouveau système de dépôts pour couches minces ont été effectués normalement. Malheureusement, la fabrication de l'enceinte principale a pris énormément de retard et n'était toujours pas disponible à la fin de l'année 1999. Le système n'a donc pas pu être monté et testé, comme initialement prévu, pour le dernier trimestre de 1999. Mais il le sera durant le premier semestre de l'an 2000.

Un nouvel appareil très utile est un petit STM avec lequel nous pouvons caractériser systématiquement la topologie de la surface de nos couches minces. Il nous donne des informations complémentaires aux rayons-X sur la rugosité et la croissance. Il nous a grandement aidé à trouver les bonnes conditions pour obtenir des couches très plates. Malheureusement la zone d'analyse est trop petite ( $0.5 \mu\text{m}^2$ ), il serait donc fort intéressant de pouvoir doubler cette surface en acquérant seulement la nouvelle tête de mesure.

### 3 Groupe du Professeur R. Flükiger

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

*Prof. R. Flükiger, Dr M. Dhallé, Dr A. Erb, Dr J.-Y. Genoud, Dr M. Lomello (depuis le 01.09.99), Dr F. Marti (jusqu'au 30.11.99), Dr L. Porcar (jusqu'au 31.08.99), Dr H.L. Suo, Dr E. Walker, E. Bellingeri, E. Giannini, R. Passerini, M. Schindl, G. Witz, P. Cerutti (depuis le 01.05.99) S. Heck (jusqu'au 31.10.99)*

#### 3.1 Nouveaux équipements

##### 3.1.1 Four de croissance par la méthode "Top seeded solution growth"

Nous avons monté cette année un nouveau four conçu spécialement pour la croissance de monocristaux à partir d'une solution saturée par immersion d'un germe dans la région supérieure du liquide. Ce four consiste en une enceinte étanche en acier inoxydable dans laquelle nous avons placé un four cylindrique à axe vertical qui est constitué de trois zones de chauffage contrôlées séparément. Le support du creuset repose sur le plateau d'une balance par l'intermédiaire une barre isolante. Le four est totalement entouré dans un écran refroidi à l'eau qui isole du rayonnement thermique la balance qui se trouve dans l'enceinte externe.

La balance de type Mettler PR 1203 a une capacité de 1200 g avec une résolution d'un milligramme. Une barre de tirage refroidie à l'eau est actionnée en translation et rotation par un mécanisme fixé sur la partie supérieure de l'enceinte. Nous avons réalisé nous-même le four dont les 3 zones sont contrôlées séparément par leur propre thermocouple, régulateur-programmeur et thyristor. Ceci permet de régler à volonté la grandeur et le signe du gradient de température. La température maximum de travail est de 1300 °C. L'enceinte externe en acier inoxydable permet de travailler sous atmosphère contrôlée. Une paire de hublots permet, à l'aide d'un spot lumineux, d'observer en tout temps le creuset qui est posé sur le plateau de la balance.

Ce four nous a déjà permis de faire croître des monocristaux du composé  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$  dopés avec du plomb dans lesquels nous avons observé une forte augmentation de l'ancrage des lignes de flux. Ainsi, nous avons reproduit les résultats obtenus sur des monocristaux synthétisés par fusion de zone (voir ci-dessous).

##### 3.1.2 Four ATD sous pression de 150 bars

Dans le but d'étudier des transitions de phases dans les oxydes supraconducteurs qui montrent une forte évaporation à température élevée, nous avons construit un four ATD qui permet de travailler sous une atmosphère oxydante ou inerte jusqu'à des pressions de l'ordre de 150 bars et une température de 1200 °C.

Un four avec une zone de construction analogue au four décrit ci-dessus a été réalisé. La longueur de la zone chauffante est de 150 mm ce qui donne au centre une homogénéité

de température suffisante pour l'analyse thermique différentielle. Nous avons minimisé autant que possible le volume de gaz pour être le moins possible gênés par les turbulences produites par la convection.

La tête de mesure ATD est constituée de deux thermocouples différentiels branchés en série, un thermocouple pour la mesure de la température absolue de l'échantillon et un thermocouple de régulation. Un écran en cuivre refroidi est placé autour du four, à l'intérieur de l'enceinte résistante à la pression. Ceci permet de maintenir suffisamment froide la partie intérieure de cette enceinte dans le cas où on utilise de l'oxygène pur. Un manteau de refroidissement à l'eau a également été prévu sur la partie externe de l'enceinte de pression.

Dans un premier test, nous avons observé la fusion de 100 mg d'argent sous une pression de 130 bars à l'aide d'un enregistreur multivoie Eurotherme 4100G. Des mesures en parallèle avec un nanovoltmètre ont montré qu'il sera possible d'augmenter le rapport signal/bruit au moins d'un facteur 10.

La possibilité d'analyser les signaux ATD sous haute pression va nous permettre d'étudier pour la première fois les conditions de formation de la phase Bi,Pb(2223) sans perte de masse.

## 3.2 Cristallogénèse

*Dr E. Walker, Dr A. Erb, M. P. Cerutti*

### 3.2.1 Monocristaux de type 123

En plus de satisfaire les demandes de cristaux dans le cadre de nombreuses collaborations, nous avons poursuivi cette année les études concernant l'ancrage des lignes de vortex dans des monocristaux de type 123 qui se manifeste par l'effet "fishtail". Nous nous sommes intéressés plus spécialement à l'origine de ce comportement et à une description plus quantitative des inhomogénéités microstructurales, à savoir leur nature et leur taille. Dans ce but, deux approches différentes ont été utilisées :

- Des études NMR ont été réalisées en collaboration avec le groupe du Prof. Brinkmann à Zurich sur des cristaux ultrapurs de YBCO après différents types de recuits. Ces études ont révélé l'absence d'atome de Cu 2 fois coordonnés dans les chaînes pour un échantillon d'YBCO à dopage optimal avec suppression de l'effet "fishtail", ce qui exclut la présence de clusters de lacunes d'oxygène dans de tels échantillons. Dans les échantillons à dopage optimum, présentant l'effet "fishtail", les atomes de Cu 2 fois coordonnés sur les chaînes sont toujours observés : ceci est une confirmation supplémentaire de ce que les clusters sont à l'origine de cette anomalie.

- Pour obtenir des informations supplémentaires sur la nature de ces inhomogénéités et pour expliquer également la dépendance en température de l'anomalie "fishtail", une étude approfondie a été faite sur un échantillon dans lequel cette anomalie est pleinement développée. On y observe un déplacement de la position du pic vers des champs plus

élevés lorsque la température décroît, ce qui n'est pas le cas pour un ancrage par des précipitations dans un supraconducteur classique. Pour expliquer cette dépendance en température, on peut cependant supposer qu'il existe une distribution de tailles de ces clusters autour d'une valeur moyenne. En utilisant une simple distribution de Gauss pour la taille de ces clusters on peut facilement modéliser la dépendance en température et ainsi obtenir à partir des valeurs expérimentales une estimation de la taille et de la distribution des ces clusters.

Cette interprétation est confirmée par le fait que l'introduction de défauts colonnaires distribués aléatoirement (introduits par irradiation de neutrons et réalisés en collaboration avec le groupe du Prof. Weber (Vienne)) produit un "fishtail" dont les caractéristiques sont virtuellement indépendantes de la température. Ainsi, des défauts ponctuels ne peuvent pas être responsables des caractéristiques du "fishtail" observées dans les cristaux non irradiés.

Toutes ces études sont étroitement liées aux études de la fusion du réseau de vortex par chaleur spécifique réalisées dans le groupe de A. Junod.

### 3.2.2 ***Système Bismuth 2212 dopé au plomb***

I. Chong et al. (Science, 276 (1997) 770) ont montré pour la première fois que le dopage avec du plomb augmente considérablement le courant critique de monocristaux de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  synthétisés par fusion de zone. Ce résultat n'est pas observé dans des céramiques (travail de licence de M. D. Lafage). Dans des monocristaux, aucune autre publication n'est connue qui confirme le résultat de Chang et al.

Comme première utilisation du four décrit plus haut, nous avons fait croître ces cristaux par la technique "top seeded solution growth".

Plusieurs publications traitent de la croissance du composé Bi(2212) pur par refroidissement lent dans des creusets en alumine. La répétition de ces expériences nous a montré que la phase Bi(2212) à l'état liquide réagit assez fortement avec l'alumine, mais que le composé qui se forme se sépare du Bi(2212) lors de la solidification et que ce dernier ne contient finalement que relativement peu d'aluminium (de l'ordre de 0.1 par unité de formule). Nous avons ensuite essayé les creusets en  $\text{BaZrO}_3$  que nous avons développés pour la croissance des cristaux de type 123. Avec ce type de creuset, nous avons obtenu des cristaux de Bi(2212) dans lesquels aucune trace de Ba ou de Zr n'a été trouvée, dans la limite de précision de la microsonde EDX.

Nous n'avons pas pu exploiter pleinement les avantages de la technique "top seeded solution growth" car le flux que nous avons utilisé (excès de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) n'est pas entièrement liquide à la température de précipitation du composé Bi(2212). La phase solide, moins dense que la phase liquide, monte à la surface et il en résulte une encapsulation. Ceci nous empêche de sortir les cristaux du solvant avant la solidification de ce dernier. Par contre, ce phénomène est très utile lorsqu'on dope la solution avec de l'oxyde de plomb car il supprime presque totalement l'évaporation de cet oxyde qui est volatile. Un tel phénomène ne se produit pas avec la technique de fusion de zone ou la

phase solide reste au voisinage de l'interface qui fond mais ne recouvre pas la surface latérale de la zone liquide.

La possibilité d'enregistrer en continu le poids du creuset pendant tout le processus est très utile car il permet de suivre la décomposition des carbonates utilisés pour former le composé. Ensuite, nous avons pu vérifier que l'évaporation est pratiquement nulle grâce à l'encapsulation de la solution par la phase solide restante. Nous avons ainsi obtenu des cristaux jusqu'à la composition nominale  $\text{Bi}_{1.2}\text{Pb}_{0.8}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ . Au-delà de cette concentration il se forme une phase riche en plomb, non supraconductrice. L'analyse EDX (sans standard) nous donne une concentration un peu plus faible que la composition nominale.

Les premiers cristaux ont été obtenus dans des creusets à fond plat par solidification lente. Le four à trois zones nous permet de produire un gradient de température qui assure une première germination sur le fond du creuset. Les cristaux obtenus par clivage de la masse solidifiée sont plus petits que les cristaux qu'on obtient par fusion de zone (typiquement 2mm x 2mm x 20 microns) mais suffisamment grands pour des mesures d'aimantation à l'aide du magnétomètre vibrant (VSM). Toutes les mesures sur nos cristaux sont très proches des résultats publiés par Chong et al., mais nos cristaux montrent une plus grande homogénéité.

### 3.3 Etudes thermodynamiques

#### 3.3.1 *Effets de l'addition d'éléments dopants et des méthodes de préparation des précurseurs sur les conditions de formation de la phase Bi,Pb(2223) et ses propriétés de transport.*

*Dr M. Lomello, E. Giannini, E. Bellingeri en collaboration avec  
Dr R. Gladyshevshii et O. Shcherban (Université de L'viv, Ukraine)*

Actuellement, les densités de courant critique mesurées dans les rubans supraconducteurs à base de Bi,Pb(2223) ne semblent pas avoir atteint leur valeur maximale. En effet, une meilleure connexion entre les grains ainsi qu'une augmentation de l'ancrage des lignes de flux s'imposent. Dans ce but, différents auteurs ont étudié l'effet de substitution cationique et/ou anionique, mais les résultats obtenus jusqu'à présent sont peu fructueux. Toutefois, ils révèlent la nécessité de trouver de nouvelles procédures de formation et de dopage de la phase Bi,Pb(2223).

Suivant le procédé de synthèse le plus couramment utilisé, les grains de la phase Bi,Pb(2223) se forment à partir d'un liquide transitoire impliquant un processus « hors-équilibre ». Le but de ce travail consiste à modifier les conditions thermodynamiques de formation de la phase en combinant à la fois l'utilisation de différents précurseurs et l'addition d'un ou de plusieurs éléments dopants. Les synthèses comprenant des substances volatiles ont été réalisées sous haute pression (entre 50 et 1000 Pa) afin d'assurer un contrôle optimum de la composition des échantillons. Par ailleurs, nous

avons également contrôlé l'effet de la pression partielle d'oxygène dont dépend fortement la stabilité de la phase Bi,Pb(2223). La maîtrise des conditions thermodynamiques a imposé la mise au point d'une cellule d'analyse thermique différentielle (ATD) sous haute pression (150 bar, 1200°C). Ce nouvel appareillage, en cours d'optimisation, est décrit dans la partie 'nouveaux équipements' ci-dessus.

Nous avons utilisé un mélange de précurseurs calcinés contenant les phases  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{SrCuO}_2$  auquel sont ajoutés  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  et les différents éléments dopants. L'addition de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  se traduit par un abaissement de la température de formation de la phase Bi,Pb(2223) d'environ 15°C, comparé à la température reportée pour le procédé usuel. Nous avons montré que ce résultat est amélioré par l'addition simultanée de Tl et de Ba. Dans ce cas, l'abaissement de la température de formation, mesuré par ATD, est d'environ 30°C. La cinétique de formation de la phase Bi,Pb(2223) est fortement influencée par ces additions. En effet, suivant notre procédé, nous observons environ 80% de phase Bi,Pb(2223) après un recuit à 830°C pendant 48 heures, tandis que le même pourcentage est obtenu après 60 heures à 855°C en utilisant le procédé usuel. Il est intéressant de noter que la concentration de Tl joue un rôle fondamental concernant le chemin de formation de la phase Bi,Pb(2223). Un excès de  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  favorise la formation de la phase Bi,Pb,Tl(1212) et contrarie celle de la phase Bi,Pb(2223). L'optimisation de la composition des échantillons est actuellement en cours. Différents précurseurs ont été utilisés, notamment l'oxyde mixte  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$  qui permet l'addition simultanée de Tl et Ba d'une part, et peut modifier les conditions thermodynamiques de formation d'autre part. Cette dernière méthode a également donné des résultats comparables tant du point de vue de la température de formation que de la cinétique. Toutefois, ces résultats encourageants doivent être confirmés par la fabrication d'un ruban ainsi que de la mesure de ces propriétés de transport.

### **3.3.2 Étude de la formation de la phase Bi,Pb(2223) et du développement de la texture dans des rubans supraconducteurs en gaine d'argent par diffraction de rayons X à haute énergie de rayonnement de synchrotron.**

*E. Giannini, E. Bellingeri, Dr F. Marti en collaboration avec Dr V. Honkimaki (ESRF Grenoble, France).*

Suite à nos précédentes études de formation de la phase Bi,Pb(2223) dans les rubans en gaine d'Ag menées par diffraction de neutrons *in-situ* et aux mesures de texture *ex-situ* obtenues par diffraction de rayons X à haute énergie, une nouvelle expérience de diffraction de rayons X à haute énergie *in-situ*, pendant le traitement thermique à haute température, a été menée en utilisant le rayonnement de synchrotron. Cette nouvelle expérience se révélait complémentaire aux précédentes, en nous permettant d'étudier *in-situ* la formation de la phase dans les rubans multifilamentaires et de suivre, pour la première fois, le développement de la texture de la phase Bi,Pb(2212) avant de la transformer en Bi,Pb(2223) dans le but de comprendre son effet sur les propriétés finales des rubans.

La diffraction de rayons X à haute énergie de rayonnement de synchrotron est une technique très efficace pour étudier les phénomènes qui ont lieu dans les rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag car sa grande longueur de pénétration permet d'atteindre et la gaine d'Ag et le filament céramique. Une telle technique est bien plus avantageuse que la diffraction des neutrons et plus efficace pour étudier la texture et les rubans multifilamentaires car l'intensité du faisceau au compteur est beaucoup plus importante (l'absorption par la gaine d'Ag étant beaucoup plus faible) et puisqu'il est possible de focaliser le faisceau jusqu'à une section transversale de quelque micron carré.

L'expérience de diffraction de rayons X à haute énergie a été menée au synchrotron ESRF à Grenoble (France), en utilisant un faisceau à 88 keV et deux types différents de détecteurs, notamment un CCD 2D, couplé à un écran fluorescent, et une plaque photosensible. Cette dernière nous a permis de mesurer avec une meilleure résolution de l'image et de ne pas être dérangés par la large saturation due aux réflexions très intenses de la gaine d'Ag. Un four particulier, transparent aux rayons X de cette énergie, a été conçu et réalisé à l'Université de Genève pour ne pas avoir de réflexions supplémentaires dues au four même et pour préserver la précision de température nécessaire pour le traitement thermique. Un porte-échantillon pivotant permettait de tourner l'échantillon autour de la direction de laminage perpendiculairement à la direction du faisceau. Cette expérience a confirmé dans les rubans multifilamentaires le mécanisme de formation de la phase Bi,Pb(2223) ainsi que le rôle du Pb déjà trouvé par diffraction de neutrons dans les rubans monofilamentaires.

Une information précise sur la texture de la phase Bi,Pb(2212) peut être obtenue par l'analyse des images de diffraction le long de l'angle  $\phi$  à un angle  $2\theta$  fixe : à ce propos l'utilisation des plaques photosensibles au lieu du détecteur CCD s'est avérée très avantageuse.

