

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عمّار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم
FACULTE DES SCIENCES

Département Sciences de la Matière



Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Par :

M^{elle} HEBBAL FRIHA

Thème

**Caractérisation cristalline des films minces $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
déposés sur des substrats texturés et élaborés par MOD
(Métal Organique Décomposition)**

Soutenu publiquement devant le jury composé de :17 – 06 -2021

M^{elle} BATANA Fatima Zohra
Mr NOURI Abdallah
Pr. GUIBADJ Abdenacer

MCB
MCB
Prof.

Présidente
Examineur
Encadreur

Année Universitaire 2020/2021

Dédicaces

Je dédie ce mémoire de master à mon

Défunt et regretté père Larabi Allah Yarhmo

A la plus chère au monde,

Ma mère Yamina

À mes sœurs Saadia, Noura, Aicha, Maria

À mes frères Lakhdar et Ahmed

A mes petits neveux Abderrahmane, Serine et Loudjine

A ma famille Hebbal et Boumidouna

A toutes mes amies et surtout

Youssra, Fatna, Tourkia, Chaima, Houda, Rahma, Soumia, Maroua

Thoria, Fatima, Fatiha, Assma...

A tous mes collègues du classe 2^{ème} annes master Physique Appliquée

et Matériels

A toute personne qui me connaît

Friha Hebbal

Remerciements

**Tout d'abord nous remercions dieu le tout puissant de nous
avoir donné la force et la patience accomplir ce travail**

**Je tiens à exprimer ma reconnaissance au professeur **Guibadj
Abdenacer** pour avoir accepté de m'encadrer**

dans cette mémoire .

Je remercie sincèrement M^{elle} **BATANA Fatima Zohra qui
m'a fait**

L'honneur de présider mon jury.

**Je remercie également le membre du jury Mr **NOURI
Abdallah****

Pour avoir accepté de revoir ce travail

merci

Table des matières

Liste des figures	I
Liste des tableaux	II
Liste des Symboles	III
Introduction générale	1
Références	2
Chapitre I: Etat d'art et enjeu	
1. 1. Introduction	3
I. 2. Enjeu	3
I. 3. Conducteurs déposés – coateds conductors (CC)	4
I. 4. Les substrats	4
I. 4. a. Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée	5
I. 4. b. Substrat texturé	5
I. 4. c. Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre	6
I. 5. Les couches tampon	7
I. 5. 1. La couche tampon de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8
I. 5. 1. a. Présentation générale du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8
I. 5. 1. b. Structure et propriétés du $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	8
I. 5. 2. Une couche supplémentaire de CeO_2	11
I. 6. Le dépôt de couche tampon	12
I. 6. 1. CSD déposition chimique en phase liquide	12
I. 6. 2. La méthode sol gel	13
I. 6. 3. La méthode MOD	13
I. 6. 4. CVD déposition chimique en phase vapeur	13
I. 7. Conclusion	14
I. 8. Références	14
Chapitre II: Partie expérimentale et matériels de caractérisations	
II. 1. Introduction	18
II. 2. Elaboration du précurseur LZO (La-Zr (prop)).	18
II. 3. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG)	19
II. 4. Traitement thermique.	20
II. 5. Caractérisation cristalline.	21
II. 5. a. Diffraction	21
II. 5. b. Diffraction des rayons X	22
II. 5. b. 1. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ	22
II. 5. b. 2. Montage "4 cercles", figures de pôles	22
II. 5. b. 3. Utilisation en modes φ -scan, et ω -scan et de figure de pôle.	24
II. 5. b. 3. a. Mode ω - scan (Rocking curve).	24
II. 5. b. 3. b. Mode φ - scan.	25

II. 5. b. 3. c. Figures de pôles.	25
II. 6. Conclusion.	26
II. 7. Références	27
Chapitre III: Discussions et interprétations	
III. 1. Introduction.	28
III. 2. Analyses thermogravimétries	28
III. 3. Analyse du substrat LaAlO ₃	29
III. 4. Analyse cristalline des couches La ₂ Zr ₂ O ₇ .	30
III. 3. a. Diffraction de rayons X θ - 2θ .	30
III. 3. b. Analyse de la mosaïcité des films LZO/LAO	31
III. 3. c. Analyse de la Texture (Figures de pôles).	33
III.5. Conclusion	34
III.6. Références	35
Conclusion générales	36

Liste des figures

figures	Titre	Page
I. 1	Structure type d'un conducteur déposé.	4
I. 2	Schémas des deux types de substrat, à gauche substrat non orienté avec une couche superficielle texturée, à gauche substrat à texture biaxiale.	5
I. 3	Structure de la phase pyrochlore (a) et fluorite (b).	8
I. 4	Diagrammes de phases T-C des systèmes $ZrO_2-La_2O_3$ et $ZrO_2-Sm_2O_3$. Régions de stabilités pour les structures pyrochlores (P), fluorites (F), et les phases-d (d).	11
I. 5	photo et schéma de principe du dispositif MOCVD installé au CRETA.	14
II. 1	Four de recuit pour la formation d'oxyde.	20
II. 2	schéma d'un montage Bragg-Brentano $\theta-2\theta$.	22
II. 3	la photo du montage en géométrie Schultz, (montage 4 cercles).	23
II. 4	le schéma cinématique de la mesure de texture.	23
II. 5	Plan de texture de l'échantillon développe	24
II. 5	Plan de texture d'un matériau polycristallin.	25
II. 6	Projection stéréographique.	26
II. 7	Abaque de Wulff, pas de 10° .	26
III. 1	Analyse thermogravimétrique de LZO propionique sec sous argon, issue de deux préparations.	28
III.2	Diffractogramme $\theta-2\theta$ d'un substrat $LaAlO_3$ (Echelle logarithmique).	29
III.3	analyse par diffraction de rayons X en $\theta -2\theta$ du substrat LAO (Échelle linéaire).	30
III. 4	diffractogrammes $\theta-2\theta$ d'un film $La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ (Echelle logarithmique).	31
III. 5	analyse par diffraction de rayons X en $\theta -2\theta$ d'un film LZO/LAO (Échelle linéaire).	31
III. 6	Rocking curve du plan (400) d'un film de LZO sur LAO recuit à $950^\circ C, 300^\circ C/h$ sous flux ($Ar-5\%/H_2$).	32
III. 7	φ -scan selon l'orientation (222) d'un film de LZQ sur LAS recuit à $950^\circ C, 300^\circ C/h$ sous flux ($Ar-5\%/H_2$).	32
III. 8	Figure de pôle (400) du film LZO/ LAO recuit à $950^\circ C, 300^\circ C/h$ sous $Ar - 5\% H_2$ à droite représentation de la figure de	33

pôle en 3D.

III.9	Figure de pôle (222) du film LZO/ LAO recuit à 950°C, 300°C/h sous Ar – 5% H ₂ à droite représentation de la figure de pôle en 3D.	34
III. 10	Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film LZO/LAO.	34

Liste des tableaux

Tableaux	Titre	Page
I- 1	présente les désaccords de maille avec l'YBCO des substrats et couches tampons principalement utilisés dans la littérature et durant cette thèse.	6
I- 2	propriétés thermomécaniques du zirconate de lanthane (La ₂ Zr ₂ O ₇ zirconate yttrée (YSZ)	9
III- 1	Largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et φ - scan d'un film LZO / LAO recuit à 950 °C sous Ar – 5%H ₂ .	30

Liste des Symboles

acac	Acétylacétonate $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$
AFM	Atomic Force Microscopy
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
CC	Coated conductor
CSD	Dépôt chimique de solution
FWHM	Full Width at Half Maximum (largeur à mi-hauteur)
JCPDS	Joint Committee Powder Diffraction Standard
T_c	Haute température critique
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
LAO	LaAlO_3
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
MOCVD	Métallo-Organique Déposition En Phase Vapeur
MOD	Metal Organic Decomposition
PL-ISD	la déposition par laser pulsé sur surface inclinée
RABiTS	Rolling Assisted Biaxially Textures Substrate
T_c	Température critique
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
YSZ	Yttrium stabilised Zirconium oxide

Introduction générale

De nos jours le réchauffement climatique dû à l'émission des gaz à l'effet de serre comme le gaz carbonique (CO_2), la vapeur d'eau (H_2O), le méthane (CH_4), le protoxyde d'azote (N_2O), l'ozone (O_3), l'une des solutions pour remédier à l'effet de serre est de diminuer le taux de pollution est d'opter pour des énergies renouvelables et de maîtriser sa distribution avec zéro perte. Ce transfert d'énergie

est possible avec la découverte des supraconducteurs à haute température critique (HTc) et l'émergence d'une seconde génération comme les conducteurs déposés qui ont une architecture en étages comprenant un substrat, des couches tampons, la céramique supraconductrice $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (noté YBCO) et une couche de surface protectrice,[1]

Ce mémoire de master consiste à étudié des couches tampons $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour la réalisation de câbles supraconducteurs fabriqués par une méthode chimique douce (Métal Organique Décomposition (MOD)). Ces couches tampons devront donc transmettre la texture biaxiale du substrat métallique à la céramique supraconductrice en adaptant le paramètre de maille entre substrat et supraconducteur. Elle évite la contamination du supraconducteur par les cations métalliques et empêche l'oxydation du substrat.

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres :

Dans le premier chapitre, nous avons relaté une synthèse historique sur le contexte du développement de la recherche actuelle des supraconducteurs, et un rappel de leurs propriétés est exposée. Un rappel des divers types de substrats cités dans la littérature pour l'élaboration des coated conductors est montré et analysé. Les principaux procédés de dépôts de la couche supraconductrice et les couches tampons et notamment les méthodes par voix chimiques à pression intermédiaire et ambiante sont comparées. L'application de la supraconductivité comme l'élaboration des câbles BTC et HTC pour le transport du courant, ce chapitre explique succinctement les architectures des rubans que nous avons choisi d'étudier pour l'élaboration de conducteurs à faibles coûts.

Dans le deuxième chapitre , nous avons relate la partie expérimentale où l'élaboration et l'étude des solutions des précurseurs de Lanthane - Zirconium. La perte de masse en fonction de la température pour leurs précurseurs a été déduite des analyses thermogravimétriques. Les différents processus de traitement thermique sous Argon + 5% H₂ ont été décrites. Les techniques de diffraction des rayons X sont mises en œuvre au cours de cette recherche pour évaluer la microstructure et la texture des couches tampons La₂Zr₂O₇. Cette caractérisation cristalline a porté sur l'analyse des balayages θ -2 θ , φ -scan, ω -scan et les figures de pôles.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les couches tampons et La₂Zr₂O₇/LaAlO₃. Des traitements thermiques de LaZr(prop)₇ /LAO ont été réalisés sous atmosphère (Ar+5%H₂). L'interprétation et la discussion ont été porté sur la microstructure, la mosaïcité et figures de pôles films La₂Zr₂O₇/LaAlO₃

Références

- [1] Abdenacer Guibadj. realisation de multicouches pour supraconducteurs a haute temperature critique par methode chimique.2009

Chapitre I – Etat d’art et enjeu.

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les propriétés de supraconductivité. Un rappel des divers types de substrats cités dans la littérature pour l’élaboration des coated conductors est montré et analysé. Les principaux procédés de dépôts de la couche supraconductrice et les couches tampons et notamment les méthodes par voie chimique à pression intermédiaire et ambiante sont comparées.

I. 2. Enjeu

Au cours de ces trente dernières années, une frénésie de recherche sur la supraconductivité particulière sur les supraconducteurs à haute température critique (HTc) comme l’YBCO développer des technologies avancées supraconducteurs sous la forme de conducteurs déposés (autrement appelés coated conductors). La vocation des câbles pour l’énergie est de transporter le maximum de puissance sur une longueur donnée. Les deux matériaux les plus classiquement utilisés sont le cuivre et l’aluminium. Ils présentent en effet de très bonnes propriétés de conductivité électrique et restent d’un coût raisonnable comparativement à l’argent.

Il est possible de distinguer deux moyens de transport du courant : les fils suspendus et les réseaux enterrés. Dans le premier cas la densité du matériau aura une grande importance, et l’objectif sera de choisir le matériau le plus léger pour une dissipation donnée. L’aluminium avec un produit $\mu \times \rho$ de $7,20 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{kg/m}^2$ sera le candidat idéal. Pour les réseaux urbains enterrés, le critère de poids n’intervient plus et le cuivre, avec sa plus faible dissipation pour une section donnée, est actuellement utilisé. Un des objectifs du développement des câbles supraconducteurs hauts Tc et de remplacer ces câbles cuivre. Dans les villes où la consommation électrique est en constante augmentation, il sera donc possible de transmettre beaucoup plus de courant dans la même section et ainsi d’utiliser l’infrastructure existante, évitant de lourds travaux de terrassement.

Ces câbles pourront également remplacer les fils bas Tc dans leurs applications actuelles, rendant leur exploitation moins onéreuse, en économisant sur la cryogénie. Ces nouveaux matériaux hauts Tc présentent donc bien des avantages

mais, de par leur nature, leur mise en forme est difficile et leur réalisation sur de grandes longueurs est un défi.

I. 3. Conducteurs déposés – coateds conductors (CC)

Développée dans le but d'obtenir de fortes densités de courant (10^6A/cm^2) à 77 K sur de grandes longueurs, la seconde génération se doit d'impliquer des supraconducteurs ayant de bonnes propriétés intrinsèques et d'approcher celles-ci au plus près de leur maxima. Ceci passe par une forte texturation du supraconducteur sur toute l'étendue du ruban. Pour bien la maîtriser, une architecture en couche a été retenue [1-3]. L'architecture se décompose en quatre étages ou plus (figure I-1), ayant chacun un rôle spécifique :

1. Le substrat supporte les contraintes mécaniques et présente en surface une texture biaxiale.
2. La ou les couches tampons permettent de protéger le supraconducteur de toute diffusion des atomes du substrat et transmettent la texture par épitaxie.
3. La céramique, orientée comme la couche sous-jacente, qui donne les propriétés supraconductrices à l'ensemble.
4. Un dépôt inerte qui protège la céramique et joue un rôle de stabilisateur thermique et électrique.

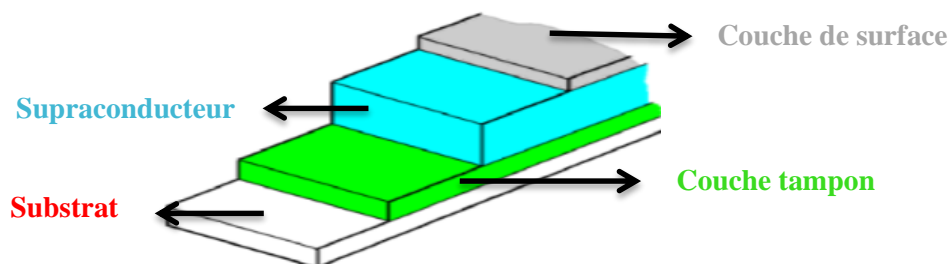


Figure I-1 Structure type d'un conducteur déposé.

I. 4. Les substrats

Le substrat a un double rôle à satisfaire : permettre la manipulation du ruban et présenter en surface une texture biaxiale. La première condition implique l'utilisation de métaux. La seconde nécessite de texturer tout le métal ou de réaliser un ruban sur lequel sera déposé un fin film texturé. La figure I-2 présente l'architecture de ces deux types de substrat.