Aucun changement d'orientation des grains Bi,Pb(2212) ni de leur taille n'a été observé jusqu'à 650°C. Entre 650°C et 750°C un très faible développement de la texture le long l'axe  $c$  a été mesuré, mais c'est seulement au-dessus de 750°C qu'une forte orientation des grains et une croissance dans les plans  $a-b$  a lieu. Aucune texture dans le plan  $ab$  n'a été observée, et l'orientation des grains des phases voisines ( $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ) ne semble pas jouer un rôle dans le développement de l'orientation des grains Bi,Pb(2212).

Ces résultats pourraient nous permettre d'améliorer les procédures de traitement thermo-mécanique, et donc les propriétés de transport des rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Ag.

### **3.3.3 Étude ex situ du premier traitement thermique des rubans de Bi,Pb(2223) en gaine d'Argent**

*M. Ivancevic, E. Giannini, Dr M. Dhallé, R. Passerini*

L'étape la plus difficile à optimiser, ainsi que la moins bien connue de la méthode de préparation PIT des rubans Bi,Pb(2223)/Ag, est la première rampe thermique qui amène le mélange des précurseurs (notamment Bi,Pb(2212),  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , CuO) à la température de réaction. Il est donc très important de connaître comment et à quelle température ont lieu les réactions entre les phases secondaires, comment et pourquoi les grains des

phases différentes poussent ou disparaissent, dans le but de contrôler le mieux possible les conditions précédant la formation de la phase Bi,Pb(2223). Les techniques de mesure *in situ* déjà utilisées et qui ont donné beaucoup de résultats intéressants, ne peuvent pas être exploitées aux températures intermédiaires car la vitesse de chauffage est trop rapide au-dessous de 750°C. Il fut nécessaire de faire une étude *ex situ* de la composition des échantillons pendant le traitement thermique aux températures où la diffraction des neutrons n'avait pas donné une réponse claire. En outre, sur les mêmes échantillons nous avons pu mesurer les propriétés de transport pour obtenir des informations complémentaires sur les propriétés des phases secondaires présentes.

Plusieurs rubans monofilamentaires ont été préparés selon la méthode standard PIT et trempés à l'air à différentes températures entre 500°C et 837°C. Ils ont été analysés à l'aide de XRD, SEM, EDX, mesures de densité et de dureté, mesures de résistivité électrique à quatre fils. Cette dernière a montré une chute entre 700°C et 820°C, suivie par une augmentation aux températures où la phase Bi,Pb(2212) commence à se transformer en Bi,Pb(2223). Ces résultats fournissent une confirmation du modèle de nucléation et croissance proposé par notre groupe en 1996, et observé directement par nous-mêmes en 1998 à l'aide de la diffraction de neutrons à haute température.

L'analyse des phases secondaires a montré une croissance de la phase (Bi,Sr)<sub>3</sub>Pb<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>x</sub> (« 3321 ») à partir de 500°C, ainsi que sa décomposition autour de 800°C. La taille des grains des phases secondaires riches en Pb (« 3321 » et Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>) ne change pas pendant le traitement thermique. Par contre, une rapide augmentation de la taille des grains des cuprates a été mesurée au-dessus de 750°C (Bi,Pb(2212), (Ca,Sr)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> et Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>).

Là où les températures coïncident, les résultats obtenus sont en accord avec les observations précédentes de Grivel et Giannini. De plus, ils ont permis de connaître les phénomènes impliqués dans l'intervalle de températures inaccessible auparavant.

### **3.3.4 Nouvelles méthodes de préparation des précurseurs pour la formation de la phase Bi,Pb(2223)**

*E. Giannini, E. Bellingeri, Dr M. Dhallé en collaboration avec Dr R. Gladyshevskii et O. Shcherban (Université de L'viv, Ukraine)*

Un des obstacles les plus importants lors de la préparation de rubans Bi,Pb(2223) de haute qualité avec des propriétés reproductibles est le contrôle des phases secondaires et de la taille de leurs grains. Parallèlement à une optimisation continue des procédures thermo-mécaniques de préparation des rubans, différentes méthodes de préparation des précurseurs ont été essayées. Le but de ce travail était de comparer la cinétique de formation ainsi que les propriétés supraconductrices des produits finaux entre les échantillons obtenus à partir de différents mélanges de précurseurs et différentes tailles de grains de ces derniers. La pression partielle d'oxygène étant un paramètre très important pour la formation des phases voisines et la cinétique de réaction, différentes atmosphères ont été employées. Cette étude nous a demandé la préparation des différents cuprates purs, notamment de Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, Ca<sub>1-x</sub>CuO<sub>2</sub>, (Ca,Sr)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, (Ca,Sr)CuO<sub>2</sub>, Bi(2212), Bi(2201).

Les mélanges des précurseurs en proportions stoechiométriques ont été réagis pour former les phases Bi,Pb(2212) et Bi,Pb(2223), en utilisant des pressions partielles d'oxygène entre 1% et 20%. Les réactions ont été étudiées par DTA/TG et diffraction de rayons X.

Différentes températures de réaction et cinétique de formation rapide ont été obtenue en utilisant des mélanges « Ca,Sr-cuprates+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+PbO ». Une autre voie de préparation qui fournit des échantillons de bonne qualité est à base du mélange « Bi,Pb(2212) + Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> + CuO ».

Cette étude en encore en cours.

### 3.4 Croissance texturée des supraconducteurs à haut T<sub>c</sub>

#### 3.4.1 Croissance épitaxiale de REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sur des monocristaux d'argent

*Dr J.-Y. Genoud, Dr HL. Suo, M. Schindl, Dr E. Walker en collaboration avec Dr E. Koller (DPMC)*

Une technique de dépôt de couches minces (rf. magnetron sputtering) a été utilisée pour étudier la croissance épitaxiale de GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Gd-123) et Nd<sub>1+y</sub>Ba<sub>2-y</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (Nd-123) sur des monocristaux d'Ag orientés. Les orientations de croissance entre la maille de la phase supraconductrice et les plans cristallins (100), (110) et (111) de l'argent ont été étudiées par rayons-X.

Dans tous les cas, la phase 123 croît avec l'axe *c* perpendiculaire au plan du monocristal d'argent. Cependant des différences apparaissent dans l'orientation des mailles dans le plan. Aucune orientation préférentielle n'a été trouvée pour du Gd-123 déposé sur de l'Ag (111). Deux orientations biaxiales, séparées par 45°, ont été observées dans le cas de l'Ag (100), et une unique orientation biaxiale sur de l'Ag (110). La largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics est de 12° et 30° respectivement.

Si les résultats sont en principe similaires pour les deux composés Gd-123 et Nd-123, une amélioration prometteuse a été obtenue avec le Nd-123. Une largeur à mi-hauteur des pics de 3° a été observée sur les couches de Nd-123 déposées sur de l'Ag (110). Dans le cas de l'argent (100), le rapport des intensités des pics entre les deux orientations est modifié par un facteur 10 pour le Nd, comparé au cas du Gd où les deux orientations présentent des intensités similaires.

Ces résultats montrent qu'il y a une bonne compatibilité entre l'argent et le supraconducteur; une couche tampon n'est donc pas nécessaire. Utiliser des monocristaux d'argent orienté est donc une alternative pour des substrats plus économiques lors de la préparation à grande échelle de rubans supraconducteurs. L'Ag est aussi un substrat très prometteur pour obtenir des rubans supraconducteurs de grandes longueurs, comme le montrent nos recherches sur la texturation de l'argent et la pyrolyse d'aérosols (technique de dépôt) que nous poursuivons parallèlement.

### 3.4.2 Préparation d'argent texturé

*Dr HL. Suo, Dr J.-Y. Genoud, M. Schindl, Dr E. Walker en collaboration avec Dr F. Cléton (CIME, EPFL, Lausanne)*

L'intérêt de techniques de dépôt rapides et donc économiques de supraconducteurs à forts courants critiques sous champ magnétique de type Re-BCO ou Tl2223 s'est fait grandissant ces deux dernières années. Les techniques communément utilisées de nos jours font appel à des systèmes de dépôt sous haut vide propres aux couches minces, rendant une extension vers des dimensions industrielles très difficile. Notre optique vise à produire des rubans relativement épais (1-5  $\mu\text{m}$ ) pouvant transporter un courant important. Nous avons choisi d'utiliser comme substrat des rubans texturés d'argent, en raison de la bonne compatibilité chimique et des possibilités de croissance épitaxiale dont nous parlons dans un chapitre séparé du présent rapport. Les techniques de dépôts rapides étudiées dans notre groupe comprennent les dépôts électrochimiques et la pyrolyse d'aérosol. Nous avons parallèlement poursuivi notre recherche sur la texture de rubans d'argent.

Nous avons présenté l'année dernière une étude détaillée sur la formation de rubans d'argent texturé  $\{100\}\langle 001\rangle$ , texture dite cubique. Nous tenons à mentionner ici qu'au niveau international c'est surtout au Japon qu'un effort important dans ce type d'argent est en cours. La compagnie japonaise Hitachi produit des longueurs de 50 cm de ce type de ruban texturé. Cette texture demande toutefois le dépôt d'une couche tampon, généralement du  $\text{CeO}_2$  pour garantir la bonne croissance épitaxiale. Nous avons donc cherché à maîtriser la croissance d'un autre type de ruban, partant de l'orientation  $\text{Ag}\{110\}$ .

La texture  $\{110\}\langle uvw\rangle$  est une texture dite de déformation. Elle est aisément obtenue après laminage à froid dans des métaux F.C.C à basse énergie de défaut d'empilement (SFE : stacking fault energy) mais est instable à haute température. La difficulté de notre recherche est d'arriver à stabiliser cette texture aux hautes températures utilisées pour le dépôt du supraconducteur. Cette texture apparaît après recristallisation dans des métaux B.C.C comme des alliages Si-Fe. Un modèle de recristallisation secondaire ou de croissance sélective de grains a été proposé pour expliquer la formation de cette texture. Ce modèle a été à la base de nos recherches en vue d'obtenir sur des rubans d'argent la texture  $\{110\}$ .

Nous avons montré qu'une texture  $\{110\}\langle 112\rangle$  se forme dans des rubans d'Ag après laminage à froid, suivi d'un recuit sous vide primaire de 4h à 800°C. Un chauffage rapide jusqu'à 500°C suivi d'une rampe lente assure la formation de grains de grande taille ayant l'orientation désirée. Des rubans présentant une orientation  $\{110\}\langle 112\rangle$  unique et homogène sur 25 cm ont été produits. Les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction aux rayons X sont inférieures à 6° dans les trois figures de pôle. La stabilité de ces rubans a été testée par un recuit supplémentaire à 900°C : la texture n'est pas modifiée, ce qui assure que ces rubans peuvent être utilisés pour le dépôt d'oxyde supraconducteur. Nous les utilisons actuellement pour produire des rubans à base de Tl par électrodéposition ou de Y123 par pyrolyse d'aérosol. Ces rubans font également l'objet de collaboration avec l'Imperial College de Londres, l'Université de Gènes, le

CNRS de Grenoble et l'Université de Karlsruhe et les entreprises européennes ABB de Baden, Pirelli en Italie et Schneider en France, ce qui nous permettra d'avoir une participation active dans d'importants projets européens dans le domaine des rubans épais de la seconde génération.

### 3.4.3 **Préparation de rubans supraconducteurs à base de Thallium par dépôt électrochimique**

*Emilio Bellingeri*

Le développement du système d'électrodéposition de couches épaisses de supraconducteurs à base de thallium a été poursuivi et les premiers échantillons ont été produits.

La cellule de dépôt, composée de trois électrodes : *working electrode* - substrat d'argent -, *counter* - platine -, *reference* - Ag/AgNO<sub>3</sub> - est scellée et l'atmosphère contrôlée pour éviter les contaminations de la solution. Tous les paramètres de la cellule (potentiels, pH, température) sont contrôlés par ordinateur. Ce contrôle précis assure une bonne reproductibilité des résultats, même pour le système complexe étudié, qui contient jusqu'à six composés chimiques différents.

Le rapport des constituants du bain est modifié empiriquement pour produire la stoechiométrie correcte nécessaire à la formation de la phase supraconductrice.

Les couches déposées par électrochimie forment un mélange à l'échelle atomique très réactif : les temps et les températures de réactions sont ainsi fortement réduits par rapport à la méthode usuelle de calcination des poudres.

L'étape suivante est l'oxydation des précurseurs ainsi que la synthèse de la phase supraconductrice, cette étape étant effectuée dans un four à haute pression gazeuse (50 bar He/1 bar O<sub>2</sub>) afin de limiter les pertes de thallium.

Les temps typiques de fabrication d'une couche d'une épaisseur entre 3 et 5 µm sont de 7 min. pour le dépôt par électrochimie et d'une heure pour la synthèse à haute pression. Ce temps extrêmement court est un des grands avantages de cette technique. Notre système prototype permet d'autre part la fabrication de grandes longueurs : des rubans de 50 cm ont été produits dans les mêmes conditions.

Des substrats texturés d'argent et de céramiques monocristallines ont été utilisés pour introduire une orientation biaxiale des grains supraconducteurs par croissance épitaxiale. Différentes textures d'Ag ont été testées : les rubans d'argent texturé (110) ont donné les meilleurs résultats pour la croissance épitaxiale des phases supraconductrices à base de Thallium. Cette texture peut être obtenue par déformation et recristallisation de rubans d'argent pur, ce travail fait l'objet d'un projet de notre groupe dont les résultats sont décrits séparément dans le présent rapport.

Des couches d'une épaisseur entre 3 et 5 µm de Tl(1212) et Tl(1223) ont été produites. Des observations par microscopie électronique montrent un alignement biaxial des grains. Cet alignement est confirmé par diffraction des rayons-X : FWHM=4°, *rocking curve* (004). Des mesures magnétiques et de transport ont montré des températures critiques de 60 K et 118 K respectivement, pour les phases Tl(1212) et Tl(1223).

### 3.4.4 Croissance biaxiale de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sur argent texturé et $\text{SrTiO}_3$ par pyrolyse d'aérosol

*Dr J.-Y. Genoud, Dr HL. Suo, M. Schindl, Dr E. Walker*

Le but de ce projet de recherche est d'obtenir des rubans supraconducteurs de phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (Y-123) sur de l'argent afin de profiter des propriétés intrinsèques de cette phase, en particulier de son haut champ magnétique d'irréversibilité. Pour obtenir des courants critiques élevés, il a été établi qu'un alignement biaxial des grains supraconducteurs d'Y-123 était indispensable. Dans une optique d'application à grande échelle, nous voulons obtenir une croissance épitaxiale de la phase Y-123 sur des rubans d'argent texturé. Ces derniers peuvent être obtenus par laminage et recristallisation et font l'objet d'un autre projet de recherche de notre groupe, présenté dans les pages précédentes.

Le dépôt de Y-123 sur l'argent texturé s'est fait par pyrolyse d'aérosol. Dans cette méthode, les éléments à déposer sont "sprayés" sur le substrat chauffé. Cette technique comprend trois étapes :

1. A partir d'une solution aqueuse de nitrates de Cu, Y et Ba, obtention de fines gouttelettes par excitation à l'aide d'un piézoélectrique. La fréquence d'excitation est de 800 kHz, ce qui donne des gouttelettes (aérosol) de quelques microns de diamètre.
2. Un gaz de transport, dans notre cas de l'argon, projette l'aérosol contre le substrat chaud.
3. A l'approche du substrat, on observe l'évaporation du solvant et la sublimation du précipité. La phase supraconductrice Y-123 se forme lorsque le substrat se trouve dans la bonne plage de température.

Durant cette année, nous avons construit le système de dépôt et effectué les premiers tests. Ces essais préliminaires, utilisant des rubans d'argent non texturés, nous ont montré tout d'abord que la stœchiométrie de la solution joue un rôle important. En effet, une solution à base de Y, Ba et Cu en proportion 1:2:3 produit un excès d'oxyde de cuivre sur le substrat. Il faut donc utiliser une solution pauvre en nitrate de cuivre. Dans ce cas, on obtient des couches de Y-123 avec l'axe  $c$  perpendiculaire au substrat, si ce dernier se trouve dans une plage de température comprise entre 820°C et 860°C. Les dépôts durent de 3 à 7 minutes, et un traitement thermique (1h-2h à la température de dépôt, sous air) permet ensuite de faire croître les grains. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de quelques microns.

Des dépôts sur des monocristaux de  $\text{SrTiO}_3$  (100) ont également été effectués. Dans ce cas, la plage de température allait de 850°C à 900°C, les autres conditions étant similaires à celles utilisées avec les rubans d'argent. La croissance a eu lieu dans ce cas avec majoritairement l'axe  $a$  perpendiculaire au substrat, et avec une texture biaxiale dans le plan  $b-c$ . Les largeurs à mi-hauteur des pics dans le plan sont de 4°. Les toutes premières mesures de transport obtenues très récemment, ont donné les valeurs de 84 K pour  $T_c$  et de 10000 A/cm<sup>2</sup> pour  $J_c$  à 77K, 0T. Après avoir résolu ces problèmes initiaux des progrès rapides sont attendus dans l'année courante.