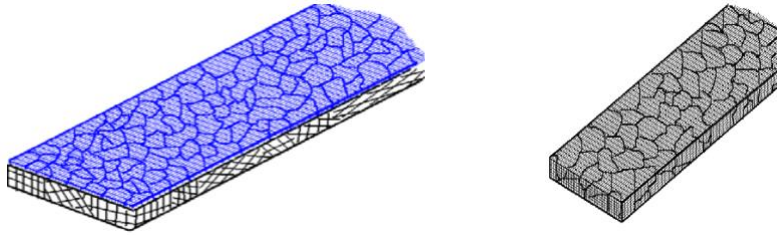


Figure I-2 Schémas des deux types de substrat, à gauche substrat non orienté avec une couche superficielle texturée, à gauche substrat à texture biaxiale.

I. 4. a. Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée

Ce substrat est constitué de deux couches, le support métallique et une fine couche de céramique qui est déposée par un procédé physique. Cet oxyde croît spontanément de manière texturée, induisant en surface la texture biaxiale souhaitée.

Le support utilisé est le plus souvent l'Hastelloy C276, un alliage de composition $\text{Ni}_{61}\text{Mo}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_4\text{W}_3\text{CoMn}$. Il est monophasé, résistant à l'oxydation et très faiblement magnétique. Il est mis en forme par laminage jusqu'à une épaisseur voisine de 100 μm . Le dépôt de céramique est réalisé par une voie physique c'est-à-dire sous vide secondaire ($P < 10^{-6}$ mbar). La méthode la plus utilisée est la déposition assistée par faisceau d'ion (IBAD) proposée en 1991 par la société Fujikura [3]. Les dépôts sont soit du MgO, soit de la Zircone Stabilisée Yttrium (YSZ). L'épaisseur optimum de dépôt varie entre 10nm pour le premier et 500nm pour le second [4]. Les paramètres de maille respectifs de ces deux matériaux sont en accords avec celle d'YBCO (Tableau I-1).

Les autres procédés physiques sont la déposition par laser pulsé sur surface inclinée (PL-ISD) [5], et une dérivée de la méthode de pulvérisation polarisée de magnétron radiofréquence (MBS) [6].

Tous ces procédés ont l'avantage de maîtriser précisément l'épaisseur déposée et la désorientation de la couche. Mais les temps de dépôt sont très lents, le défilement sous vide secondaire peu aisé, ce qui entraîne un coût de substrat important. Le second type de substrat, obtenu par déformation recuit, permet des coûts moindres et est donc potentiellement industrialisable.

I. 4. b. Substrat texturé

Ces substrats, texturés dans toute l'épaisseur (donc aussi en surface), pourront directement être la base pour une croissance épitaxiée des couches supérieures. L'obtention d'un tel substrat se fait par déformation-recuit : un barreau métallique est laminé à plus de 90%, en plusieurs passes, puis recuit à sa température de recristallisation. Ce procédé a largement été étudié depuis plus d'un demi-siècle dans les métaux cubiques faces centrées (c.f.c.) [7-8] notamment pour les aimants permanents, les tôles magnétiques et les tôles d'emboutissage [9]. Cependant, il n'est utilisé que depuis 1994 pour la fabrication de substrat pour supraconducteur.

Il est possible de distinguer trois classes de substrats texturés : ceux à base d'argent, ceux à base de nickel ou de cuivre et ceux avec une architecture plus complexe de type multicouche ou composite.

I. 4. c. Substrat à texture biaxiale : base nickel ou cuivre

La première étude du nickel comme substrat a été menée par l'équipe d'Oak Ridge National Laboratory [10]. Le but était de remplacer l'argent, aux propriétés de texture et mécaniques trop limitées. Les auteurs rapportent les avantages du nickel : très bonne texture cube, stable en température et un paramètre de maille assez proche de YBCO (Tableau I-1). Cependant, et à la différence de l'argent il est "contaminant" pour le supraconducteur et oxydable à haute température. Des couches tampons sont donc à envisager pour protéger le supraconducteur (cf.1.3.2) et adapter le paramètre de maille.

Matériaux	Structure	a_0 à 300K [Å]	Maille équivalente [Å]	Désaccord avec YBCO [%]
Ni	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38
Constantan	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86
Cu	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65
YSZ	cubique/fluorite	5.13	3.63	-6.06
Y ₂ O ₃	cubique/Mn ₂ O ₃	10.6	3.75	-2.67
LaAlO ₃	rhomboédrique / pérovskite	5.35	3.79	-1.58
La ₂ Zr ₂ O ₇	cubique / pyrochlore	10.8	3.81	-1.05
Gd ₂ O ₃	cubique / Mn ₂ O ₃	10.81	3.82	-0.79
CeO ₂	cubique / fluorite	5.41	3.83	-0.52
YBCO	Orthorhombique	3.83×3.88	3.85	0.00

NdBCO	Orthorhombique	3.87×3.92	3.89	1.03
Pd	cubique faces centrées	3.89	3.89	1.03
SrTiO ₃	cubique / perovskite	3.91	3.91	1.53
LaMnO ₃	orthorhombique / perovskite	5.54×5.74	3.91	1.53
BaTiO ₃	quadratique / pérovskite	3.99	3.99	3.51
Ag	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87
NiO	cubique / rocksalt	4.17	4.17	7.67
Ba ZrO ₃	cubique / perovskite	4.19	4.19	8.11
MgO	cubique / rocksalt	4.21	4.21	8.55
Cu ₂ O	cubique	4.25	4.25	9.41
MnO	cubique	4.44	4.44	13.29
CuO	cubique	4.67	4.67	17.56

Tableau I-1 présente les désaccords de maille avec l'YBCO des substrats et couches tampons principalement utilisés dans la littérature et durant cette thèse.

Depuis cette publication [10] et le dépôt d'un brevet par la même équipe [11], un grand nombre d'études ont été menées pour développer et améliorer ces résultats. Pour tenter de passer en revue l'intégralité de la littérature et des idées qui en ressortent, les différents types de composés et d'alliages seront considérés, notamment vis-à-vis de leur influence sur certaines propriétés. L'attention sera ensuite portée sur les procédés et les détails de fabrication issus de la lecture bibliographique.

I. 5. Les couches tampon

Les couches tampon sélectionnées pour nos architectures de conducteurs sont essentiellement La₂Zr₂O₇ (LZO) et CeO₂. De part leurs caractéristiques spécifiques, ces deux couches tampon entrent dans de nombreuses autres architectures de rubans supraconducteurs.

I. 5. 1. La couche tampon de La₂Zr₂O₇

I. 5. 1. a. Présentation générale du composé La₂Zr₂O₇

Ce composé possède de nombreuses qualités pour la réalisation de conducteurs déposés : son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO ($|\left(\frac{\varepsilon_{YBCO}}{\varepsilon_{LZO}} - \varepsilon_{LZO}\right)| = 1.05\%$), il offre une excellente barrière de diffusion contre le nickel (Ni) et l'oxygène (O₂) [12] [13] ce qui permet de protéger efficacement le

substrat métallique lors des dépôts suivants par déposition en phase vapeur chimique des métallo-organiques (MOCVD), et c'est un composé réfractaire stable ($T_{\text{fusion}} = 2200^{\circ}\text{C}$), ce qui permet d'obtenir des interfaces stables. Ce composé possède les majeures caractéristiques requises par l'ensemble des couches tampon (compatibilité structurelle et chimique avec Ni et YBCO). Cela suffit amplement à justifier l'utilisation d'une couche tampon de LZO pour la réalisation de conducteurs déposés, voire à l'utiliser comme unique couche tampon.

I . 5. 1. b. Structure et propriétés du $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Le composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ peut être synthétisé sous la forme fluorite « désordonnée » (de type Ca_2F – groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) ou pyrochlore « ordonnée » (de type $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ – groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Seule la phase pyrochlore, qui a le plus haut degré de symétrie, possède les caractéristiques recherchées vis-à-vis de la diffusion d'oxygène.