### **3.4.5 Optimisation sur les rubans mono- et multifilamentaires à base de Bi,Pb(2223)**

*R. Passerini, G. Witz, Dr F. Marti, Dr M. Dhallé, E. Giannini, S. Heck*

Les nombreux paramètres, type de calcination, homogénéité de la poudre, traitements thermo- mécaniques, densité, phases en présence, atmosphère de recuit, impuretés, tailles des grains, déformations intermédiaires, etc., qui interviennent dans la fabrication des rubans rendent le processus délicat. Par conséquent la modification de l'un des paramètres nécessite une optimisation des conditions de traitement afin de retrouver les propriétés optimales. Les études d'optimisation ont été poursuivies, en particulier sur différentes poudres commerciales prêtes à l'emploi (calcinées) acquises en vue d'écourter la durée de fabrication des rubans supraconducteurs standards. Il s'agit de poudres provenant de chez Solvay et Aventis. D'autre part, nous avons également travaillé avec des précurseurs coprécipités (oxide et carbonates de Furuuchi) dont la stœchiométrie est différente des compositions employées jusqu'alors ( $\text{Bi}_{1.72}\text{Pb}_{0.34}\text{Sr}_{1.83}\text{Ca}_{1.97}\text{Cu}_{3.13}\text{O}_{10}$  pour les rubans mono- et  $\text{Bi}_{1.80}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00}\text{Ca}_{2.20}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10}$  pour les multi-filamentaires), ceci en vue de déterminer la composition la plus favorable.

Le traitement thermo-mécanique appliqué aux rubans reste l'étape clef en vue de la fabrication d'échantillons de bonne qualité, c'est-à-dire avec des courants de transport élevés. L'effet des différents paramètres intervenant dans les recuits doit être analysé afin d'assurer une meilleure efficacité des traitements thermiques et un meilleur contrôle de ces derniers. Ainsi nous avons installé et calibré un four à trois zones de manière à obtenir un faible gradient thermique ( $10^\circ$ ) sur environ trente centimètres. De plus l'influence des vitesses de rampe pour les recuits à l'air et sous 7%  $\text{O}_2$  a été étudiée sur des rubans de stœchiométries différentes.

Des améliorations sur les machines de déformation ont été apportées, la presse destinée aux grandes longueurs à été modifiée de manière à obtenir une déformation plus homogène des rubans.

### **3.4.6 Préparation de rubans de Bi,Pb(2223) avec des barrières d'oxydes isolantes entre les filaments**

*G. Witz, R. Passerini, Dr F. Marti, E. Giannini, Dr M. Dhallé, en collaboration avec Dr K. Kwasnitza (PSI, Villigen) et Dr M. Leghissa (Siemens AG, Erlangen, Allemagne)*

Les pertes AC des rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) limitent leur champ d'application en régime alternatif. Il est possible de réduire ces pertes en torsadant le ruban ainsi qu'en utilisant une gaine en alliage (Ag-Mg, Ag-Ti, Ag-Au,...) à la place de l'argent. Ces deux méthodes ne diminuent que faiblement les pertes AC; de plus l'emploi d'alliages pose des problèmes dus aux réactions entre la gaine et le Bi,Pb(2223). Nous avons développé depuis deux ans une nouvelle méthode pour diminuer les pertes AC en introduisant une barrière d'oxyde isolante entre les filaments.

Cette année nous nous sommes concentrés sur la réduction des pertes AC. Pour permettre l'utilisation d'une longueur de torsadage de l'ordre de 10 mm, nous avons modifié le processus de déformation en utilisant le laminage à deux axes à la place du laminage standard. Ceci permet une plus grande homogénéité du ruban et limite le flux de la barrière vers les extrémités du ruban durant la déformation. Nous avons réussi à réduire les pertes AC à 50 Hz et sous un champ de 0.1 T à une valeur de 0.33 mW/Am, ce qui représente actuellement la plus faible valeur mesurée, et se rapproche des exigences de l'industrie pour certaines applications (transformateur); malheureusement les capacités de transport sont toujours insuffisantes.

Nous avons commencé l'étude de barrières insérées sous forme de feuilles métalliques qui sont oxydées lors de la réaction et deviennent ainsi isolantes. Ce processus limiterait les problèmes de déformation dus à la faible ductilité des oxydes. Nous avons essayé pour l'instant des feuilles de Mg, mais la formation d'alliage Ag-Mg et la diffusion du Cu dans le

Mg n'a pas permis de former le Bi,Pb(2223), les épaisseurs initiales des feuilles utilisées étant trop importantes. Les efforts se concentrent maintenant sur la préparation de feuilles plus minces, l'épaisseur initiale pour obtenir des barrières de  $\sim 1 \mu\text{m}$  étant 20  $\mu\text{m}$ .

### **3.4.7 Développement du laminage à deux axes sous tension**

*Dr F. Marti, G. Witz, Dr E. Walker, S. Heck, R. Passerini*

Le laminage à deux axes est une technique de déformation intéressante pour remplacer l'étirage ou le laminage standard pendant le processus de déformation. Son défaut est d'induire une densité importante de la céramique ce qui limite sa ductilité. Dans le but de réduire la densité de la céramique durant la déformation, nous avons décidé d'ajouter des moteurs électriques permettant d'appliquer une tension avant et après le laminage.

Nous avons installé deux moteurs programmables et deux roues permettant d'appliquer des tensions de 0 à 500 N, un système de pinces reliées à un câble passant par une poulie, ce qui permet de tirer le ruban d'une manière rectiligne jusqu'à la roue, puis de fixer le ruban sur la roue. Ce design permet d'éviter la torsion du ruban lorsque la pince arrive sur la roue, ce qui cause de fréquentes ruptures du ruban. Les premiers tests se sont révélés très prometteurs et seront poursuivis dans le but de produire des conducteurs de Bi(2223) ayant une configuration de fils ronds ou carrés.

## **3.5 Mesures à basse température**

### **3.5.1 L'influence du dopage par le plomb sur les propriétés d'ancrage de la phase $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$**

*D. Lafage, Dr M. Dhallé, Dr E. Walker, E. Giannini*

Parmi les supraconducteurs à haute  $T_c$ , les phases Bi(2212) et Bi(2223) sont actuellement toujours les seules qui permettent d'obtenir économiquement des courants

critiques suffisamment élevés sur de grandes longueurs. Malheureusement, à cause de leur anisotropie intrinsèque, ce sont aussi les phases qui possèdent les champs d'irréversibilité les plus bas. Néanmoins, le dopage des mono-cristaux de la phase Bi(2212) par le Pb permet d'introduire des centres d'ancrage de flux magnétique et ainsi d'augmenter ces champs d'irréversibilité au-dessus desquels le courant critique est zéro (voir ci-dessus). Nous avons essayé de reproduire ces résultats dans la céramique polycristalline de Bi(2212), afin de l'utiliser éventuellement dans une poudre précurseur de la phase Bi(2223) avec des propriétés d'ancrage améliorées.

Nous avons préparé une série des poudres de composition nominale  $\text{Bi}_{2.2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  avec des taux de dopage  $x$  entre 0 et 0.8. L'analyse structurale à l'aide des rayons X et de la micro-sonde EDX montre que le Pb entre bien dans la structure cristalline Bi(2212), jusqu'à une limite de solubilité  $x \approx 0.4$  pour des poudres recuites à l'air, et  $x \approx 0.6$  pour des recuits sous argon. Cependant, des mesures détaillées des boucles d'aimantation à l'aide d'un VSM montrent que dans ces poudres polycristallines le dopage par le Pb n'a aucune influence sur les propriétés d'ancrage. Ceci est en contraste direct avec les résultats obtenus avec le même type de mesures sur des monocristaux. Cette étude sera poursuivie et nous espérons qu'une analyse structurale plus poussée (TEM) nous permettra de comprendre l'origine cette différence de comportement, l'hypothèse la plus avancée étant une homogénéité de Pb plus grande dans le cas des monocristaux, donnant lieu à une démixtion au niveau du nanomètre.

### 3.5.2 **Effet de traction longitudinale sur le courant critique de rubans de Bi(2223)**

*R. Passerini, Dr M. Dhallé, Dr L. Porcar, Dr F. Marti, G. Witz en collaboration avec Dr B. Seeber (GAP) et Dr G. Grasso (INFM Gênes)*

Des rubans mono- et multifilamentaires de Bi,Pb(2223) ont été mesurés en champ magnétique à 4.2 K ( $\mu_0 H < 7$  T) et 77 K ( $\mu_0 H < 0.8$  T) à différents taux d'élongation. Le dispositif expérimental nous permet d'appliquer une force longitudinale *in-situ* sur le ruban et son support tout en contrôlant son élongation à l'aide d'un extensomètre fixé sur l'échantillon. Les mesures de courants critiques en fonction du taux de déformation révèlent la présence d'un plateau dans la courbe  $I_c(\epsilon)$  jusqu'à une valeur limite  $\epsilon_{irr}$  à partir de laquelle une chute irréversible du courant critique apparaît. Le comportement des différents rubans testés correspond aux prévisions du modèle développé par Ten Haken (« Irreversible  $I_c$  Reduction Model ») selon lequel le plateau est causé par la précontrainte exercée par la matrice d'Ag sur le cœur supraconducteur.

Des mesures en champ magnétique perpendiculaire montrent que la proportion des joints de grain électriquement forts par rapport aux joints faibles augmente avec l'élongation. Par conséquent les joints de grain électriquement forts sont également les joints mécaniquement forts. En complétant ces données par des mesures effectuées en variant l'orientation des rubans dans un champ magnétique fixe, nous pouvons déterminer par l'intermédiaire de différents modèles la fonction  $F(\phi)$ , caractérisant la distribution d'orientation des plaquettes de Bi,Pb(2223) qui conduisent le courant (les joints de grain qui ont cédé sous la tension longitudinale ne sont donc plus comptabilisés).  $F(\phi)$  ne semble pas être modifiée par la déformation longitudinale, ce

qui suggère deux observations : les cassures entre grains sont indépendantes de l'angle de désorientation  $\phi$ , de plus les propriétés conductrices d'un joint de grain (c. à d. fort ou faible) ne sont pas directement reliées à la désorientation  $\phi$  entre les grains.

### **3.5.3 La longueur de transfert dans des rubans multifilamentaires de Bi,Pb(2223) à gaine composite**

*K. Lanfranchi, Dr M. Dhallé, Dr L. Porcar, G. Witz*

Les caractéristiques V-I des rubans multifilamentaires de Bi(2223) avec des barrières électriques autour des filaments montrent une partie linéaire à bas courant. La résistance correspondante décroît de manière exponentielle quand on s'éloigne des contacts de courant. Ce comportement est causé par le fait que le passage du courant de la gaine extérieure d'Ag aux filaments supraconducteurs est 'rétardé' par les barrières hautement résistives. Par conséquent, proche des contacts, le courant passe toujours principalement dans la gaine métallique. En mesurant de façon détaillée le champ électrique à la surface du ruban en fonction de la distance au contact le plus proche, on peut estimer à l'aide d'un modèle assez simple la résistivité des barrières électriques.

Cette technique de mesure nous a permis de démontrer que la résistivité des barrières en BaZrO<sub>3</sub> utilisées dans les rubans à faibles pertes AC (voir ci-dessus) est effectivement bien supérieure à celle de l'argent pur (d'un facteur de  $\sim 10^6$ ). Néanmoins, cette résistivité est toujours de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle attendue pour une couche de BaZrO<sub>3</sub> continue et homogène. Afin de vérifier la validité du modèle utilisé dans l'analyse des données, nous avons préparé des rubans dans lesquels les filaments étaient arrangés en colonnes. Ceci nous a permis de les découper de façon contrôlée, de telle manière que le courant soit forcé de passer à travers des barrières d'un groupe de filaments à un autre. La mesure du champ électrique dans une telle zone de 'transfert forcé' a confirmé les résultats obtenus dans la proximité des contacts. On peut en conclure qu'à présent la continuité et l'homogénéité des barrières électriques ne sont pas encore idéales et qu'on peut encore s'attendre à des progrès dans la suppression des pertes AC de couplage grâce à l'optimisation des techniques de déformation et du choix des matériaux de la barrière.

### **3.5.4 L'anisotropie du courant critique en champ magnétique des rubans de Bi,Pb(2223)**

*Dr M. Dhallé, Dr F. Marti, R. Passerini, G. Witz, Dr L. Porcar*

La densité de courant critique des rubans de Bi,Pb(2223) en champ magnétique montre un régime où  $J_c$  est déterminé par le mouvement des segments bi-dimensionnels des 'lignes' de flux, situés dans les plans de CuO de cette phase. La densité de ces 'pancake vortices' est déterminée uniquement par la composante du champ perpendiculaire à ces plans. Comme les rubans sont texturés, leurs valeurs de  $J_c$  dépendent fortement de l'angle entre le champ appliqué et le ruban. La mesure de cette dépendance et la comparaison avec le comportement idéal attendu dans le cas d'une texture parfaite, permet d'analyser la 'texture efficace', c'est-à-dire l'orientation de ces grains Bi,Pb(2223) qui participent au transport du courant.

Nous avons comparé différentes méthodes pour cette analyse et avons montré qu'elles mènent à des résultats comparables. En appliquant cette analyse à des rubans déformés de manière différente on trouve que la déformation par laminage induit une meilleure texture que par pressage. De plus, dans tous les rubans étudiés, cette texture efficace ne dépend ni de la température, ni du champ magnétique appliqué. En combinant cette technique de mesure avec l'application d'une tension longitudinale (voir ci-dessus), nous avons trouvé, contrairement à l'attente, que les dommages micro-structurels causés par l'élongation des rubans n'influencent pas leur texture efficace. Cette conclusion met en doute le rapport direct entre la texture locale et la 'qualité' électrique des joints de grains. Ainsi, elle démontre la nécessité d'obtenir une meilleure compréhension de la relation entre la micro-structure et la connectivité électrique dans ces rubans.

## 4 Groupe du Professeur J. Sierro

*Prof. J. Sierro, Prof. tit. A. Junod, Dr F. Bouquet (du 01.03.99 au 30.09.99), Dr. D. Jaccard, Dr T. Plackowski (dès le 01.12.99), Dr S. Raymond, Dr B. Revaz (jusqu'au 28.02.1999), Dr H. Wilhelm, A. Holmes (dès le 01.10.99), Y. Wang (dès le 01.03.99), R. Cartoni, A. Naula*

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

*Prof. tit. A. Junod, Dr B. Revaz, Dr F. Bouquet, Dr T. Plackowski, Y. Wang*

#### 4.1.1 Chaleur spécifique de supraconducteurs sous champ magnétique

##### ***Nouveau calorimètre à basse température.***

Le calorimètre à relaxation thermique utilisable dans le domaine de température 1-25 K et dans des champs magnétiques de 0 à 16 T a été reconstruit dans le but (a) d'éviter les problèmes de contact thermique et de calibration liés au thermomètre du type « Cernox », (b) de réduire la capacité calorifique du support d'échantillon, et (c) d'améliorer la stabilisation de la température. Le logiciel a été réécrit dans un langage moderne (Delphi), et offre maintenant la possibilité de mesurer la chaleur spécifique en température ascendante et descendante avec une densité de points importante sur l'axe de la température. La capacité thermique à vide a été déterminée en fonction de la température. Sa variation en fonction du champ magnétique est négligeable, ce qui simplifie le dépouillement des résultats. Enfin la chaleur spécifique d'échantillons de calibration en argent a été déterminée pour plusieurs valeurs de la masse comprises entre 5 et 20 mg, avec pour résultat une précision meilleure que 1%.

##### ***Symétrie de la fonction d'onde des paires de Cooper dans Y-123***

La mise à jour du calorimètre a permis d'attaquer dans les meilleures conditions l'étude de la contribution anormale liée à la symétrie  $d$  de la fonction d'onde des paires de Cooper dans le supraconducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.00}$ . Pour cela, A. Erb (groupe du Prof. R. Flükiger) a mis à notre disposition un cristal maclé de très haute pureté, obtenu par croissance dans un flux dans un creuset de  $\text{BaZrO}_3$ , et qui a pour propriété exceptionnelle de ne montrer pratiquement aucune contribution magnétique extrinsèque du type Schottky. Une concentration de 0,1% seulement de moments magnétiques  $S = \frac{1}{2}$  par atome de cuivre, valeur habituelle dans la littérature, suffirait à masquer la contribution « d-wave ». Dans le cas présent, la concentration a pu être estimée à environ 0,006%. Donc pour la première fois il a pu être possible de mettre en évidence la contribution « d-wave » dans les résultats bruts de mesure, sans recourir à des techniques élaborées mais parfois suspectes d'ajustements de modèles comprenant de nombreux paramètres corrélés. Ces mesures ont été poursuivies jusqu'à un champ magnétique très élevé,  $B = 14$  T. Egalement pour la première fois, on a pu

étudier indépendamment les trois configurations du champ par rapport aux axes cristallographiques : en plus de  $B//[001]$ , soit perpendiculairement aux plans  $\text{CuO}_2$ , nous avons obtenu des données pour  $B//[110]$ , soit selon les nœuds de la fonction d'onde des paires, et  $B//[100]$  ou  $[010]$ , soit selon la direction antinodale.