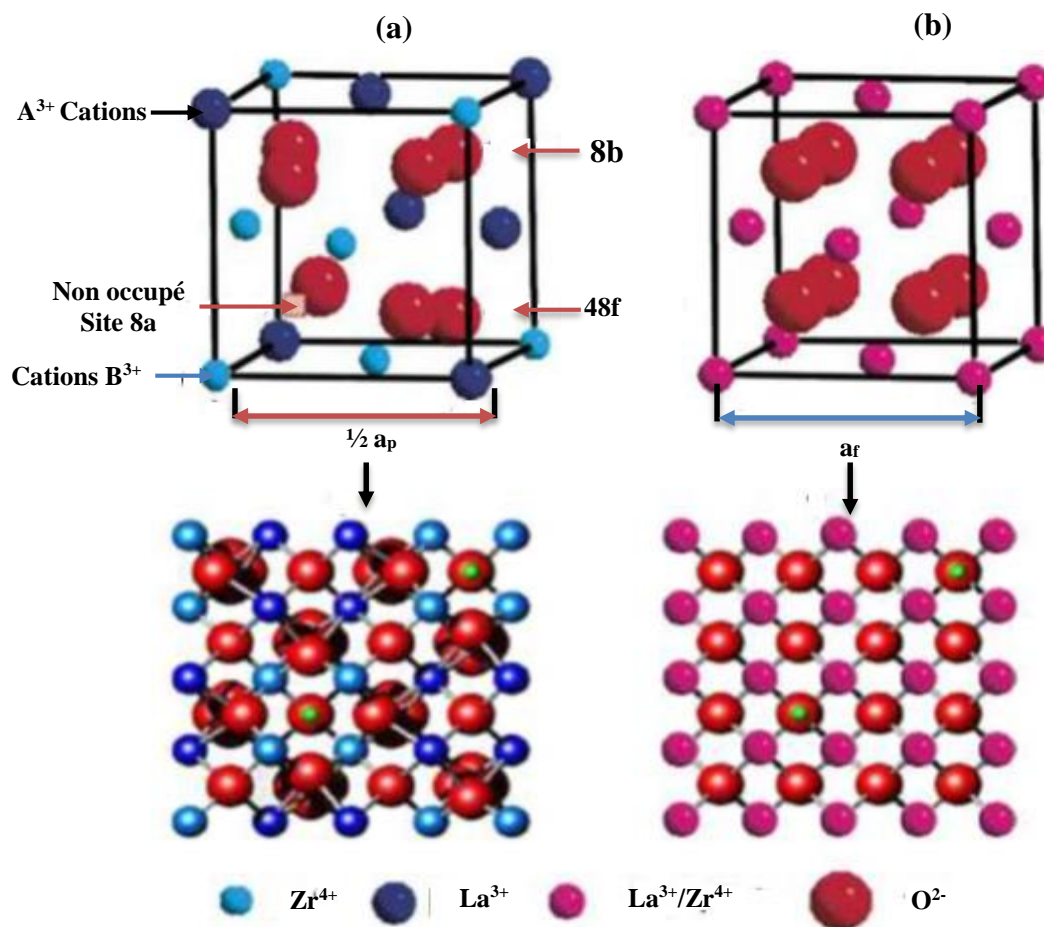


Figure I.3 Structure de la phase pyrochlore (a) et fluorite (b). (a) Dans la phase pyrochlore le cation La^{3+} a une coordinance de 8 et est localisé dans un polyèdre cubique ; le cation Zr^{4+} a une coordinance de 6 et est localisé dans un octaèdre déformé. L'oxygène 48 f est coordonné avec 2 cations Zr^{4+} et 2 cations La^{3+} , tandis que l'oxygène 8b est dans une coordination tétraédrale uniquement avec des ions La^{3+} . Un site interstitiel 8a inoccupé est entouré par quatre ions Zr^{4+} et les lacunes sont ordonnées. (b) le désordonnement des cations et anions provoque la transformation de la pyochlore ordonné vers la phase fluorite. [14]

Le zirconate de lanthane de structure pyrochlore présente les propriétés nécessaires (Tableau I - 2) à l'élaboration de barrières thermiques performantes à hautes températures ($> 1200^\circ\text{C}$) en remplacement de YSZ. En effet parmi les composés pyrochlores, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ présente la caractéristique d'avoir une structure stable jusqu'à son point de fusion (2573 K) [15]. De plus dans le cas de matériau massif dense, la conductivité thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à 1000°C , qui est l'ordre de grandeur de la température de fonctionnement d'une turbine, est environ 25 % plus faible que YSZ [15]. La conductivité thermique d'un dépôt par projection plasma est plus faible par la présence de porosité et de fissures. Pour un taux de porosité de 20 % dans le dépôt, la conductivité chute de 20 à 40 % [15]. En revanche, le coefficient de dilatation thermique de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ se révèle légèrement inférieur à celui de YSZ pouvant entraîner la formation de contraintes thermomécaniques plus importantes, lors d'essai de résistance aux cycles thermiques menant à la dégradation du dépôt [15, 16, 17, 18]. La ténacité de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ étant plus faible de 50 % par rapport à YSZ [17, 18], le niveau de contrainte à partir duquel se forme les fissures dans un dépôt de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sera également plus faible. Néanmoins, le zirconate de lanthane présente un module de

Young inférieur à YSZ permet d'atténuer les contraintes résiduelles et d'améliorer la résistance au cycle thermique des dépôts [17, 18].

Propriétés	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	YSZ
Température de fusion (K)	2573	2953
Conductivité thermique (W/m.K)	1,6	2,2
Coefficient de dilatation thermique(10^{-6}K^{-1})	9,1-9,7	10,1-11,5
Module de Young (GPa)	175	210
Ténacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	1,2	2,4

Dureté (GPa)	9,9	13
---------------------	------------	-----------

Tableau I - 2 : propriétés thermomécaniques du zirconate de lanthane ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zirconne yttrée (YSZ)

Les domaines d'utilisation des composés pyrochlores dépassent de loin le cadre des conducteurs déposés. En effet, la diversité des composés chimiques (plus de 400 composés pyrochlores connus [19]) est couplée avec une grande variété de propriétés physiques et chimiques comme la piézoélectricité, le ferromagnétisme, la magnétostriction géante, la luminescence, la catalyse, la conduction ionique, et surtout la résistance aux radiations [20]. Il n'existe actuellement aucune description unique qui explique la structure et les caractéristiques des composés pyrochlores [14].

Les composés pyrochlores sont dérivés de la structure fluorite. Ils ont deux sites distincts pour les cations (La^{3+} et Zr^{4+}) et un anion (O^{2-}) sur huit en moins (Figure 1.3). La structure pyrochlore se désordonne à haute température [19] pour former la fluorite (par exemple vers 2000°C pour $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, mais $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ne possède pas de telle transition (Figure I.4)) [21] [19] [22]. Le désordre peut être induit à plus basse température par des changements de composition comme la substitution de Zr par La (plus le diamètre des cations est proche, plus il est facile de les substituer et donc d'obtenir une structure légèrement désordonnée) [14]. Ceci expliquerait les résultats obtenus par Kido et al. [23] qui observe qu'en dessous de 900°C le LZO cristallise sous une forme non ordonnée (assimilable à la phase fluorite), tandis qu'au-dessus de 1000°C le LZO cristallise sous sa phase stable et ordonnée (pyrochlore).