La symétrie de la fonction d'onde des paires a déjà suscité énormément d'intérêt sur le plan théorique. Les modèles courants attribuent la variation de la chaleur spécifique en fonction du champ magnétique dans l'état mixte à basse température au décalage d'énergie par effet Doppler pour les porteurs de charge circulant autour d'un vortex. Dans ce contexte, les résultats de chaleur spécifique peuvent être mis en rapport avec des grandeurs microscopiques telles que : rapport d'anisotropie  $\Gamma$ , bande interdite  $\Delta_0$ , vitesse de Fermi  $v_F$ , pente du gap  $v_2 = \partial\Delta_k/\partial p_\perp$  à la surface de Fermi perpendiculairement à la direction des nœuds de la fonction d'onde, constante de Sommerfeld  $\gamma$ , champ critique supérieur  $B_{c2}$ , rapport de masses effectives  $m^*/m$ , longueur de cohérence  $\xi$ , vecteur de Fermi  $k_F$ , température de Fermi  $T_F$ , etc. En se basant sur nos résultats expérimentaux ainsi que sur des mesures d'effet tunnel, de conductivité thermique à très basse température et de photoémission disponibles dans la littérature, il a été possible d'établir un ensemble surdéterminé mais cohérent pour tous ces paramètres, dans le cadre d'un modèle simplifié à une bande bidimensionnelle à la surface de Fermi. Ce modèle rend compte quantitativement du passage d'un régime où la chaleur spécifique électronique dépend du carré de la température à bas champ ( $C = \alpha T^2$ ) à un régime où elle dépend de la racine du champ appliqué à haut champ ( $C = ATB^{1/2}$ ). Ceci constitue un argument fort, valable pour le volume entier de l'échantillon, en faveur de la symétrie  $d_{x^2-y^2}$ . Cependant la variation de la chaleur spécifique en fonction de la direction du champ magnétique pour une amplitude de champ donnée ne confirme pas les prédictions théoriques dans leur état actuel, et suggère des développements allant au-delà d'une théorie de London et d'un modèle à une bande.

### ***Cristaux de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ non maclés***

Les cristaux de haute pureté du supraconducteur à haute température  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  synthétisés dans des creusets de  $\text{BaZrO}_3$  à Genève par A. Erb sont maclés. Ceci exclut l'étude de l'anisotropie dans le plan basal. Nous avons donc collaboré avec le Dr. S. Tajima (ISTEC, Tokyo, Japon) pour voir si des cristaux non maclés, élaborés par d'autres méthodes, étaient de qualité suffisante pour en étudier l'anisotropie. Deux sujets d'étude ont été retenus : (a) pour un champ magnétique fixé, une anisotropie de 30% de la chaleur spécifique à basse température est prédite dans un supraconducteur « d-wave » propre entre les directions nodale  $[110]$  et antinodale  $[100]$  (ou  $[010]$ ). L'observation de cette variation constituerait une preuve directe et indépendante de la symétrie de la fonction d'onde des paires. Cet effet est réduit si le cristal est orthorhombique maclé, d'où l'intérêt de travailler avec  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  démaclé. (b) Des mesures de profondeur de pénétration  $\lambda$  par des techniques de micro-ondes ont indiqué une forte anisotropie dans le plan basal, de l'ordre de  $\lambda_a/\lambda_b = 1.5$  à 2, ce qui devrait se refléter dans l'anisotropie de la longueur de cohérence, et reste à confirmer par une mesure de volume.

Nous avons donc mesuré la chaleur spécifique à basse température de deux cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  en provenance de l'ISTEC dans divers champs magnétiques pour tester le point (a). Il s'est avéré que la concentration de moments magnétiques extrinsèques, de l'ordre de 0,1% par atome de cuivre, masque totalement les effets recherchés en y superposant une contribution du type Schottky importante. En gardant le cristal le moins maclé, nous avons alors mesuré la chaleur spécifique près de la transition supraconductrice en orientant le champ selon les axes a, b et c pour déterminer les rapports d'anisotropie, point (b). L'absence de différence significative entre les orientations B//a et B//b permet de fixer une limite supérieure de 1.2 à l'anisotropie de la longueur de cohérence dans le plan *ab*. Par ailleurs, pour un champ magnétique appliqué selon l'axe *c*, le cristal ne présente pas de pics de fusion du réseau de vortex. Une continuation éventuelle de ces projets demanderait une sélection plus serrée des échantillons.

### ***Fusion du réseau de vortex et effet « fishtail »***

Il a été démontré au cours des recherches résumées dans les rapports précédents (a) que l'effet « fishtail », ou maximum de l'irréversibilité magnétique du supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  dans l'état mixte pour un champ intermédiaire, était d'origine extrinsèque ; (b) que l'ancrage des vortex produisant l'effet « fishtail » était causé par des amas de lacunes d'oxygène ; (c) que l'effet « fishtail » pouvait être éliminé soit en comblant ces lacunes par oxygénation, soit en les empêchant de se rassembler en amas ; (d) que l'observation des pics de chaleur spécifique marquant la fusion du réseau de vortex était incompatible avec la présence de l'effet « fishtail », le réseau de vortex étant alors désordonné par l'ancrage. Une pièce expérimentale manquant au puzzle était la réalisation d'un échantillon sous-dopé, donc caractérisé par des lacunes d'oxygène, mais dans lequel l'effet « fishtail » était absent et les pics de fusion présents. Ces propriétés peuvent être obtenues selon le modèle en subdivisant les amas de lacunes en unités trop petites pour ancrer efficacement les vortex. C'est maintenant chose faite avec un échantillon de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  recuit à haute température et sous haute pression d'oxygène, puis trempé. Des pics de fusion du réseau de vortex ont été observés dans les courbes de chaleur spécifique pour des champs de 8, 11 et 14 T appliqués selon l'axe *c*, et l'hystérésis magnétique mesurée dans un magnétomètre à SQUID ne montre pas de maxima. Ceci constitue donc une confirmation supplémentaire du modèle élaboré par A. Erb sur l'effet « fishtail » dans la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .

### ***AlSr<sub>2</sub>ErCu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>***

Dans le cadre de notre participation à l'Institutional Partnership No 7IP-050162, nous avons mesuré pour le Dr. A. Mirmelstein de Ekaterinburg (Russie) la chaleur spécifique à basse température de la phase « 123 »  $\text{AlSr}_2\text{ErCu}_2\text{O}_7$  en fonction du champ magnétique pour aider à déterminer la configuration des niveaux magnétiques.

### 4.1.2 *Chaleur spécifique de micro-échantillons*

Certaines phases ne sont disponibles sous forme monocristalline que pour des masses très faibles. La calorimétrie adiabatique (à haute température) ou par relaxation (à basse température) dont nous disposons demande des masses de 10 mg au minimum. Nous avons donc mis au point un calorimètre à chauffage alternatif, basé sur une réalisation du CEA/DRFMC/SPSMS/LCP à Grenoble, qui permet par des techniques de détection synchrone d'obtenir des résultats semi-quantitatifs avec des masses de l'ordre du milligramme au microgramme. Des modifications permettent de travailler à très basse fréquence tout en gardant un rapport signal/bruit de l'ordre de 0,01%. Le bon fonctionnement a été vérifié en mesurant la chaleur spécifique d'un cristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  au voisinage de sa transition supraconductrice.

### 4.1.3 *Chaleur spécifique sous très haute pression*

Le développement précédent a permis d'envisager la mesure d'échantillons utilisés dans les expériences sous très haute pression menées par le groupe du Prof. J. Sierro. Une cellule de pression à enclumes de carbure de tungstène, de saphir ou de diamant présente un espace expérimental dont les dimensions sont de l'ordre de 0,5 à 1 mm de diamètre et 0,05 à 0,1 mm d'épaisseur. La présence d'un milieu transmetteur de pression (par ex. stéatite) entre les enclumes et l'échantillon ajoute une complication en rendant les fuites thermiques inévitables. Les techniques pour amener des connexions électriques à l'échantillon sont toutefois connues. Dans une collaboration avec D. Jaccard et H. Wilhelm du DPMC, nous avons appliqué la méthode alternative de mesure de la chaleur spécifique à ces conditions, et trouvé un domaine de fréquence tel que les fuites thermiques et les temps de relaxation internes ne masquent pas le signal utile. Le rapport bruit/signal est meilleur que 0,1%. Des tests ont montré qu'il est possible de travailler dans le domaine de température entre 0,3 K et 100 K environ. Dans les expériences que nous avons menées en 1999, la pression allait jusqu'à 9 GPa, dans des enclumes de carbure de tungstène, ce qui constituait un record pour ce type de mesures de chaleur spécifique. Des mesures dans des enclumes de diamant devraient placer la limite aux alentours de 20 GPa.

Le potentiel d'une telle technique est énorme dans la recherche. En effet, la chaleur spécifique est une mesure fondamentale, sensible au volume, qui apporte des informations sur toutes les excitations d'un système et sur les transitions de phases. Les très hautes pressions, qui permettent des variations de volume de l'ordre de 10%, agissent sur les bandes électroniques et forment souvent une alternative propre et réversible au dopage chimique. Les applications aux domaines des fermions lourds et des supraconducteurs à haute température critique en particulier sont prometteuses. L'expérience se prête bien à des mesures relatives, mais les valeurs absolues demandent une calibration indépendante. Comme première application, nous avons donc choisi le système  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  pour trois raisons : il présente des transitions de phases rapprochées dans le domaine 1 à 10 K, nous connaissons sa chaleur spécifique à pression ambiante pour l'avoir mesurée par des techniques classiques (rapport scientifique 1998, §4.1.3), et son comportement sous pression est connu grâce aux mesures de transport (rapport

scientifique 1998, §4.2.1 et 4.2.2). Nous renvoyons à la section 4.2 de ce rapport pour la discussion scientifique des résultats. Ces derniers confirment par une mesure de volume la structure du diagramme de phases établi par des mesures de résistivité.

#### **4.1.4 Chaleur spécifique de couches minces**

Plusieurs groupes du DPMC produisent et étudient des matériaux sous forme de couches minces. Nous travaillons donc à l'évaluation d'un projet de chaleur spécifique sur couches. Les simulations de la cellule de mesure utilisant une géométrie simple sont encourageantes. Le thermomètre local à film mince a été défini et caractérisé.

#### **4.1.5 Propriétés magnétiques**

L'aimantation du monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.93}$  dont la chaleur spécifique est décrite au §6.1 a été mesurée en détail. Cet échantillon est sous-dopé, comporte des lacunes d'oxygène, mais ne présente pas d'effet « fishtail ». Ceci a été vérifié dans le magnétomètre à SQUID pour des températures entre 30 et 80 K et des champs magnétiques entre  $-5$  et  $+5$  T. Les théories décrivant l'effet « fishtail » comme une propriété intrinsèque ne sont donc pas vérifiées. Le champ d'irréversibilité est bas, moins de 1 T à 70 K. Dans les courbes d'aimantation en fonction de la température à 1, 2, 3, 4 et 5 T, des sauts ont été observés, que l'on peut attribuer à la fusion du réseau de vortex. Toutefois du point de vue thermodynamique leur amplitude est trop grande pour être compatible avec la chaleur spécifique. Ceci est attribué à l'irréversibilité résiduelle, qui se manifeste surtout dans les mesures par SQUID du fait de la technique utilisée.

## **4.2 Transport sous haute pression**

*Prof. J. Sierro, Dr D. Jaccard, Dr S. Raymond, Dr H. Wilhelm, A. Holmes, R. Cartoni*

### **4.2.1 Introduction**

Les composés à fermions lourds se prêtent bien à l'étude des transitions de phase quantiques magnétiques. Pour une telle transition, ce sont les fluctuations quantiques (liées au principe d'incertitude) dont l'amplitude est fonction d'un couplage  $J$  ( $J=J_c$  au point critique quantique) qui gouvernent le système à température nulle. Une transition de phase classique est, au contraire, gouvernée par l'amplitude des fluctuations thermiques, fonction de la température  $T$  ( $T=T_c$  au point critique classique). Expérimentalement, la pression ou le dopage permettent d'atteindre facilement un point critique quantique dans les composés à fermions lourds où la température de Néel s'annule du fait de la compétition entre les interactions magnétiques de type RKKY et l'effet Kondo. La problématique que nous abordons est très générale et le diagramme de phase est commun à de nombreux systèmes de la matière condensée (supraconductivité à haut  $T_c$ , effet Hall quantique, modèle d'Ising dans un champ transverse...).

#### 4.2.2 **Supraconductivité de CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>**

Un résultat marquant de cette année est la confirmation de la supraconductivité induite sous pression à l'instabilité magnétique dans le composé CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (voir figure 1). Ce résultat obtenu initialement par le groupe de Cambridge en 1996 n'avait jamais été reproduit jusqu'à présent en dépit d'un effort expérimental important entrepris par différents groupes. La différence entre nos résultats et ceux de Cambridge réside dans la grande plage de supraconductivité trouvée qui s'étend bien au-delà de l'instabilité magnétique sur un intervalle de l'ordre de 5GPa. Cette grande plage de supraconductivité est commune à d'autres composés de la même famille (CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, et éventuellement CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>), ce qui appuie notre résultat. Des cristaux ont été synthétisés au laboratoire dans le four tri-arc et recuits sous haut vide à 1200° C (cf. rapport d'activité 1998).

Une déviation aux lois de liquide de Fermi est trouvée autour de 5GPa soit pour la pression correspondant à l'optimal de T<sub>c</sub> (520 mK). Ce trait caractéristique semble partagé avec le cas des supraconducteurs à haute température critique. Une faiblesse de nos mesures provient du fait que la transition résistive observée est uniquement partielle (chute de 40%). Cependant, un échantillon provenant du même polycristal et mesuré à Grenoble (I. Sheikin, CEA) dans une cellule piston-cylindre présente une transition résistive complète. Cela confirme nos résultats et permet une étude plus pertinente des effets sous champ magnétique. Des mesures de rayons X réalisées sur poudre par R. Cerny (Swiss-Norwegian bealime, ESRF-Grenoble) montrent que les échantillons qui présentent une transition et ceux qui n'en présentent pas diffèrent clairement par leurs paramètres de maille atomique avec un transfert des grandeurs relatives selon les axes a et c de la structure tétragonale.

*Figure 1.* Résistivité de CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> en fonction de la température à différentes pressions. Les anomalies à T<sub>N</sub> et T<sub>c</sub> définissent le diagramme de phase dans le plan (P,T).

### 4.2.3 *Scaling dans CeCu<sub>6</sub>*

Les résultats obtenus en 1998 sur le composé CeCu<sub>5</sub>Au ont motivé la reprise des études sur CeCu<sub>6</sub>, un des prototypes très étudié de composés à fermions lourds paramagnétique de Pauli. Ce composé est "l'équivalent", du point de vue du volume de la cellule élémentaire, de CeCu<sub>5</sub>Au à 3.8GPa. Il semble qu'à pression nulle, CeCu<sub>6</sub> soit en fait très proche du point critique quantique et est peut être même ordonné magnétiquement sous 2.5mK d'après le groupe de Bayreuth. Cela se traduit par l'apparition de deux régimes dans nos mesures. A faible pression (en fait uniquement à P=0 ce qui motive des études ultérieures), un régime critique avec des lois non-universelles caractéristiques du point critique quantique semble persister. Aux plus hautes pressions, un régime bien décrit par des lois d'échelles (scaling avec un seul paramètre, la température de Kondo) est trouvé. Cela montre aussi que les théories simples concernant le diagramme de phase magnétique/non-magnétique et qui ne prennent pas en compte la température de Kondo ne sont pas applicables. En particulier, les lignes de séparation entre les régimes quantiques et de crossover classique-quantique sont mal décrites. Nos mesures sous pression dans CeCu<sub>6</sub> extrapolées au cas de CeCu<sub>5.9</sub>Au<sub>0.1</sub> (concentration critique du système CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub>) peuvent alors expliquer à posteriori pourquoi la résistivité est linéaire dans ce dernier composé jusqu'aux plus basses températures sans hypothèse supplémentaire sur la dimensionalité des fluctuations magnétiques comme proposé par le groupe de Karlsruhe.

### 4.2.4 *Moyens techniques nouveaux*

Les études résumées dans les paragraphes 3 et 4 ont été réalisées dans une seule cellule de pression de type Bridgman à milieu transmetteur de pression solide contenant quatre échantillons (CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> #1, CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> #2, CeCu<sub>6</sub> et CeCu<sub>5</sub>Au). La réalisation de telles cellules est motivée par la lourdeur de la technique mise en oeuvre. Ce projet a nécessité des améliorations du système de mesure de résistivité (gamme 300K - 30mK). Un scanner multifonctions permet de lire en séquence les quatre pico (ou nano)-voltmètres de mesure. Un nouveau programme d'acquisition des données a été écrit à cet effet (Delphi-Pascal).

### 4.2.5 *Résistivité de CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>, CeCu<sub>5</sub>Au, CePd<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> et CeNi<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>*

Pour les solutions solides CeRu<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub> et CeCu<sub>6-x</sub>Au<sub>x</sub>, l'évolution de l'ordre magnétique en fonction de la concentration x peut se comprendre qualitativement par le diagramme de Doniach. Au-dessus d'une concentration critique x<sub>c</sub>, un ordre magnétique à longue portée est induit par effet d'alliage. L'interprétation des résultats de telles expériences est cependant compliquée par l'effet du désordre. L'application de la pression à des composés stoechiométriques (x=1) ordonnés magnétiquement offre la possibilité de traverser la région d'instabilité magnétique. A première vue, le désordre devrait alors jouer un rôle mineur.

A pression ambiante les comportements thermoélectriques de  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  et  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  sont très différents. En appliquant la pression le pouvoir thermoélectrique  $S(T)$  de  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  devient positif et un maximum prononcé se développe vers 200K. A basse température, les transitions magnétiques à  $T_N$  et  $T_C$  sont clairement visibles. A pressions intermédiaires (autour de 6 GPa) un maximum de  $S(T)$  à 10K indique l'effet Kondo sur l'état fondamental. Vers 7GPa, il n'y a déjà plus de signe du magnétisme et la courbe  $S(T)$  devient identique à celle de  $\text{CeRu}_2\text{Si}_2$  à pression ambiante. Le régime non-magnétique de  $\text{CeRu}_2\text{Ge}_2$  est donc atteint sous environ 7GPa.