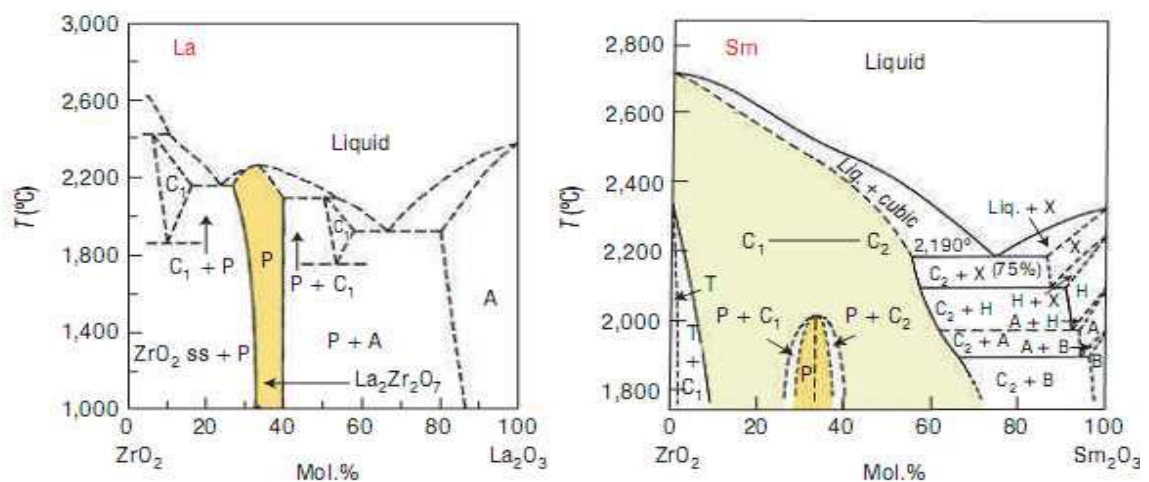


Figure I.4 Diagrammes de phases T-C des systèmes $ZrO_2-La_2O_3$ et $ZrO_2-Sm_2O_3$.
Régions de stabilités pour les structures pyrochlores (P), fluorites (F), et les phases-d
(d) [24]

I. 5. 2 Une couche supplémentaire de CeO_2

Même si l'un des objectifs cachés de ce travail de recherche est de démontrer qu'une unique couche tampon de $La_2Zr_2O_7$ peut servir de support au film d'YBCO, il était important de comparer les résultats obtenus avec, et sans couche additionnelle de CeO_2 .

De plus, CeO_2 a fait ses preuves par le passé et de nombreuses architectures l'utilisent comme couche réceptrice pour YBCO car leurs paramètres de maille sont très proches. Budai et al [25] a par ailleurs démontré que la croissance à haute température de CeO_2 sur un substrat multi granulaire comme les NiRABiTS favorise une croissance suivant le plan moyen du substrat plutôt que suivant

L'orientation des différents grains qui composent le substrat. Pour des épaisseurs suffisantes, ce phénomène permet de corriger les désorientations entre grains de Ni et d'obtenir une couche de CeO_2 avec de plus faible angles de désorientations aux joints de grains. Ce modèle sera discuté dans la section 2.4 dans le cadre de la croissance de couches épaisses de LZO obtenues par MOD. De plus, d'autres équipes de recherche comme Knoth et al. à l'ONRL [26], et Mawatari et al. [27] ont jusqu'ici obtenu de meilleurs résultats en utilisant une couche supplémentaire de CeO_2 . Dans le cadre de cette étude, cette couche tampon est déposée par MOCVD.

I. 6. Le dépôt de couche tampon

Rappelons que, dans l'architecture développée, la couche tampon est nécessaire pour :

- Éviter la contamination du supraconducteur par les cations métalliques.
- Empêcher l'oxydation du substrat métallique.
- Adapter le paramètre de maille entre substrat et supraconducteur.

Deux types de méthodes existent : les méthodes chimiques réalisables à pression atmosphérique ou sous vide primaire et les méthodes physiques, nécessitant un vide secondaire. De plus, l'utilisation de substrat RABiTS n'oblige pas leur emploi.

Les deux méthodes chimiques les plus usitées sont la déposition chimique en phase liquide (appelée CSD pour Chemical Solution Déposition) et la déposition

chimique en phase vapeur (nommée CVD pour Chemical Vapor Déposition). Ces techniques développées pour la réalisation de couches minces peuvent être mises à profit pour les couches tampons comme pour l'oxyde supraconducteur. Une très grande diversité d'exemples existe due à la variété des dépôts, à la nature des précurseurs et aux types de méthodes utilisées. Une brève revue sera faite sur les différents procédés existants et quelques exemples illustreront des dépôts de couches tampons proches de celles effectuées au cours de notre étude.

I. 6. 1. CSD dépôt chimique en phase liquide

Cette méthode est réalisée en deux étapes :

- i. La déposition d'un précurseur en solution sur le substrat, l'objectif étant de répartir de façon homogène un film fin de liquide sur la surface par trempage (dip-coating), pulvérisation (spray) ou rotation (spin-coating). Les deux premières techniques permettent de réaliser de grandes longueurs de manière continue et seront donc les méthodes retenues pour une industrialisation.
- ii. La recristallisation, où les réactions à l'état solide forment l'oxyde souhaité.

Suivant la nature du liquide précurseur déposé on distingue la méthode sol-gel ou la méthode MOD (Décomposition d'Organométallique). Les réactions impliquées dans chacune d'elles sont chimiquement très différentes, bien que dans le procédé peu de choses ne les distinguent, entraînent parfois des confusions dans l'usage des termes.

I. 6.2. La méthode sol gel

Elle fait intervenir des précurseurs métalliques entourés de ligand (en général des alkoxydes). Une solution colloïdale de ces particules est réalisée pour former le sol. Répartie sur le substrat, le sol polymérise spontanément par réaction avec la vapeur d'eau ambiante. Ces réactions d'hydrolyse-condensation vont former un dépôt dense et stable qu'il ne restera plus qu'à recristalliser. Paranthaman et al. [28, 29] présentent, par exemple, des couches de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) produites sur des substrats texturés de nickel de plus d'un mètre.

I. 6. 3. La méthode MOD

Souvent préférée à la précédente pour sa stabilité vis-à-vis de l'hygrométrie, la MOD est réalisée à partir d'une solution métallo-organique. Après le dépôt, le solvant s'évapore rapidement ne laissant en surface que l'ion métallique et ses ligands. Une

pyrolyse à haute Température fait disparaître les organiques et forme la couche d'oxyde désirée. Cette technique très facile à mettre en œuvre a permis entre autres le dépôt de SrTiO_3 [30], BaZrO_3 [31]. Le LZO, oxyde déposé dans le cadre de cette thèse, peut être préparé à partir de plusieurs types de précurseurs [32-33]. La solution préparée par Knoth et al. en mélangeant dans de l'acide propionique les composés de $\text{La(III)2,4-pentanedionate}$ et de $\text{Zr(IV)2,4-pentanedionate}$, semble prometteuse [33]. Elle est en effet très stable, non toxique et ses propriétés rhéologiques permettent un étirage facile.

I. 6. 4. CVD déposition chimique en phase vapeur

Avec cette méthode, l'oxyde est directement formé après réaction chimique de la phase gazeuse à la surface du substrat. Dans les applications qui nous concernent, les précurseurs étant toujours des métallo-organiques, le terme utilisé est MOCVD. La réaction se fait sous vide primaire dans un réacteur où défile le substrat. Un nombre important de paramètres doit être contrôlé afin d'obtenir un dépôt homogène : vitesse de défilement, température, pression partielle d'oxygène, débit de gaz [34]. La figure I-4 présente une photo du dispositif (LMGP-CRETA) de MOCVD en défilement.

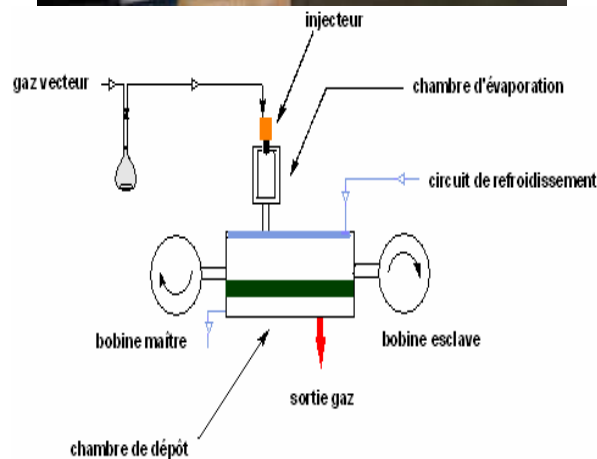


Figure I - 5 : photo et schéma de principe du dispositif MOCVD installé au CRETA.

I. 7. Conclusion

Une revue bibliographie sur le rôle de la couche tampon $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et l'élaboration a été revue par la suite nous avons présente la littérature et état d'art sur l'architecture des coateds conductors.

1.8. Références

- [1] J. Zhao, Y.Q. Li, C.S. Chern, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, B.W. Wessels, Superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films on silver substrates by in situ plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition, *Applied Physics Letters* 58(1) 1991 89-91.
- [2] S.B. Ogale, V.N. Koinkar, R. Viswanathan, S.D. Roy, S.P.A. Kanetkar, In situ all-laser process for deposition of $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ film on stainless steel involving use of Y-ZrO₂-Ag composite as a barrier layer, *Applied Physics Letters* 59(15) 1991 1908-1910.
- [3] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, O. Kohno, Biaxially aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin film

- tapes, *Physica C* 185- 189 1991 1959-1960.
- [4] J.R. Groves, P.N. Arendt, S.R. Foltyn, Q.X. Jia, T.G. Holesinger, H. Kung, E.J. Peterson, R.F. Depaula, P.C. using ion beam assisted deposition MgO bi-axially oriented template layers on nickel-based superalloy substrates, *Journal of Materials Research* 16(8) 2001 2175-2178
- [5] Dowden, L. Stan, L.A. Emmert, High critical current density YBa₂Cu₃O_{7-d} thick film.
- [6] K. Hasegawa, N. Yoshida, K. Fujino, H. Mukai, K. Hayashi, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, T. Ohkuma, H. Ishii, Y. Iwata, T. Hara, In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser deposition, *Advances in Superconductivity IX, ISS1996*, Springer-Verlag, Tokyo 2 1997 745-748.
- [7] M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, H. Maeda, Laser deposition of YBa₂Cu₃O_y thin films on a metallic substrate with biaxially 219 (3-4) 1994 333-339.
- [8] H.G. Müller, Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel, *Zeitschrift für Metallkunde* 31 1939 161.
- [9] H. Makita, S. Hanada, O. Izumi, Recrystallization in cold-rolled pure nickel, *Acta Metallurgica* 36(2) 1988 403-412.
- [10] P. Coulomb, Applications industrielles des textures chap.9, in: Dunod (Ed.), *Les textures dans les métaux de réseau cubique*, Paris, 1972, pp. 167-198.
- [11] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, B.S. Q. He, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hartfield, V.K. Sikka, High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals, *Applied Physics Letters* 69(12) 1996 1795-1797.
- [12] A. Goyal, brevet WIPO N° WO 96/32201, 1996.
- [13] J.J.W. SeO, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegart, J.P. Locquet, J.W. SeO, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegart, J.P. Locquet, Interface formation and defect structures in epitaxial La₂Zr₂O₇ thin films on (111) Si, *Appl. Phys. Letter* (85) 5211-3 (2003)
- [14] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Detailed investigations on La₂Zr₂O₇ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition, *Acta Mater*, 55(2) (2006), 517-529
- [15] J. lian, L. M. Wang, S. X. Wang, J. Chen, L. A. Boatner, R. C. Ewing, "Nanoscale manipulation of pyrochlore : new nanocomposites ionic conductors", *Phys. Rev. Let.*, (87), 14, 145901-1, 2001
- [16] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, Zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, 83, p. 2023-2028.

- [16] R. Vassen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver, Overview on advanced thermal barrier coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, 205, p. 930-942
- [17] X. Cao, R. Vassen, F. Tietz, W.Jungen, D. Stöver, Thermal stability of lanthanum zirconate plasma-sprayed coating, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, 84, p. 2086–2090.
- [18] H. Dai, X. Zhong, J. Li, Y. Zhang, J. Meng, X. Cao, Thermal stability of doubleceramic-layer thermal barrier coatings with various coating thickness, *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 433, p. 1-7.
- [19] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. S. Rao, *Prog. Solid. State. Chem*, 15, 55 (1983).
- [20] R. E. Williford, W. J. Weber, and R. Devanathan, Effects of Disorder on Oxygen Vacancy Migration in $Gd_2Ti_2O_7$, *Journal of Electroceramics*, 3:4, 409-424, 1999.
- [21] D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues, *J. Raman Spectr.*, 5, 163 (1976).
- [22] Kurt E Sickafus, Robin W Grimes, James A Valdez, Antony Cleave, Ming Tang, Manabui Shimaru, Siobhan M Corish, Christopher R Stanek, and Blas P Uberuaga, “Radiation induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides“, *Nature Materials VOL6 March 2007*.
- [23] G.C.Karady, “Concept of a combined short-circuit limiter and series compensator”, *IEEE Trans. Pow. Del.* 6-3 1031, (1991).
- [24] Kurt E Sickafus, Robin W Grimes, James A Valdez, Antony Cleave, Ming Tang, Manabui Shimaru, Siobhan M Corish, Christopher R Stanek, and Blas P Uberuaga, “Radiation induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides“, *Nature Materials VOL6 March 2007*.
- [25] J. D. Budai, W. Yang, N. Tamura, J.S. Chung, J. Z. Tischler, B. C. Larson, G.E. Ice, C. Park, D.P. Norton, “X-ray microdiffraction study of growth modes and crystallographic tilts in oxide films on metal substrates”, *Nature Material*, vol 2 (2003), 487-492.
- [26] K. Knoth, R. Huhne, S.Oswald, L. Molina, O.Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099-2108.
- [27] Y. Mawatari, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, *Applied Superconductivity*, 13 (2003) 3710–3713.
- [28] T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, Epitaxial growth of $La_2Zr_2O_7$ thin films on rolled Ni-substrates by sol–gel process for high T_c superconducting tapes, *Physica C*, 336(1-2) 2000 63-69.
- [29] M.P. Paranthaman, T.G. Chirayil, F.A. List, X. Cui, A. Goyal, D.F. Lee, E.D. Specht, P.M. Martin, R.K. Williams, D.M. Kroeger, J.S. Morrell, D.B. Beach, R. Feenstra, D.K. Christen, Fabrication of Long Lengths of Epitaxial Buffer Layers on Biaxially

- Textured Nickel Substrates Using a Continuous Reel-to-Reel Dip-Coating Unit,
Journal of the American Ceramic Society 84(2) 2001 273.
- [30] S. Sathyamurthy, K. Salama, Processing aspects of MOD strontium titanate buffer layers for coated conductor applications, *Physica C* 377(3) 2002 208-216.
- [31] O. Castaño, A. Palau, J.C. Gonzalez, S. Piñol, T. Puig, N. Mestres, F. Sandiumenge, X. Obradors, Epitaxial nucleation and growth of buffer layers and Y123 coated conductors deposited by metal-organic decomposition, *Physica C* 372-376 2002 806–809.
- [32] X.B. Zhu, Y.P. Sun, W.H. Song, J. Yang, H.W. Gu, Chemical solution deposition of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ buffer layers on NiW substrates, *Physica C* 433(3-4) 2006 154-159.
- [33] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Highly textured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition, *Superconductor Science and Technology* 18(3) 2005 334-339.
- [34] S. Donet, Obtention de supraconducteurs texturés sur substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture du conducteur pour grandes longueurs, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2 juillet, 2004.