La résistivité de  $\text{CeCu}_5\text{Au}$  a été mesurée jusqu'à 8GPa et très basse température (30mK) dans la cellule à 4 échantillons décrite au paragraphe 4. Les résultats sont identiques à ceux obtenus en 1998. La seule différence importante est qu'aucune trace de supraconductivité n'a été retrouvée près de  $P_c \sim 4\text{GPa}$ . L'échantillon provenait pourtant du même cristal. Par contre la déviation aux lois de liquide de Fermi est très bien reproduite autour de  $P_c$ . De même nous confirmons que la résistivité résiduelle de  $\text{CeCu}_5\text{Au}$  est très dépendante de la pression. Celle-ci montre un maximum dans la phase magnétique suivi d'une décroissance plus lente pour  $P > P_c$ . Comme une courbe similaire a été obtenue pour la solution solide  $\text{CeCu}_{6-x}\text{Au}_x$ , nous pensons que la résistivité résiduelle est dominée par la contribution magnétique.

La confirmation de la supraconductivité sous pression de monocristaux très purs de  $\text{CePd}_2\text{Si}_2$  à  $T_c=0.5\text{K}$  et  $P=2.8\text{GPa}$  nous a poussé à préparer un échantillon de  $\text{CePd}_2\text{Ge}_2$  dont la supraconductivité est attendue autour de 10GPa. Cette prédiction repose simplement sur la différence des volumes des mailles élémentaires des deux composés. A pression nulle  $\text{CePd}_2\text{Ge}_2$  s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N=1.5\text{K}$ . L'expérience qui est en cours montre que la température d'ordre s'accroît d'environ 0.5K/GPa. La résistivité résiduelle de l'échantillon reste faible.

Nous avons synthétisé au four à induction plusieurs échantillons de  $\text{CeNi}_2\text{Ge}_2$  au voisinage de la composition 1,2,2. En suivant le groupe de Dresde, ces échantillons ont été recuits à 800°C. Pour la série  $\text{CeNi}_{2+x}\text{Ge}_{2-x}$  il se confirme qu'un faible excès de Ni ( $x=0.25$ ) diminue considérablement la résistivité résiduelle. Des rapports de résistivité d'environ 200 ont été obtenus. Le point intéressant est que plus la résiduelle est basse, plus la dépendance en température de la résistivité s'écarte de la loi quadratique du liquide de Fermi et s'approche d'une loi quasi-linéaire en température.

#### **4.2.6 Transition métal/isolant dans $\text{U}_3\text{S}_5$**

En collaboration avec H. Kohlmann du Laboratoire de Cristallographie (Université de Genève) nous avons étudié l'influence de la pression sur la résistivité du composé semi-conducteur  $\text{U}_3\text{S}_5$ . A pression ambiante ce système s'ordonne ferromagnétiquement au-dessous de 20K et a un gap semi-conducteur d'environ 78meV. Le comportement semi-conducteur est presque inchangé sous 5GPa. Ce travail est en cours.

#### 4.2.7 *Supraconductivité de (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>*

Un effort substantiel a été fourni sur ce composé organique unidimensionnel. En effet le diagramme de phase générique des composés de cette famille ainsi que les mesures effectuées jusqu'à 4GPa par le groupe d'Orsay montraient que (TMTTF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> doit être supraconducteur sous une pression un peu supérieure avec  $T_c \sim 1\text{K}$ . Quatre cellules haute pression ont été construites pour la mesure de six échantillons provenant de quatre crus différents, ce qui donne environ 50 courbes de résistivité. Les échantillons ont été fournis par le Prof. D. Jérôme (Université Paris-Sud, Orsay). Les premiers résultats étaient encourageants mais ont été jugés insuffisants. Sous une pression de 4.7GPa la résistivité montrait une chute d'environ 10% au-dessous de 1.2K. Cette anomalie disparaissait sous un champ magnétique de 0.6T. Cependant même à plus haute pression un comportement nettement métallique n'était pas observé. Ce n'est qu'à la fin de l'année que des résultats convainquants ont été obtenus. Le dernier échantillon dont la mesure n'est pas terminée devient clairement métallique. A 4,4GPa sa résistivité chute d'un facteur 3 au-dessous de 1.9K. A 4.7GPa la chute atteint presque un ordre de grandeur et la transition débute vers 2.1K. La transition n'est donc pas encore complète et reste large. Sous un champ magnétique de 0.8T il n'y a plus d'anomalie. La magnétorésistance de la phase normale est très faible. A 0.7 K elle croît d'environ 1%/T.

#### 4.2.8 *Chaleur spécifique sous pression*

Nous avons développé un calorimètre qui donne une mesure qualitative de la chaleur spécifique d'un échantillon sous des pressions jusqu'à 10GPa. Le principe de la calorimétrie ac a été adapté aux conditions des cellules haute pression où un petit échantillon (environ 10 $\mu\text{g}$ ) est inséré dans un milieu transmetteur de la pression. Le contact thermique inévitable entre l'échantillon et son environnement entraîne des problèmes difficiles avec les techniques plus conventionnelles. La technique ac est par contre mieux adaptée à l'environnement haute pression puisqu'elle ne requiert pas des conditions adiabatiques. De plus la résolution est excellente même pour des petits échantillons.

Une cellule de pression pouvant atteindre 10 GPa a été chargée avec deux échantillons de CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>. Ce composé a été choisi car nous avons étudié son diagramme de phase magnétique sous pression en détails par résistivité et pouvoir thermoélectrique, et sa chaleur spécifique montre des signatures bien définies à P=0. Les deux échantillons ont été connectés différemment à la source de chaleur. Le courant de chaleur oscillant est fourni à chaque échantillon, donnant des oscillations de température  $2\text{mK} < T < 20\text{mK}$  qui sont détectées par des thermocouples Au-Fe/chromel. Les tensions thermoélectriques (typiquement 100nV) sont amplifiées et lues par un lock-in. Les mesures ont été effectuées entre 1.2 et 12K. Des tests montrent qu'elles sont aussi possibles à plus haute ou plus basse température.

Afin de confirmer que le signal est corrélé à la capacité calorifique de l'échantillon, des tests ont été effectués à basse pression. Deux anomalies ont été clairement observées aux températures de transitions magnétiques (dans l'état antiferromagnétique à  $T_N \approx 8.5\text{K}$  et dans l'état ferromagnétique à  $T_C \approx 7.5\text{K}$ ) attendues selon le diagramme de phase magnétique sous pression. Le diagramme de phase complet se compare bien avec celui déduit des mesures de transport. De plus ces mesures thermodynamiques montrent que la troisième transition (à  $T_L \approx 2\text{K}$  au-dessus de 2GPa) est une propriété bulk dont la nature reste à élucider. Cette expérience démontre que la calorimétrie ac peut être adaptée avec succès aux systèmes très haute pression et ouvre des perspectives très intéressantes.

## 5 Groupe du Professeur J.-M. Triscone

### Nano-structures électroniques, modulation électrostatique de la supraconductivité, et propriétés de couches ultra-minces d'oxydes

*Prof. J.-M. Triscone, Dr C.H. Ahn, , Dr L. Antognazza, Dr D. Marré (jusqu'au 30.11.99), C. Beneduce (depuis le 01.04.99), T. Tybell, S. Gariglio, D. Matthey, D. Chablaix*

**But du projet :** Notre projet s'intéresse à la croissance et aux propriétés physiques de couches minces d'oxydes supraconducteurs, ferroélectriques, et à leurs combinaisons dans des hétérostructures. La combinaison de ces matériaux, couplée à l'utilisation de sondes locales, nous permet d'exploiter les propriétés remarquables des ferroélectriques, telles que la polarisation rémanente et la piézo-électricité, comme "outil" permettant, d'une part de sonder les propriétés fondamentales des oxydes à fortes corrélations électroniques et, d'autre part, de créer des nano-structures électroniques. Il est par exemple possible de réaliser des bi-couches ferroélectrique/supraconducteur dans le but d'utiliser le champ de polarisation ferroélectrique pour modifier le dopage électronique du supraconducteur et ainsi de moduler, d'une manière réversible, les propriétés supraconductrices. Cette modulation électronique peut être effectuée sur une échelle de longueur très petite (actuellement de l'ordre de 50nm) lorsqu'une sonde locale est utilisée pour modifier la polarisation ferroélectrique. Ce contrôle local de la polarisation ferroélectrique peut également être exploité pour réaliser de nouveaux dispositifs comme un filtre à très haute fréquence.

#### Rappel des principaux résultats obtenus en 1998 :

- Réalisation de couches ultra-minces de perovskites ferroélectriques du composé  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ , d'épaisseurs aussi faibles que  $12\text{Å}$ , ou 3 cellules unités. Démonstration que ces couches restent ferroélectriques, avec le vecteur de polarisation perpendiculaire au plan du film, au moins jusqu'à une épaisseur de  $40\text{Å}$ .
- Démonstration d'un effet de champ ferroélectrique dans des bicouches  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ . Pour des couches très minces de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , de l'ordre de  $20\text{Å}$  en moyenne, un déplacement de la transition supraconductrice de plusieurs Kelvins a été obtenu en basculant la polarisation ferroélectrique. Cette modification de température critique est réversible et non-volatile.
- En collaboration avec IBM Zürich, réalisation, pour la première fois, de couches minces épitaxiées de  $\text{LaTiO}_{3+x}$  déposées à IBM par épitaxie par jets moléculaires.

## Résultats obtenus en 1999

### 5.1-5.2 Contrôle et étude locale de la polarisation ferroélectrique : effet de taille dans les ferroélectriques et réalisation d'un nano-dispositif à ondes acoustiques de surface

*T. Tybell, Dr D. Marré, D. Chablaix*

#### ***Effet de taille dans les ferroélectriques***

Cette année, nous avons poursuivi, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM), nos études sur le contrôle local de l'état de polarisation de couches minces ferroélectriques. Cette technique nous a permis d'aborder, d'une part le problème fondamental de la ferroélectricité à deux dimensions et, d'autre part, la réalisation d'un nouveau type de filtre à très haute fréquence : un nano-dispositif à ondes acoustiques de surface.

En 1998, nous avons pu démontrer qu'une couche très mince de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  (PZT) peut rester ferroélectrique jusqu'à une épaisseur de 40 Å. Ces études ont été réalisées sur des couches de PZT déposées sur des substrats métalliques de  $\text{SrTiO}_3$  dopés au Nb (Nb-STO). Pour compléter cette étude, nous avons entrepris la fabrication de bi-couches oxyde métallique/PZT préparées sur des substrats isolants de  $\text{SrTiO}_3$  (STO). La motivation de ces développements est reliée au fait que les substrats métalliques de  $\text{SrTiO}_3$  dopés au Nb peuvent avoir une couche de surface isolante. Une telle couche isolante rend l'interprétation des expériences sur les couches ultra minces plus difficile, car la connaissance des conditions de bord électrostatiques est importante pour interpréter les résultats. Ces conditions de bord jouent, par exemple, un rôle crucial sur les prédictions théoriques de la théorie ab-initio de P. Ghosez et K. Rabe.

Pour s'affranchir du problème possible lié à l'utilisation de substrats de STO dopés au Nb, nous avons décidé de préparer une couche mince d'oxyde métallique de  $\text{SrRuO}_3$  sur des substrats isolants. Le  $\text{SrRuO}_3$  est un matériau perovskite, métallique et ferromagnétique au-dessous de 155K, avec un paramètre de maille de 3.93 Å. Ce paramètre est proche de celui du  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ,  $a=3.96\text{Å}$ . Les films que nous avons déposés jusqu'à maintenant ont un paramètre de maille c de  $\sim 3.98\text{Å}$ , indiquant que les films sont sous contraintes épitaxiales, le substrat de  $\text{SrTiO}_3$  ayant un paramètre de maille de 3.90Å. Les analyses rayons-x montrent que les films obtenus sont de bonne qualité. Le balayage oméga, autour du pic 001, présente une largeur à mi hauteur inférieure à  $0.1^\circ$ , et les balayages  $\theta-2\theta$  autour de la même réflexion, montrent des effets de taille finie. Les films sont métalliques et la température de Curie déterminée par le changement de pente de la résistivité  $\rho$ ,  $d\rho/dT$ , est de l'ordre de  $\sim 100\text{K}$ . Cette valeur est inférieure à la valeur obtenue pour des monocristaux,  $T_c = 155\text{K}$ . Nous attribuons cette différence aux possibles contraintes dans les couches, un effet similaire a déjà été rapporté par C.B. Eom. Un paramètre important pour cette étude particulière de couches ultra minces est la rugosité de surface de l'électrode inférieure. Nos mesures AFM montrent que les couches de  $\text{SrRuO}_3$  peuvent être très plates, avec une rugosité

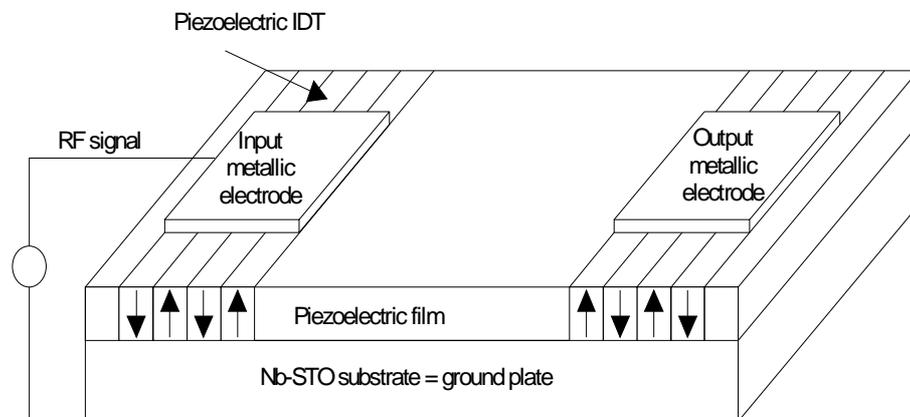
moyenne autour de  $3\text{\AA}$ , seulement. Cette valeur, proche de la rugosité des substrats utilisés jusqu'à maintenant, est très encourageante pour nos études futures.

Pour comparer nos résultats avec les calculs théoriques récents, il est également important de connaître la terminaison atomique des couches ferroélectriques. Comme tous les calculs ont été effectués pour une terminaison de  $\text{TiO}_2$ , nous avons commencé une étude, suivant les travaux de M. Kawasaki et al et de D. Blank et al., pour préparer des substrats ne possédant que la terminaison  $\text{TiO}_2$ . Les premiers essais sont prometteurs. Des mesures topographiques sur les substrats traités par attaque chimique et recuits dans une atmosphère d'oxygène montrent des surfaces avec des marches de  $\sim 4\text{\AA}$ , indiquant une seule terminaison atomique.

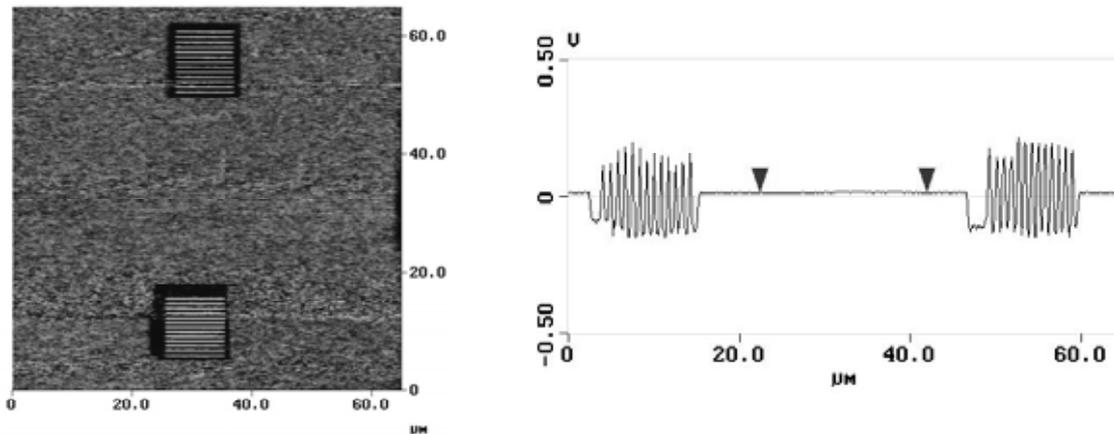
### **Réalisation d'un nano-dispositif à ondes acoustiques de surface**

Dans le cadre du développement d'un nouveau filtre à ondes acoustiques de surface, nous avons continué notre étude de stabilité des domaines ferroélectriques dans des couches de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ . Rappelons que l'idée est de remplacer les circuits IDT (InterDigital Transducers), réalisés par lithographie et utilisés pour produire les ondes acoustiques dans les dispositifs existants, par une structure alternée de domaines de polarisations opposées. Un seul contact est déposé sur cette structure. Une tension RF est appliquée entre ce contact et le substrat métallique. Comme la déformation piézo-électrique produite par une tension dépend du signe de la polarisation, les domaines se contracteront ou se dilateront suivant leur polarisation, créant une onde de déformation. La plus grande résolution de l'écriture des domaines avec l'AFM par rapport à la lithographie traditionnelle, ainsi que la plus petite dimension des circuits, devraient permettre d'augmenter la fréquence de l'onde produite jusqu'à quelques dizaines de GHz. Les résultats montrent que les transducteurs piézoélectriques écrits avec l'AFM sont très stables. Des mesures en fonction du temps ont en effet démontré qu'ils ne se dégradent pas pour au minimum un mois (durée de l'expérience).

Un dispositif est montré sur la figure ci-dessous.



*Figure.* Structure schématique du dispositif.