Chapitre II - Partie expérimentale matériels et caractérisations

II. 1. Introduction.

Dans cette partie nous relatons les différentes d'élaboration et caractérisation structurales des couches tampon $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Cette caractérisation a été portée sur la compréhension de la croissance de la couche tampon de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sur de substrat monocristallin afin de cerner la qualité de la mosaïcité de la microstructure de la couche .

II. 2. Elaboration du précurseur LZO (La-Zr(prop)).

La préparation de la solution de précurseur a été faite à partir de Lanthane (III) 2.4 pentanedionate ($\text{La}(\text{acac})_3$) et zirconium (IV) 2.4-pentanedionate ($\text{Zr}(\text{acac})_4$). Le $\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Zr}(\text{acac})_4$ étaient respectivement des produits commerciaux (Aldrich) directement utilisés sans purification. Ces réactifs montrent une faible solubilité dans les alcools simples (méthylène, éthanol, propanol – 2ol ...). Il est aussi difficile de dissoudre le $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dans les solvants organiques habituels tels que le trichlorométhane (CHCl_3), tétrahydrofurane (THF), le toluène, N, N-diméthylformamide (DMF), pyridine. Par exemple, la pyridine était en mesure de dissoudre seulement 0.01 mol/l de $\text{La}(\text{acac})_3$. Puisque l'acétylacétone pourrait s'ioniser dans une solution d'acide faible, on s'attend à une bonne solubilité dans les acides carboxyliques. Deux types d'acides carboxyliques ont été testés l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) et acide propionique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$). Dans l'acide acétique ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) pour une concentration de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ supérieure à 1 mol/l la solution tend former des gels en quelques jours ce qui suggère l'existence de phénomènes hydrolyse condensation ; ainsi nous préférons donc l'acide propionique[3].

Pour la formation de films minces de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, la solution de précurseurs a été réalisée par un mélange stœchiométrique de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ dissout dans l'acide propionique ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ - 99.5% Aldrich). Une solution jaune transparente est obtenue après deux ou trois heures sous agitation et un chauffage à 60°C. En tenant compte des analyses thermogravimétriques permettent des mesures de pertes de masse des composés de base ($\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le $\text{Zr}(\text{acac})_4$), l'écart stœchiométrique dû à l'hydratation du $\text{La}(\text{acac})_3$ a été corrigé et on a réalisé des solutions de précurseurs LZO pour trois concentration différentes de $[\text{La}^{3+}] = [\text{Zr}^{4+}] = 0.2, 0.5$ et 0.8 mol/l. Ces solutions sont consignées dans des flacons fermés et mis à l'abri de la lumière. On a

constaté qu'elles étaient stables pendant plusieurs semaines. Cependant pour la concentration de $[La^{3+}] = [Zr^{4+}] = 0.8 \text{ mol/l}$ une cristallisation lente est produite dans le flacon.

II. 3. Analyse thermogravimétrique du précurseur (ATG)

Cette méthode nous permet de visualiser et d'enregistrer l'évolution du précurseur au cours de traitements thermiques sous différentes atmosphères. Elle a donc été utilisée pour déterminer la perte de masse en fonction de la température, estimer l'humidité absorbée par le précurseur et déterminer la température de formation de l'oxyde.

Un spécimen du précurseur désiré, de quelque 10 mg environ, est placé dans un creuset en alumine (Al_2O_3) au bout d'une canne suspendue au fléau d'une balance de sensibilité $1\mu\text{g}$ et de dérive inférieure à $100\mu\text{g}$ entre 20 et 1100°C . Le même dispositif sans échantillon est pendu symétriquement de l'autre côté du fléau. Chacune des tiges est introduite dans un four tubulaire indépendant. L'avantage de ce montage est d'annuler l'effet la poussée d'Archimède, intervenant généralement dans un système à canne unique. Le déséquilibre est estimé par un système de diodes photosensible lors de la prise de masse. Cette instabilité est artificiellement rétablie en imposant un courant à des bobines, dont le noyau est solidaire du fléau. Ce courant est directement proportionnel à la variation de masse. La partie échantillon est associée à une série de thermocouples permettant de détecter les échanges de chaleurs entre l'échantillon et une référence avec une sensibilité très faible (à titre d'exemple la sensibilité est de $1,04 \mu\text{V}/\mu\text{W}$ pour un étalonnage avec étain). Cette partie d'analyse thermique différentielle est couplée à celle d'analyse thermogravimétrie.

Le matériel utilisé est un Setaram TAG 16 avec une référence en Al_2O_3 , les atmosphères choisies sont de l'argon ou des mélanges argon 5% hydrogène, argon-X% oxygène. L'utilisation d'un mélange d'argon + 5% d'hydrogène a été choisi pour se mettre dans les conditions de traitement des couches tampons sur les conducteurs déposés (coated conductors) et afin d'éviter l'oxydation des rubans métalliques. Les deux substrats métalliques de base utilisée pour la texture bi-axiale sont le NiW RABiTS (pour Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates) à base de nickel texturé, et l'IBAD (pour Ion Beam Assisted Deposition) formé par une couche d'YSZ texturée sur acier. Trois purges de gaz spécifique sont faites avant d'établir un débit de

gaz sur l'échantillon et après quoi la manipulation est lancée. Une rampe de l'ordre de 5 °C/mn a été maintenue dans la montée jusqu'à 1100°C ainsi qu'à la descente[1].

II. 4. Traitement thermique.

Après chaque dépôts MOD de LZ(prop)₇ sur différents substrat monocristallin ou métallique, les couches subissent un traitement thermique adéquat afin d'obtenir l'oxyde La₂Zr₂O₇. Ce traitement thermique s'effectue dans une atmosphère réductrice sous flux Ar-5%H₂, pour se mettre dans des conditions identiques à celles nécessaires pour les substrats métalliques où il faut éviter l'oxydation du Ni-5%W ou IBAD. Au cours de la pyrolyse la vitesse de montée en température pouvant avoir un effet sur la nucléation a été modifié entre 100°C/ h à 600° C/s. L'atmosphère réductrice étant susceptible de réduire des produits émis à la pyrolyse et donc de déposer du carbone, il peut être intéressant d'augmenter la pression d'oxygène pour limiter ce phénomène handicapant la croissance [2]. dans le but nous avons installé un système permettant le contrôle in-situ de la pression partielle d'oxygène.

Le recuit de la couche MOD a été effectué dans différents fours tubulaires, dans la plage de température 600 - 1100°C et sous flux de gaz argon – 5% hydrogène maintenu dans une pression de 1 à 1,7 bar. Le flux Ar-5%H₂ est utilisé afin d'éviter l'oxydation des substrats métallique NiW et IBAD. Pour chaque pyrolyse de la couche MOD le four a été programmé avec une vitesse de montée et une durée (palier de recuit). Pour bien comprendre les phénomènes qui régissent le comportement de la nucléation et de la croissance pendant la transformation de LZ(prop)₇ en oxyde ont a effectué ces recuits en jouant sur la vitesse de montée. La figure II - 1 montre le système de four de recuit permettant de faire varier la vitesse de montée de 100°C/h de 1000°C/h.