*Figure.* Gauche : image piézoélectrique du dispositif, on note les deux circuits "IDT".  
Droite : trace piézoélectrique verticale à travers l'image de gauche. Les domaines alternés ont une longueur d'environ  $10\mu\text{m}$ . La période de la structure est de  $0.5\mu\text{m}$ , correspondant à une fréquence de  $\approx 6\text{GHz}$ .

De plus, les domaines restent stables en dépit de tous les processus nécessaires à la réalisation du dispositif : attaque chimique, déposition des contacts et soudures. Pour les structures réalisées jusqu'à maintenant, le rapport entre la longueur des lignes écrites et la longueur d'onde, définie par la distance entre deux lignes avec la même polarisation, satisfait les conditions géométriques pour éviter des problèmes de dispersion et de diffraction du signal. Les structures les plus fines que nous avons créées correspondent à une fréquence autour de  $\sim 10\text{GHz}$ .

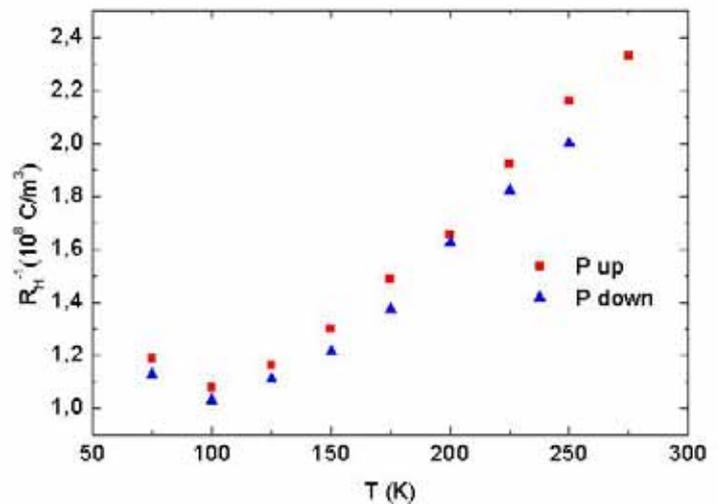
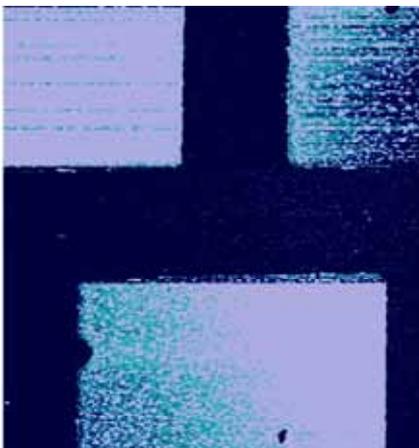
Les premières mesures réalisées à l'aide d'un analyseur de fréquence ont montré des résonances autour de  $5\text{GHz}$ . Des tests sont en cours pour vérifier ces premières mesures. Un problème technique rencontré est l'impédance totale du circuit qui est trop basse. Ceci est principalement dû à l'épaisseur de la couche de  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ , ainsi qu'au substrat métallique de  $\text{SrTiO}_3$  dopé au Nb. Nos efforts se focalisent maintenant sur une modification de la géométrie du dispositif pour l'adapter à une impédance de  $50\text{Ohms}$ .

### 5.3 Modulation électrostatique de la supraconductivité

*Dr C.H. Ahn, S. Gariglio, D. Chablaix*

Suite aux résultats obtenus fin 1998, nous avons poursuivi nos études d'effet de champ ferroélectrique dans des films minces d'oxydes. Comme nous l'avons mentionné dans le rapport scientifique de l'année passée, ce type d'expérience est particulièrement intéressant dans le cadre des oxydes supraconducteurs car leur diagramme de phase T-x, température dopage, montre que les propriétés supraconductrices sont très sensibles au nombre de porteurs. Dans les structures étudiées, combinant des couches de  $20\text{\AA}$  de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (GBCO) et des couches épaisses de PZT, un changement de résistivité allant jusqu'à 50% à  $100\text{K}$ , et une modification de  $T_c$  allant jusqu'à  $7\text{K}$  ont été observés. Une des difficultés de ce type d'expérience est reliée au fait que le champ électrique

n'affecte qu'une épaisseur très faible du supraconducteur, typiquement une à deux cellules. Il faut donc travailler avec des couches très minces. De plus les conditions de dépôt sont différentes pour le supraconducteur et le ferroélectrique. Ce dernier point rend la déposition des bi-couches délicates. Cette année, nous avons travaillé pour résoudre une partie des problèmes posés par la compatibilité des matériaux et leur sensibilité, par exemple aux traitements lithographiques. Pour ce dernier point, nous avons employé avec succès une technique permettant d'effectuer la lithographie avant le dépôt. L'idée, développée à Genève dans le groupe d'Øystein Fischer par B. Grevin, est de déposer un oxyde de titane dans les régions où l'on ne désire pas faire pousser le supraconducteur. L'hétérostructure ne poussera alors que sur les surfaces libres. Les problèmes de croissance, encore non résolus complètement, sont également très importants pour pouvoir aborder l'étape suivante qui va être l'utilisation de l'AFM pour polariser localement le ferroélectrique et ainsi obtenir un effet de champ local. Un des matériaux testés est le  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (NBCO). Ce matériau, proche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , semble présenter des surfaces de meilleures qualités. Ce point a été vérifié dans le groupe d'Øystein Fischer par M. Salluzo, I. Maggio-Aprile, E. Koller et P. Reinert. Nos essais confirment que des films de  $100\text{\AA}$  sont effectivement plats, avec des fluctuations d'épaisseurs de  $\pm 1$  maille sur des surfaces de  $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ . Avec ce type de films, nous avons réalisé des bicouches NBCO/PZT sur des substrats "lithographiés". L'image ci-dessous montre une piste, de  $20\mu\text{m}$  de largeur, obtenue avec cette technique.



*Figure.* Gauche: image AFM d'une piste de  $20\mu\text{m}$  et des contacts nécessaires pour les mesures de transport. Droite: Inverse de la constante de Hall en fonction de la température et des deux directions de polarisation pour une couche de NBCO d'environ  $100\text{\AA}$ .

Pour les expériences discutées ci-dessous, l'AFM a été utilisé pour polariser la surface comprise entre les contacts de tension. On remarque également sur la figure un troisième contact permettant d'effectuer des mesures d'effet Hall.

Sur ce type d'échantillons, nous avons obtenu un changement de résistivité de l'ordre de 10% et des déplacements de  $T_c$  de l'ordre de 1K, en accord avec l'épaisseur de NBCO, plus grande que celle de GBCO utilisée précédemment. Le point le plus intéressant est la mesure de l'effet Hall, obtenu pour la première fois pour les deux directions de polarisation. Cette mesure est illustrée sur la figure de droite. On remarque un changement de la constante de Hall qui démontre "directement" le changement du nombre de porteurs produit par l'effet de champ. Le point clé est que ce changement n'est pas constant avec la température, alors que la polarisation est constante. Le rapport entre  $\Delta R_H^{-1}$  à 300K et 100K est le même que le rapport entre  $R_H^{-1}$  entre 300K et 100K.

## 5.4 Mesures de transport dans des couches minces de $Gd_1Ba_2Cu_3O_7$

*D. Matthey, D. Chablaix*

Nous avons débuté cette année, dans le cadre du diplôme de D. Matthey, une étude des propriétés de transport, résistivité et effet Hall, dans des couches minces de  $Gd_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (GBCO). La motivation de ce travail est d'étudier "l'état normal" des supraconducteurs à haute température critique dans des couches minces qui ont l'avantage (sur les mono-cristaux) de présenter une géométrie (spécialement pour l'effet Hall) bien déterminée. L'état "normal" des oxydes supraconducteurs présente des caractéristiques anormales et incomprises aujourd'hui encore. En particulier, les comportements observés ne peuvent être expliqués dans le cadre usuel des liquides de Fermi. La forte dépendance de l'effet Hall avec la température est probablement une des propriétés les plus étonnantes de cet état normal. Un des aspects les plus débattus est relié à l'existence d'un pseudogap apparaissant à une température  $T^*$ , au-dessus de la température critique  $T_c$  et qui dépend du dopage de l'échantillon. Une des explications relie  $T^*$  à la formation de paires supraconductrices.

Dans le cadre de cette discussion, nous avons réalisé une étude systématique des propriétés de transport dans des couches minces de GBCO et tracé un diagramme de phase expérimental température-dopage pour les couches minces de GBCO. Nous avons également analysé dans quelle mesure l'effet Hall pouvait être sensible au pseudogap. Pour ce faire, nous avons étudié différentes couches minces avec des dopages en oxygène différents et réalisé des mesures de Hall systématiques en fonction de la température. Tous les échantillons ont été lithographiés, permettant d'obtenir une géométrie bien définie pour les mesures de transports. Nous avons analysé nos mesures dans le cadre de la théorie d'Anderson des liquides de Luttinger à deux dimensions. Bien que beaucoup discutée, cette théorie donne une série des prédictions vérifiées expérimentalement pour la dépendance en température de  $R_H^{-1}$  et de  $\cot(\theta_H)$ .  $R_H$  est la constante de Hall et  $\cot(\theta_H)$  le rapport entre les résistivités transverse et longitudinale. Pour un échantillon dopé de manière optimale  $R_H^{-1}(T)$  est linéaire sur une large plage de température et  $\cot(\theta_H)$  est proportionnel à  $T^2$ . Nous avons effectivement observé

que l'inverse de la constante de Hall avait une dépendance linéaire à haute température, jusqu'à une certaine température, dépendante du dopage, à partir de laquelle on observe une déviation de la linéarité. Nous avons reporté cette température dans un diagramme de phase température versus  $R_H^{-1}(100\text{ K})$  ( $R_H^{-1}$  est en effet proportionnel au nombre de porteurs dans le cadre d'un modèle très simple). Dans un tel diagramme de phase on s'aperçoit que plus l'échantillon est sous-dopé, plus cette température caractéristique est élevée. En comparant nos résultats à une étude sur des cristaux d'YBCO, nous avons montré que la dépendance en température de cette température caractéristique est en bon accord, qualitatif et quantitatif, avec des mesures du pseudogap réalisées sur YBCO. On peut remarquer de plus que la courbe  $T_c$  en fonction de  $R_H^{-1}(100\text{K})$  pour nos couches minces est en très bon accord avec des mesures réalisées sur des cristaux d'YBCO.

L'étude de  $\cot(\theta_H)$  montre que la dépendance en température est  $T^2$ , quel que soit le dopage. On observe cependant une déviation de cette dépendance en  $T^2$  à la température à laquelle on observe un pic dans la constante de Hall. C'est à partir de cette température que la constante de Hall chute pour finalement s'annuler. Ce phénomène reste encore en grande partie inexplicé. Dans nos mesures sur couches minces, la position en température du pic de Hall ne dépend que très peu du dopage. Reporté sur le diagramme de phase précédent, cette température caractéristique est une ligne quasi horizontale en fonction de  $R_H^{-1}(100\text{K})$ . A notre connaissance on ne retrouve pas d'autres mesures qui mettent en évidence le même genre de dépendance. Certaines mesures sur des cristaux se basent sur une déviation de la dépendance linéaire de  $\cot(\theta_H)$  en fonction de  $T^2$  pour déterminer le pseudogap. Notre analyse sur couches minces montre que cette méthode n'est pas applicable en général.

Nous avons mesuré sur les mêmes échantillons les énergies d'activations dans la phase liquide de vortex. Les énergies d'activations s'obtiennent en mesurant la pente du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. En utilisant un modèle à deux dimensions pour la dynamique des vortex et en étudiant la dépendance en champ des énergies d'activations, on peut obtenir la longueur de pénétration de London ( $\lambda_L$ ). Dans l'idée de venir sonder les fluctuations de phase dans les couches minces de GBCO, nous avons fait des mesures systématiques de résistivité en champ magnétique sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures de Hall. Dans un modèle simple de fluctuations de phase classiques, la densité superfluide ( $\approx 1/\lambda_L^2$ ) est proportionnelle au nombre de porteurs mesuré par effet Hall. Dans un graphique de  $1/\lambda_L^2$  en fonction de  $R_H^{-1}(100\text{K})$  on peut ajuster une relation linéaire qui passe par l'origine pour l'échantillon le moins sous-dopé. On observe que les échantillons plus sous-dopés s'écartent de cette relation linéaire. Ces mesures démontrent que les fluctuations classiques ne peuvent expliquer à elles seules la diminution de  $T_c$ . Les fluctuations de phase quantiques sont alors une explication possible pour la disparition de la supraconductivité à un dopage critique.

## 5.5 Couches minces de $\text{LaTiO}_3$

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

Ce projet, en collaboration avec IBM Zürich, s'intéresse à l'étude des propriétés électroniques de couches minces de  $\text{LaTiO}_{3+x}$  (LTO). Ce composé est particulièrement intéressant parce qu'il présente un large éventail de propriétés électroniques (métallique, semi-conducteur, isolant) en fonction de la valence du Ti.

A partir d'un isolant de bande ( $\text{Ti}^{4+}$ ), le dopage introduit des électrons  $3d^1$ , qui ont de fortes corrélations entre eux. En augmentant le dopage on passe d'un liquide de Fermi à un isolant de Mott ( $\text{Ti}^{3+}$ ). La croissance de couches minces et l'étude détaillée des propriétés de transport, en fonction du dopage, sont les buts principaux de ce travail. Des couches minces épitaxiales de LTO ont été déposées à IBM par épitaxie par jet moléculaire (molecular beam epitaxy ou MBE) sur différents substrats. L'étude in situ de la croissance sur des substrats  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) par diffraction d'électrons à hautes énergies (RHEED) a mis en évidence la relaxation de la couche après quelques cellules unités. Cette relaxation est due à la différence des paramètres de maille entre la couche et le substrat (4%). Les mesures de transport (résistivité et effet Hall) en fonction de la température sur des couches photolithographiées indiquent un comportement caractéristique d'un liquide de Fermi : dépendance de la résistance en  $T^2$  et nombre de porteurs constant en fonction de la température. La particularité du système, qui n'a pas encore été expliquée, est l'extension du comportement type liquide de Fermi jusqu'à température ambiante et au-delà : les mesures de résistivité montrent en effet une dépendance quadratique de la température jusqu'à 400-450 K.

Pour sonder la présence de supraconductivité, nous avons mesuré la résistivité jusqu'à 15 mK dans un cryostat à dilution (en collaboration avec D. Jaccard): aucune trace de supraconductivité n'a été observée. Par contre, une transition métal-isolant apparaît à basse température.

Pour des couches minces déposées sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$ , les propriétés de transport sont dramatiquement différentes : les couches sont métalliques avec une dépendance linéaire de la résistance en température et un coefficient de Hall qui varie également linéairement en fonction de l'inverse de la température. Pour ces échantillons également, aucun signe de supraconductivité n'a été observé jusqu'à 15 mK. Ces propriétés de transport, qui rappellent celles de l'état normal des oxydes supraconducteurs à haute température critique, ont été observées pour la première fois dans ce composé. La théorie d'Anderson, développée pour les propriétés électroniques des oxydes supraconducteurs, prend en compte les fortes interactions électroniques en dimension réduite (théorie de liquides de Luttinger en 1D (ou 2D)). Des études structurales par microscopie électronique à transmission sur nos couches sont en cours pour comprendre s'il est possible de corrélérer les propriétés de transport très différentes observées sur LAO et STO avec la microstructure des échantillons.

## 5.6 Croissance de couches tampons épitaxiales sur silicium

*C. Beneduce, T. Tybell, Dr D. Marré, D. Chablaix*

Le but de ce projet, en collaboration avec le Professeur N. De Rooij de l'IMT à Neuchâtel, est d'étendre les possibilités de dépôts de couches épitaxiales d'oxydes sur silicium. Ces développements peuvent être particulièrement importants pour des applications dans le domaine des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) si des couches de matériaux piézoélectriques de bonne qualité peuvent être produites sur silicium. D'un côté plus fondamental, l'utilisation du silicium comme substrat peut ouvrir des possibilités intéressantes pour nos expériences de dopage local utilisant l'effet de champ ferroélectrique.

Les deux difficultés majeures rencontrées lors de l'utilisation de substrats en silicium sont les phénomènes de diffusion dans le silicium et la migration de l'oxygène de l'oxyde vers le silicium. Il en résulte que les stœchiométries ne sont plus respectées et les couches minces déposées directement sur silicium ne présentent pas les propriétés désirées, tant pour les ferroélectriques que pour les supraconducteurs. Plusieurs voies ont été suivies pour contourner cet obstacle :

- s'éloigner de la région d'interface en déposant des échantillons épais;
- réduire la température de dépôt;
- intercaler une couche tampon faisant office de barrière de diffusion entre les deux matériaux.

La troisième voie est la seule propice à une croissance épitaxiale, à condition que la croissance de la barrière de diffusion soit aussi épitaxiale sur le silicium.

Une des couches tampons les plus utilisées est la zircone stabilisée avec de l'yttrium  $(Y_2O_3)_x(ZrO_2)_{1-x}$  (YSZ). Pour  $x$  compris entre 0.09 et 0.4, le YSZ est cubique et le paramètre de maille est ajustable selon le dopage d'yttrium. Ceci permet d'obtenir une structure cristalline proche de celle du silicium. Pour une concentration d'environ 10% d'yttrium le paramètre de réseau est de 5.14 Å, relativement proche de celui du silicium (5.43 Å). De plus les constantes de dilatation thermique de même ordre de grandeur pour le YSZ et le silicium permettent de minimiser les problèmes des contraintes. On peut encore améliorer la qualité des couches minces perovskites en utilisant une double couche tampon  $CeO_2/YSZ$ .

Pour déposer une couche épitaxiale sur le silicium il est nécessaire que la surface du silicium soit débarrassée de l'oxyde natif  $SiO_2$  amorphe. Pour ce faire, nous avons utilisé une technique de nettoyage par plasma d'hydrogène, qui élimine chimiquement la couche d'oxyde. La surface est alors recouverte par des terminaisons Si-H. Ces terminaisons rendent la surface passive à une nouvelle oxydation lors du transfert du substrat vers le groupe de dépôt et se brisent au-dessus de 400°C.

Le substrat est chauffé dans le vide et l'hydrogène est ainsi volatilisé. La surface est alors prête pour une croissance épitaxiale. La difficulté consiste ensuite à déposer le YSZ avec assez d'oxygène moléculaire pour former la phase et suffisamment rapidement pour ne pas ré-oxyder le silicium. Pour ce dépôt la pulvérisation n'est pas la

technique idéale, principalement à cause de l'oxygène atomique toujours présent dans le plasma. Les couches tampons sont donc déposées par une technique d'évaporation utilisant des canons à électrons.

Pendant l'optimisation des paramètres de dépôt, nous avons observé que la pression d'oxygène, pendant et après la croissance, ainsi que le taux de dépôt, sont les paramètres clés pour la qualité de la couche tampon. Il est important d'introduire l'oxygène juste après le début de la déposition. Les paramètres de dépôt optimisés sont : une température de substrat de 750°C pour le YSZ et de 730°C pour le CeO<sub>2</sub>, une pression d'oxygène de 5x10<sup>-4</sup> Torr et un taux de dépôt de 2 Å/s. Le spectre de diffraction de rayons x montre l'orientation (100) du YSZ et du CeO<sub>2</sub>. Les largeurs à mi-hauteur (rocking curve FWHM) des pics YSZ (200), CeO<sub>2</sub> (200) valent respectivement 1.2° et 1.1°, valeurs comparables aux meilleures relevées dans la littérature. Tous les échantillons ont un paramètre de réseau autour de 5.14 Å pour le YSZ et de 5.43 Å pour le CeO<sub>2</sub>. Des analyses hors angles confirment la croissance épitaxiale cube sur cube de la double couche tampon sur silicium.

Une analyse de topographie par AFM sur ces échantillons montre une surface dont la rugosité moyenne est de 60 Å. Au-dessus de ces couches tampons, nous avons commencé très récemment à déposer des hétérostructures GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> par pulvérisation cathodique hors axe. Ces essais vont nous permettre d'évaluer le potentiel de cette approche.

## 6 Collaborations

Dr A. AMATO  
PSI, Villigen

Dr Y. ANDO  
Central Research Institute of Electric Power Industry, Tokyo, Japon

Dr B. BARBIELLINI  
Northeastern University, Boston, USA

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

Prof. P. BUFFAT, Dr F. CLÉTON  
CIME, EPFL, Lausanne

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

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

Prof. A.D. CAPLIN  
Imperial College, London, UK

Dr R. CERNY et Dr H. KOHLMANN  
Laboratoire de Cristallographie, Université de Genève

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

Prof. N. DE ROOIJ  
IMT, Université de Neuchâtel

Dr. S. DUGDALE & A. ALAM  
University of Bristol

Prof. C. B. EOM  
Department of Mechanical Engineering and Materials Science  
Duke University, Durham, NC, USA

Prof. J. FLOUQUET  
CENG, Grenoble, France

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

Prof. H.C. FREYHARDT,  
Universität Göttingen, Allemagne

Prof. A. FURRER  
ETH Zürich & PSI Villigen

Dr L. GHIVELDER,  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brésil

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

Dr G. GRASSO  
INFM Genoa, Italie

Dr V. HONKIMAKI  
ESRF Grenoble, France

Dr Y.B. HUANG  
BICC General Superconductors, Wrexham, UK

Prof. D. JEROME  
Université Paris-Sud, Orsay, France

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

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

Dr T.C. KOBAYASHI  
Research Center for Materials Science at Extreme Conditions,  
Osaka University, Japon

Dr K. KWASNITZA  
PSI, Villigen

Dr M. LEGHISSA  
Siemens Corporate Technology, Erlangen, Allemagne

Dr J.-P. LOCQUET  
IBM Research Lab., Zurich

Prof. Dr. H. von LÖHNEYSSEN  
Physikalisches Institut, Universität Karlsruhe, Allemagne

Prof. J. MacMANUS-DRISCOLL,  
Imperial College, London, UK

Prof. P. MARTINOLI  
Université de Neuchâtel

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

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

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

Dr H. OBARA  
Electrotechnical laboratory, Tsukuba, Japon

Dr. W. PAUL, Dr M. CHEN  
ABB Research Center, Baden-Dättwil

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

Prof. M. PETER, Professeur honoraire  
Université de Genève

Dr M. SALLUZZO  
Universita di Napoli, Naples, Italie

Dr G. SANTI  
University of Berkeley, USA

Dr A. SCHENCK  
PSI Villigen

Prof. T. SCHNEIDER  
Université de Zürich

Dr B. SEEBER  
Groupe de Physique Appliquée  
Université de Genève

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

Dr O. STOCKERT  
University of Bristol, UK

Dr S. TAJIMA  
Superconductivity Research Laboratory, International Superconductivity  
Technology Center (ISTEC), Tokyo, Japon

Dr J. TALLON, Dr M. STAINES,  
IRL, Lower Hutt, New Zealand

Prof. J. TRODAHL,  
Victoria University, Wellington, New Zealand

Dr I. VEKHTER  
Department of Physics, University of Guelph, Canada

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

Prof. M. WEGER  
University of Jerusalem, Israël

Prof. F. WEISS  
CNRS, Grenoble, France

Prof. M. ZHOU,  
Beijing Polytechnic University, China

## 7 Publications

### 7.1 Publications parues en 1999

AHN Charles H., GARIGLIO Stefano, PARUCH P., TYBELL Thomas,  
ANTOGNAZZA Louis and TRISCONE Jean-Marc  
*Electrostatic modulation of superconductivity in ultra-thin  $GdBa_2Cu_3O_7$  films.*  
Science **284** (1999) 1152

ALAMI-YADRI K., WILHELM Heribert and JACCARD Didier  
*Transport properties of Yb-compounds at high pressure*  
Physica B **259 – 261** (1999) 157-158

ALAMI-YADRI K., JACCARD Didier and ANDREICA D.  
*Thermopower of Yb heavy fermion compounds at high pressure*  
J. Low Temperature Physics **114** (1999) 135

ANDREICA D., ALAMI-YADRI K., JACCARD Didier, AMATO A. and SCHENCK A.  
*Transport properties and  $\mu$ SR spectroscopy of  $Yb(Ni_xCu_{1-x})_2Si_2$*   
Physica B **259-261** (1999) 144-145

ANTOGNAZZA Louis, DECROUX Michel, MUSOLINO Nicolas, TRISCONE Jean-Marc,  
REINERT Pascal, KOLLER Edmond, REYMOND Serge, CHEN M., PAUL W. and  
FISCHER Øystein  
*Highly Dissipative State of  $YBa_2Cu_3O_7$  Thin Films at Very Large Current Densities*  
Journal of Low Temp. Phys. **117** (1999) 1543

BELLINGERI Emilio, GRASSO G., GLADYSHEVSKII R.E., GIANNINI Enrico,  
MARTI Frank, DHALLÉ Marc and FLÜKIGER René  
*Fluorine substitution in high temperature superconductors*  
Int. J. Of Mod. Phys. B **13** (1999) 973

BELLINGERI Emilio, GLADYSHEVSKII R.E., MARTI Frank and FLÜKIGER René  
*Preparation of highly textured  $Tl(1223)/Ag$  superconducting tapes*  
IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1998) 1783

BOUQUET Frédéric, MARCENAT C., CALEMCZUK R., ERB Andreas, JUNOD Alain,  
ROULIN M., WELP U., KWOK K., CRABTREE G. W., PHILLIPS N. E., FISCHER R. A.  
and SCHILLING A.  
*Calorimetric study of the transitions between the different vortex states in  $YBa_2Cu_3O_7$*   
Proc. of the NATO Advanced Study Institute on the Physics and Material Science of Vortex  
States, Flux Pinning and Dynamics Kusadasi, Turkey ( Aug. 1998 )  
Nato Science Series E 356 (1999) 743  
*Kluwer Academic Publisher, Sam Bose and Ram Kossowski, eds.*

DECROUX Michel, ANTOGNAZZA Louis, KUGLER Martin, KOLLER Edmond, FISCHER Øystein, LEMEE N., GUILLOUX-VIRY M., PERRIN A.  
*Investigation of Vortex dynamics close to  $B_{c2}$   $Cu_2Mo_6S_8$  quasi epitaxial thin films.*  
 Solid State Sciences **1** (1999) 585-595

DHALLÉ Marc, PORCAR Laureline, IVANCEVIC Marco, POLCARI A., HUANG Y.B., WITZ Grégoire and FLÜKIGER René  
*Current transfer lengths in multifilamentary superconductors with composite sheath materials*  
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 1093

DHALLÉ Marc, POLCARI A., MARTI Frank, HUANG Y.B., WITZ Grégoire and FLÜKIGER René  
*Effects of filament arrangement and wire geometry on the AC losses in Bi(2223) tapes*  
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 782

DUGDALE S.B., ALAN M.A., WILKINSON I., HUGHES R.J., FISCHER I.R., CANFIELD P.C., JARLBORG Thomas and SANTI Gilles  
*Nesting properties and anisotropy of the Fermi surface at  $LuNi_2B_2C$*   
 Physical Review Letters **83** (1999) 4824-4827

ERB Andreas, MANUEL Alfred A., DHALLÉ Marc, MARTI Frank, GENOUD Jean-Yves, REVAZ Bernard, JUNOD Alain, VASUMATHI Dharmavaram, ISHIBASHI Shoji, SHUKLA A., WALKER Eric, FISCHER Øystein, FLÜKIGER René, POZZI R., MALI M. and BRINKMANN D.  
*Experimental evidence for fast cluster formation of chain oxygen vacancies in  $YBa_2Cu_3O_7$  as the origin of the fishtail anomaly*  
 Solid State Commun. **112** (1999) 245-249

EVEN-BOUDJADA S., TRANCHANT V., CHEVREL R., SERGENT M., CROSNIER-LOPEZ M.-P., LALIGANT Y., RETOUX R., DECROUX Michel  
*One of the possible explanation of the major  $J_c$  limiting factor at the  $PbMo_6S_8$  granular superconductor grains surface*  
 Materials Letters **38** (1999) 91

FLÜKIGER René, HUANG Y.B., MARTI Frank, DHALLÉ Marc, GIANNINI Enrico, PASSERINI Reynald and BELLINGERI Emilio  
*Observation of the Bi,Pb(2223) reaction mechanism and alternative ways of producing tapes with new filament configurations*  
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2430

FLÜKIGER René  
*The Long Way of HTS Cnductors to Market – the Role of Thermodynamics*  
 ISTEC Journal **12** (1999), 1

GENOUD Jean-Yves, STAINES M., MAWDSLEY A. and MANOJLOVIC V.  
*Biaxially textured YBCO coated tape: a new thick film process using dynamic magnetic grain alignment*  
 Superconductor Science and Technology **12** (1999) 663

- GENOUD Jean-Yves, TRODAHL H.J. and PANTOJA A.E.  
*The superconducting and normal state gaps in  $YBa_2Cu_4O_8$  : an electronic Raman scattering study*  
 Solide State Communication **113** (2000) 285
- GHIVELDER L., ABREGO CASTILLO I., SALEM-SUGUI Jr S., de ANDRADE Jr R., DHALLÉ Marc, GRASSO G., MARTI Frank and FLÜKIGER René  
*Dimensional crossover in the irreversibility line in  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$*   
 Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 566
- GIANNINI Enrico., BELLINGERI Emilio, PASSERINI Reynald and FLÜKIGER René  
*In-situ high temperature neutron diffraction study of  $Bi,Pb(2223)$  phase formation in Ag-sheathed monofilamentary tapes*  
 International Journal of Modern Physics B **13** N.9-10 (1999) 1067-1072.
- GIANNINI Enrico, BELLINGERI Emilio, PASSERINI Reynald and FLÜKIGER René  
*Direct observation of the  $Bi,Pb(2223)$  phase formation inside Ag-sheathed tapes and quantitative secondary phase analysis by means of in situ high-temperature neutron diffraction*  
 Physica C **315** (1999) 185
- GRIVEL J.-C., ELTSEV Y., ANDERSON M., RAPP Ö., ERB Andreas, WALKER Eric and FLÜKIGER René  
*First order melting transitions observed from resistivity measurements in ultra-pure  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals with high twin boundary density*  
 Physica C **322** (1999) 203
- GRÜNINGER M., VAN DER MAREL D., DAMASCELLI A., ZIBOLD A., GESERICH H. P., ERB Andreas, KLÄSER M., WOLF Th., NUMMER T. and KOPP T.  
*Charged magnons and magneto-elastic polarons in the MIR spectrum of  $YBa_2Cu_3O_6$*   
 Proceedings of the ACS'98 conference , Crete, Greece Sept. 1998  
 Physica C **317-318** (1999) 286
- HU Z., MEIER R., SCHÜSSLER-LANGEHEINE C., WESCHKE E., KAINDL G., FELNER I., MERZ M., NÜCKER N., SCHUPPLER S. and ERB Andreas  
*O-2p holes in tetravalent oxides of Ce and Pr and the Fehrenbacher-Rice hybrid in  $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*   
 Phys. Rev. B **60** (1999) 1460
- HUANG Y. B., WITZ Grégoire, GIANINNI Enrico, ERB Andreas, SHLYAKHTIN O. A. and FLÜKIGER René  
*Interaction of  $Bi, Pb(2223)$  precursors with metal zirconates*  
 Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 411
- HUANG Y. B., DHALLÉ Marc, MARTI Frank, WITZ Grégoire and FLÜKIGER René  
*Oxide barriers and their effect on AC losses of  $Bi,Pb(2223)$  multifilamentary tapes*  
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 1173

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A., and KOHYAMA M.

*Ab initio pseudopotential calculation for (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>*

J. Physics: Condensed Matter **11** (1999) 2279-2283

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A., KOHYAMA M. and ANZAI H.

*Electron-positron momentum density in (TMTSF)<sub>2</sub>ClO<sub>4</sub>*

Physical Review B **60**, 6 (1999) R3747-R3750

ISHIBASHI Shoji, MANUEL Alfred A., DHARMAVARAM V., SHUKLA A.,

SUORTTI P., KOHYAMA M. and BECHGAARD K.

*Electron momentum density of TTF-TCNQ (tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane) studied by Compton scattering*

J. Physics: Condensed Matter **11** (1999) 9025-9032

JACCARD Didier, WILHELM Heribert, ALAMI-YADRI K. and VARGOZ E.

*Magnetism and superconductivity in heavy fermion compounds at high pressure*

Physica B **259-261** (1999) 1-7

JARLBORG Thomas

*Screening of the electron-phonon coupling in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>*

International Journal of Modern Physics B (3p) (1999)

JARLBORG Thomas

*Electronic structure and properties of pure and doped  $\epsilon$ -FeSi from ab-initio local-density theory*

Physical Review B **59** (1999) 15002-15012

JARLBORG Thomas

*Pair-correlation functions for exchange and correlation in uniform spin-densities*

Physics Letters A **260** (1999) 395-399

JUNOD Alain, ERB Andreas and RENNER Christophe

*Specific Heat of high temperature superconductors in high fields at  $T_c$ : from BCS to the Bose-Einstein condensation*

Proceedings of the ACS'98 conference, Crete, Greece Sept. 1998

Physica C **317-318** (1999) 333-344

KLEIN L., ANTOGNAZZA Louis, GEBALLE T.H., BEASLEY M.R., and

KAPITULNIK A.

*Possible non-Fermi liquid behavior of CaRuO<sub>3</sub>* "

Phys. Rev. **B60** (1999) 1448

KLIMCZUK T., SADOWSKI W., OLCHOWIK J. and WALKER Eric

*Crystal growth and the influence of oxygen stoichiometry on electrical resistivity of Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> single crystals*

Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 199

LEMÉE N., GUILLOUX-VIRY M., PERRIN A., KUGLER Martin, FISCHER Øystein, LI Z.Z., and RAFFY H.

*Structural characterization of epitaxial  $Cu_2Mo_6S_8$  thin films grown on R-cut sapphire by pulsed laser deposition*

Thin Solid Films **363** (1999) 62-66

LIVESAY E.A., WEST R.N., DUGDALE S.B., SANTI Gilles and JARLBORG Thomas

*Fermi surface of the colossal magnetoresistance perovskite  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$*

Journal of Physics: Condensed Matter **11** (1999) L279-L285

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

*Improved  $J_c$  of multifilamentary Bi,Pb(2223)/Ag tapes by Periodic Pressing*

IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2521

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

*The influence of long reaction time on various properties of monocore Bi-2223/Ag tapes*

IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2766

MARTI Frank, HUANG Y.B., DHALLÉ Marc, WITZ Grégoire, GIANNINI Enrico, ERB Andreas, WALKER Eric, CLERC S., KWASNITZA K. and FLÜKIGER René

*Development of Bi(2223) Tapes with low AC losses*

Proceedings of ISS 98 Conference held in Nov. 1998, Fukuoka, Japan

Advances in Superconductivity XI, Springer Verlag Tokyo, Japan (1999) 839

MATTHEY Daniel, MARRÉ Daniele, GARIGLIO Stefano, and TRISCONI Jean-Marc

*Transport properties and fluctuations in underdoped  $GdBa_2Cu_3O_x$  thin films.*

Journal of Low Temperature Physics **117** (1999) 1169

OPEL M., GÖTZINGER M., HOFFMANN C., NEMETSCHKE R., PHILIPP R., VENTURINI F., HACKL R., ERB Andreas and WALKER Eric

*Pseudogap and Superconducting Gap in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ : A Raman Study*

J. Low Temp. Phys. **117** (1999) 347

PETER Martin, MANUEL Alfred A. and ERB Andreas

*Positron annihilation in superconducting 123 compounds*

Intern. J. Modern Physics B **12**, 29, 30 & 31 (1998) 3187-3202

POZZI R., MALI M., BRINKMANN D. and ERB Andreas

*Spin dynamics in the paramagnetic phase of  $YBa_2Cu_3O_{6.12}$  as seen by Cu NMR*

Phys. Rev. B **60** (1999) 9650

RAYMOND Stéphane, HAEN P., CALEMCZUK R., KAMBE S., FÅK B., LEJAY P., FUKUHARA T. and FLOUQUET J.

*From heavy fermion antiferromagnetism to localized ferromagnetism : competition of two ground states in  $CeRu_2Ge_2$  on cooling*

J. Phys. Cond. Matter **11** (1999) 5547

RAYMOND Stéphane, JACCARD Didier, WILHELM Heribert and CERNY R.  
*Transport evidence for pressure-induced superconductivity in CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*  
 Solid State Comm. **112** (1999) 617-620

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, GENOUD Jean-Yves, KADOWAKI K. and FISCHER Øystein  
*Reply to Tallon and Williams's comment about ref 46, PRL80(98)149*  
 Phys. Rev. Let. **82** (1999) 3726

RENNER Christophe, REVAZ Bernard, KADOWAKI Kazuo, MAGGIO-APRILE Ivan, ERB Andreas, WALKER Eric and FISCHER Øystein  
*STM Vortex Core Spectroscopy and Non-BCS Pairing in High Temperature Superconductors*  
 Proceedings of ISS 98 conference held in Nov. (1998) Fukuoka, Japan  
 Advances in Superconductivity XI, Springer Verlag Tokyo; Japan (1999) 145

ROULIN Marlyse, REVAZ Bernard, JUNOD Alain, ERB Andreas and WALKER Eric  
*High resolution specific heat experiments on the vortex melting line in MBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (M=Y, Dy and Eu) crystals: observation of first- and second-order transitions up to 16 T.*  
 in: « Physics and Materials Science of Vortex States, Flux Pinning and Dynamics », eds. R. Kossowsky, S. Bose, V. Pan and Z. Durusoy, NATO Sciences Series E: Applied Sciences - Vol. **356**, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1999, p. 489-504.

SALLUZZO M., MAGGIO-APRILE Ivan, and FISCHER Øystein  
*Improved structural properties and surface morphology of Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films deposited by d.c. magnetron sputtering*  
 IEEE Trans. On Appl. Supercond. **9** (1999) 1856

SALLUZZO M., ANDREONE A., PALOMBA F., PICA G., MAGGIO-APRILE Ivan, and FISCHER Øystein  
*Microwave surface impedance of Nd-rich Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films*  
 J. Low. Temp. Physics **117** (1999) 687

SANTI Gilles and JARLBORG Thomas  
*Non-linearity and anisotropy of electron-phonon coupling in high-Tc oxides*  
 International Journal of Modern Physics B (3 p) (1999)

SHUKLA A., BARBIELLINI B., ERB Andreas, MANUEL Alfred A., BULAPS T., HONKMÄKI V. and SUORTLI P.  
*Hole depletion and localization due to disorder in insulating PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>: A Compton scattering study*  
 Phys. Rev. B **59** (1999) 12127-12131

STAINES M., GENOUD Jean-Yves, MAWDSLEY A. and MANOJLOVIC V.  
*Thick film biaxially textured YBCO coated tape conductors prepared using magnetic grain alignment*  
 IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2284

SUO HongLi, GENOUD Jean-Yves, TRISCONE G., WALKER Eric, SCHINDL Michael, PASSERINI Reynald, CLÉTON F., ZHOU M. and FLUKIGER René

*Preparation and characterization of {100}<001> cube textured Ag substrates for in-plane oriented HTS tapes*

Supercond. Sci. Technol. **12** (1999) 624

TYBELL Thomas, AHN Charles H., and TRISCONE Jean-Marc

*Ferroelectricity in thin perovskite films.*

Applied Physics Letters **75** (1999) 856

TYBELL Thomas, AHN Charles H., ANTOGNAZZA Louis and TRISCONE Jean-Marc

*Etude et modification locales de la structure de domaines ferroélectriques dans des couches minces de  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ .*

Le Vide, **289** (1998) 551

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

*Nanometer control of the ferroelectric polarization in  $Pb(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$ .*

Proceedings of the Eleventh IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, page 431, Montreux, Switzerland (1998), edited by Enrico Colla, Dragan Damjanovic, and Nava Setter.

VOLKOZUB A., EVERETT J., PERKINS G., BUSCEMI P. CAPLIN A.D., DHALLÉ Marc, MARTI Frank, GRASSO G., HUANG Y.B. and FLÜKIGER René

*The analysis of current distributions in filamentary conductors : the influence of intergrowths*

IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (1999) 2147

WILHELM Heribert, ALAMI-YADRI K., REVAZ Bernard and JACCARD Didier

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

Phys. Rev. B **59** (1999) 3651-3660

WILHELM Heribert and JACCARD Didier

*$CeRu_2Ge_2$  at high pressure as an analogue of  $CeRu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$*

Physica B **259-261** (1999) 79-80

WINKELMANN H., ABD-ELMEGUID M. M., MICKLITZ H., SANCHEZ J. P.,

VULLIET P., ALAMI-YADRI Khalid and JACCARD Didier

*Direct observation of a magnetically ordered state in  $YbCu_2Si_2$  under high pressure,*

Phys. Rev. B **60** (1999) 3324-3330

## 7.2 Publications à paraître

ANTOGNAZZA Louis, DECROUX Michel, MUSOLINO Nicolas, TRISCONE Jean-Marc, CHEN M., PAUL W. and FISCHER Øystein  
*Current Induced Transition into a Highly Dissipative State: Implication for the Fault Current Limiter*  
 Submitted to the proceedings of the EUCAS99 conference.

BELLINGERI Emilio and FLÜKIGER René  
*Thallium based high temperature superconductors.*  
 Handbook of superconducting Materials, Institute of Physics Publishing. (Submitted)

BELLINGERI Emilio, GRASSO G., GLADYSHEVSKII R.E., GIANNINI Enrico, MARTI Frank, DHALLE Marc and FLÜKIGER René  
*Effect of fluorine substitution in HTSC: Bi-based superconductors with new structures.*  
 Int. Phys. Conf. Ser. Proceedings of EUCAS, 1999 IOP Publishing Ltd (Accepted)

BELLINGERI Emilio, GRASSO G., GLADYSHEVSKII R.E., DHALLE Marc and FLÜKIGER René  
*New Bi-based high-Tc superconducting phases obtained by low-temperature fluorination.*  
 Physica C (Accepted)

BOUQUET Frédéric, WANG Yuxing, WILHELM Heribert, JACCARD Didier and JUNOD Alain  
*Calorimetric Investigation of CeRu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> up to 8 GPa*  
 Solid State Comm. **113** (2000) 367-371

DECROUX Michel, ANTOGNAZZA Louis, MUSOLINO Nicolas, TRISCONE Jean-Marc, REINERT Pascal, KOLLER Edmond, REYMOND Serge, and FISCHER Øystein  
*Study of the Current Induced Transition into a Highly Dissipative State: Implications for the Fault Current Limiter*  
 To be published in the proceeding of the LT22 Conference

DHALLÉ Marc  
*DC transport critical currents*  
 Handbook of superconducting Materials, Institute of Physics Publishing. (Submitted)

GIANNINI Enrico, BELLINGERI Emilio, PASSERINI Reynald, MARTI Frank, DHALLE Marc, IVANCEVIC Marko, HONKIMÄKI V. and FLÜKIGER René  
*Bi,Pb(2223) phase formation in Ag-sheathed tapes: direct in-situ observations by high-temperature neutron- and synchrotron X-ray diffraction*  
 Proc. of EUCAS'99, Sitges (Spain) 14-17 September 1999, accepted

GIANNINI Enrico., BELLINGERI Emilio, PASSERINI Reynald, MARTI Frank and FLÜKIGER René.

*In-situ high-temperature study of Bi,Pb(2223) phase formation and stability inside Ag-sheathed tapes*

Proc. of ISS'99, Morioka (Japan) 17-19 October 1999, accepted in Advanced in Superconductivity XII

HOOGENBOOM Bart W., RENNER Christophe, REVAZ Bernard, MAGGIO-APRILE Ivan, and FISCHER Øystein

*Low-energy structures in vortex core tunneling spectra in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$*

Physica C (in press)

JARLBORG Thomas and SANTI Gilles

*The role of thermal disorder on the electronic structure in high- $T_c$  compounds*

Physica C

JUNOD Alain, REVAZ Bernard, WANG Yuxing and ERB Andreas

*Direct observation of the d-wave contribution to the low temperature specific heat of the high temperature superconductor  $YBa_2Cu_3O_7$*

Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Int. Conf. on Low Temperature Physics, Aug. 4-11, 1999, Espoo and Helsinki, Finland, Physica B, in print

JUNOD Alain, ROULIN M., REVAZ Bernard and ERB Andreas

*Experimental survey of critical fluctuations in the specific heat of high temperature superconductors*

Proceedings of the 22<sup>nd</sup> Int. Conf. on Low Temperature Physics, Aug. 4-11, 1999, Espoo and Helsinki, Finland, Physica B, in print

KUGLER Martin, RENNER Christophe, MIKHEEV V., BALEY G., and FISCHER Øystein

*A  $^3He$  scanning tunneling microscope in UHV and high fields*

to appear in Physica B (proceedings of LT-22)

KUGLER Martin, RENNER Christophe, MIKHEEV V., BALEY G., and FISCHER Øystein

*A  $^3He$  refrigerated scanning tunneling microscope in UHV and high fields*

to appear in Rev. Sci. Instrum.

MARRÉ Daniele, TYBELL Thomas, BENEDUCE Concetta, and TRISCONE Jean-Marc

*A high frequency surface acoustic wave nano device based on epitaxial ferroelectric films*

To appear in the Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Workshop on Oxide Electronics, December 6-7 1999, Maryland USA

MILETTO GRANOZIO F., SALLUZZO Marco, SCOTTI DI UCCIO U.,

MAGGIO-APRILE Ivan, and FISCHER Øystein

*Competition between a-axis and c-axis growth in superconducting  $RBa_2Cu_3O_{7-x}$  thin films*

à paraître dans Phys. Rev B

OPEL M., HACKL R., DEVEREAUX T. P., VIROSZTEK A., ZAWADOWSKI A.,  
 ERB Andreas, WALKER Eric, BERGER H. and FORRO L.  
*Physical Origin of the buckling in CuO<sub>2</sub>: Electron- phonon coupling and Raman spectra*  
 Phys. Rev. B

PASSERINI Reynald, DHALLÉ Marc, PORCAR Laureline, MARTI Frank, WITZ Grégoire,  
 SEEGER B., GRASSO G. and FLÜKIGER René  
*Critical current anisotropy in longitudinally strained Bi(2223) tapes : the relation between  
 connectivity and effective texture*  
 Proc. of the 1999 EUCAS Conference, Barcelona, September 1999

PATTISON P., KNUDSEN K.D., CERNY R. AND KOLLER Edmond  
*Rapid characterization of complex structural phase transitions using powder diffraction and  
 an area detector. »*  
 Submitted to Journal of Synchrotron Radiation

PODLESNYAK Andrew, MIRMELSTEIN Alex, BOBROVSKII V., MITBERG E.,  
 GOSCHITSKII B., D'YACHKOVA T., KHLIVBOV E., REVAZ Bernard, JUNOD Alain,  
 and GENOUD Jean-Yves.  
*From SrCuO<sub>2</sub> to Sr<sub>8</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>20-y</sub>: why are superconducting properties of infinite-layer  
 compounds so poor?*  
 J. Superconductivity **13**, 145 (2000), in print

RAYMOND Stéphane, FLOUQUET J., CALEMCZUK R., REGNAULT L.P., FÁK B.,  
 HAEN P., KAMBE S., LEJAY P. and FUKUHARA T.  
*Neutron scattering of fragile antiferromagnetic phases in heavy fermion compounds*  
 Physica B, Proceedings of the International Conference on Low Temperature Physics,  
 Helsinki 1999

RAYMOND Stéphane and JACCARD Didier  
*Transport evidence for heavy fermion superconductivity in CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>*  
 Physica B, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron  
 Systems, Nagano 1999

SUO HongLi, GENOUD Jean-Yves, WALKER Eric, SCHINDL Michael, KOLLER Edmond,  
 FISCHER Øystein and FLÜKIGER René  
*Preparation of {100} and {110} textured Ag ribbons and epitaxial growth of superconducting  
 biaxially aligned tapes*  
 Proc. of the 1999 EUCAS Conference, Barcelona, September 1999

SCHINDL Michael, KOLLER Edmond, GENOUD Jean-Yves, SUO HongLi,  
 WALKER Eric, FISCHER Øystein and FLÜKIGER René  
*Epitaxial growth of Re-123 (Re: Gd, Nd) superconducting phases on pure oriented Ag single  
 crystals*  
 Proc. of the 1999 EUCAS Conference, Barcelona, September 1999

SEEBER B., ERBÜKE L. and FLÜKIGER René  
*Variation of the Residual Resistivity Ratio of the Aluminium Stabiliser for the Compact Muon Solenoid (CMS) Conductor under Dynamic Stress at 4.2 K*  
 Presented at 16th International Conference on Magnet Technology, September 26-October 2, 1999, Ponte Vedra Beach, Florida, USA.  
 To be published in Proceedings.

TYBELL Thomas, AHN Charles H., and TRISCONE Jean-Marc  
*Etude par sondes locales de structures épitaxiales à base d'oxydes ferroélectriques: contrôle nanométrique de la polarisation, ferroélectricité dans des couches ultra-minces, et écriture de nano-structures électroniques.*  
 To appear in the Proceedings of "Forum des sondes locales", Autrans, April 1999

WILHELM Heribert, CROS C., RENY E., DEMAZEASU G., and HANFLAND M.  
*Pressure-induced structural phase transitions in the crystal structure of  $Ln_{2-x}Nd_xCuO_4$  for  $Ln=La$  ( $0.6 \leq x \leq 2.0$ ) and  $Ln = Pr$  ( $x = 0$ )*  
 J. Solid State Chem.

WILHELM Heribert, CROS C., RENY E., DEMAZEAU G. and HANFLAND M.  
*Pressure-Induced Structural Phase Transitions in  $Pr_2CuO_4$ ,*  
 Physica B, Proceedings of the 17th AIRAPT Conference, Honolulu 1999

WILHELM Heribert, RAYMOND Stéphane, JACCARD Didier, STOCKERT O. and v. LÖHNEYSEN H.  
*From an antiferromagnet to a heavy-fermion system:  $CeCu_5Au$  under high pressure*  
 Physica B, Proceedings of the 17th AIRAPT conference, Honolulu 1999

WILHELM Heribert, RAYMOND Stéphane and JACCARD Didier  
*Superconductivity and non-Fermi-liquid behaviour close to the quantum critical point*  
 Physica C, Proceedings of the M<sup>2</sup>S-HTSC-VI, Houston, 2000

WITZ Grégoire, HUANG Y.B., PASSERINI Reynald, MARTI Frank, DHALLÉ Marc, PORCAR Laureline, GIANNINI Enrico, LEGHISSA M., KWASNITZA K. and FLÜKIGER René  
*Development of Bi,Pb(2223) multifilamentary tapes with oxide barriers*  
 Proc. of EUCAS'99, Sitges 14-17<sup>th</sup> september 1999

### 7.3 Thèses d'habilitation

ERB Andreas

*The impact of crystal growth, oxygenation and microstructure on the physics of the rare earth (123) superconductors*

Juin 1999

WILHELM Heribert

*La matière condensée sous hautes pressions*

Juin 1999

### 7.4 Thèses de doctorat

MARTI Frank

*Etude et fabrication de rubans supraconducteurs  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  à gaine d'argent en vue d'applications dans le domaine de l'énergie*

Août 1999

### 7.5 Travaux de diplôme

IVANCEVIC Marco K.

*Rubans monofilamentaires Bi,Pb(2223)/Ag : Etude des phénomènes ayant lieu durant la rampe de chauffage initiale*

Juillet 1999

MATTHEY Daniel

*Diagramme de phase T-n et fluctuations dans des couches minces de  $GdBa_2Cu_3O_x$  sous-dopées*

Juin 1999

MUSOLINO Nicolas

*Comportement thermique d'une couche mince supraconductrice d' $Yba_2Cu_3O_7$  soumise à de hautes densités de courants pulsées*

Septembre 1999

### 7.6 Travaux de licence

LANFRANCONI Kalina

*Longueurs de transfert et pertes de couplage pour des rubans supraconducteurs multifilamentaires*

Mars 1999

LAFAGE Damien

*Synthèse de la phase  $Bi_{2,2-x}Pb_xSr_2Ca_{1,2}Cu_2O_y$  : influence du dopage par le plomb sur les propriétés d'ancrage*

Septembre 1999