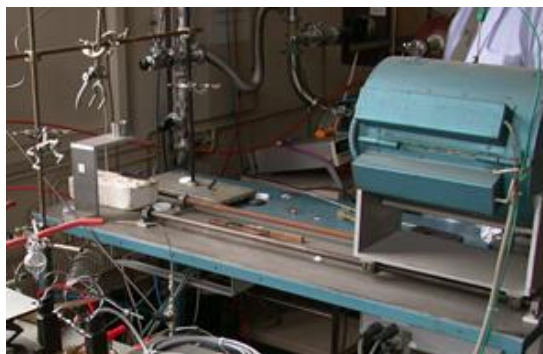


Figure II. 1. Four de recuit pour la formation d'oxyde

II. 5. Caractérisation cristalline.

II. 5. a. Diffraction

La diffraction c'est l'utilisation de l'interférence d'ondes diffusées par un réseau plus ou moins périodique d'entités. Suivant le type de source utilisée l'entité de diffusion sera différente. Par exemple, les photons X auront une interaction avec les électrons des atomes de la maille et les neutrons avec le noyau de l'atome. D'une manière générale il faudra que la longueur d'onde de la source soit de l'ordre de grandeur de l'espacement entre deux points du réseau atomique[1].

En considérant un cristal, où d est la distance inter-réticulaire du plan cristallin diffractant et λ la longueur d'onde de la source, il y aura un pic d'intensité dans la direction 2θ si la loi de Bragg est vérifiée :

$$n.\lambda = 2d.\sin \theta$$

Où n est un entier (appelé ordre de diffraction) et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

La diffraction permet donc de conclure sur l'état cristallographique d'un composé, comme sa cristallinité ou sa texture, et d'identifier les phases en présence, par comparaison avec des bases de données.

Dans l'ensemble des expériences de diffraction le volume mis en jeu sera fonction de la source utilisée, du matériau étudié et de l'angle du faisceau incident avec la surface de l'échantillon. Ce dernier facteur ne prend de l'importance que pour de très faibles valeurs, son influence sera donc exposé dans le paragraphe sur la diffraction de rayons X rasants.

L'intensité reçue à une profondeur x , pour une incidence normale, est donnée par la relation de Beer-Lambert [4]:

$$I(x) = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho}x}$$

Où ρ est la densité du matériau et μ/ρ le coefficient d'absorption linéaire (donné par les Tables Internationales de Cristallographie). Celui-ci est fonction de la longueur d'onde de la source et du numéro atomique du matériau[1].

II. 5. b. Diffraction des rayons X

II. 5. b. 1. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ

Le montage conventionnel présenté sur la figure II -2 utilise une source fixe, dans notre cas une anticathode de cuivre (longueur d'onde $1,54 \text{ \AA}$). L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à la vitesse 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, appelé cercle goniométrique. Le détecteur, placé en 2θ , enregistre à tout instant les raies de diffraction correspondant à l'angle θ . Le spectre enregistré ne permet donc de voir que les familles de plans parallèles à la surface. Un diffractogramme, proche en intensité de celui donné par les fiches JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard), correspondra à un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. A l'inverse un échantillon texturé verra les intensités des pics du diffractogramme modifiées. Dans le cas extrême d'une texture biaxiale, aucun pic n'apparaîtra sauf si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, auquel cas nous observerons un pic unique[1].

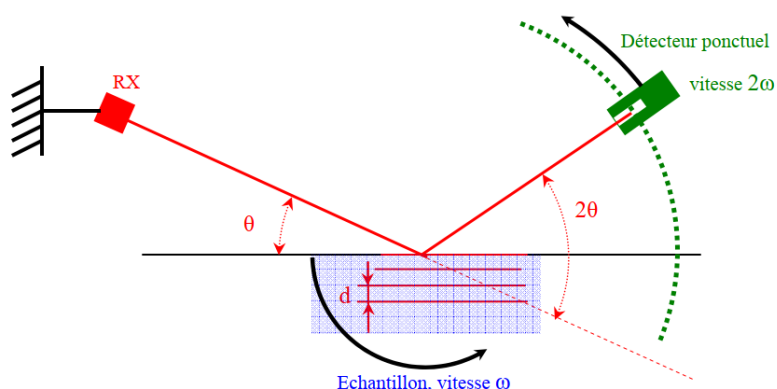


Figure II. 2 : schéma d'un montage Bragg-Brentano θ - 2θ .

Ce montage a été utilisé pour, d'une part identifier les phases en présence lors d'oxydations avec comparaison du spectre obtenu aux bases de données (réalisé avec le logiciel EVA). D'autre part l'évolution de la texture a pu être suivie : la disparition de pics théoriquement présents traduit une certaine texturation du matériau.

II. 5. b. 2. Montage "4 cercles", figures de pôles

Le montage est typique à la caractérisation de textures (figures II – 3 et II – 4) . Il permet de repérer l'orientation d'une famille de plans dans toutes les directions de l'espace. Le porte-échantillon comporte trois axes de rotation et un axe de translation.

Une rotation donne l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon (rotation ω), une autre donne l'orientation dans le plan (rotation ϕ). La dernière, appelée χ , permet d'incliner la normale à une famille de plans donnée. Enfin, la translation z, amène la surface de l'échantillon étudié, sur le point d'intersection de l'axe de la rotation ω et de la direction du faisceau incident. Le détecteur ponctuel a une seule rotation possible, lui permettant d'être dans la direction de Bragg pour une famille de plans donnée[4].



Figure II. 3 : Donnant la photo du montage en géométrie Schultz, (montage 4 cercles)

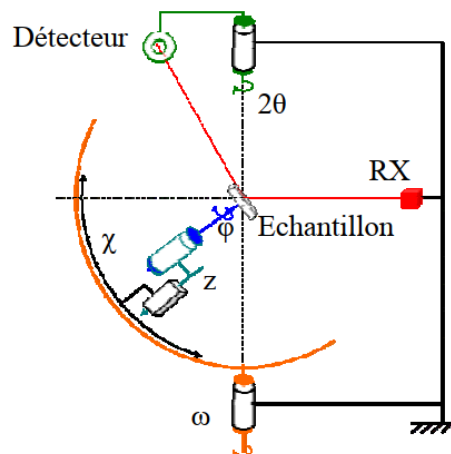


Figure II. 4: Donnant le schéma cinématique de la mesure de texture.

Dans le montage utilisé (figures II – 3 et II – 4), le diffractomètre est un Seifert MZ-VI où les 4 rotations sont asservies et la translation est réglée manuellement. Le générateur Seifert à anticathode de cuivre est monté à 50 kV, 40 mA. La collimation est assurée par une optique multicouche W/Si 2D de Xénocs. L'empreinte du faisceau normal à la surface de l'échantillon, est de $1,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Un analyseur graphite couplé à un détecteur à scintillation NaI recueille l'intensité diffractée. Le pilotage et l'acquisition se font par l'intermédiaire d'un PC et du logiciel RefleX.

Expérimentalement, le ruban est collé à plat sur un substrat de silicium. Celui-ci permet une réflexion du laser servant à s'assurer que l'échantillon est normal au faisceau lorsque $\chi = \phi = 0^\circ$ et $\omega = 90^\circ$. L'alignement du détecteur est réalisé en

déplaçant celui-ci autour du faisceau direct, préalablement atténué par des filtres, pour éviter une détérioration du capteur. Enfin la translation du porte-échantillon est ajustée pour que le faisceau direct soit coupé à moitié par la surface lorsque $\omega = 0^\circ$.

Avec ce montage quatre diffractogrammes peuvent être tracés, révélant chacun un aspect cristallographique différent.

II. 5. b. 3. Utilisation en modes ϕ -scan, et ω -scan et de figure de pôle

Les modes de balayages ω -scan et ϕ -scan sont utilisés pour connaître la mosaïcité d'un film en analysant sa composante hors du plan et dans le plan. Dans ces études, il faut veiller à ce qu'aucune raie du substrat ne vienne interférer.

II. 5. b. 3. a. Mode ω - scan (Rocking curve).

Ce mode nous permet de déterminer la désorientation en dehors du plan (ab). Pour une position 2θ donnée et un angle χ fixé, c'est la mesure de l'intensité diffractée en fonction de ω . L'angle ω entre la source de rayon X et l'échantillon est variable et les mouvements de détecteur permettent d'observer hors du plan la texture de l'échantillon développé, (figure II. 5)[4].

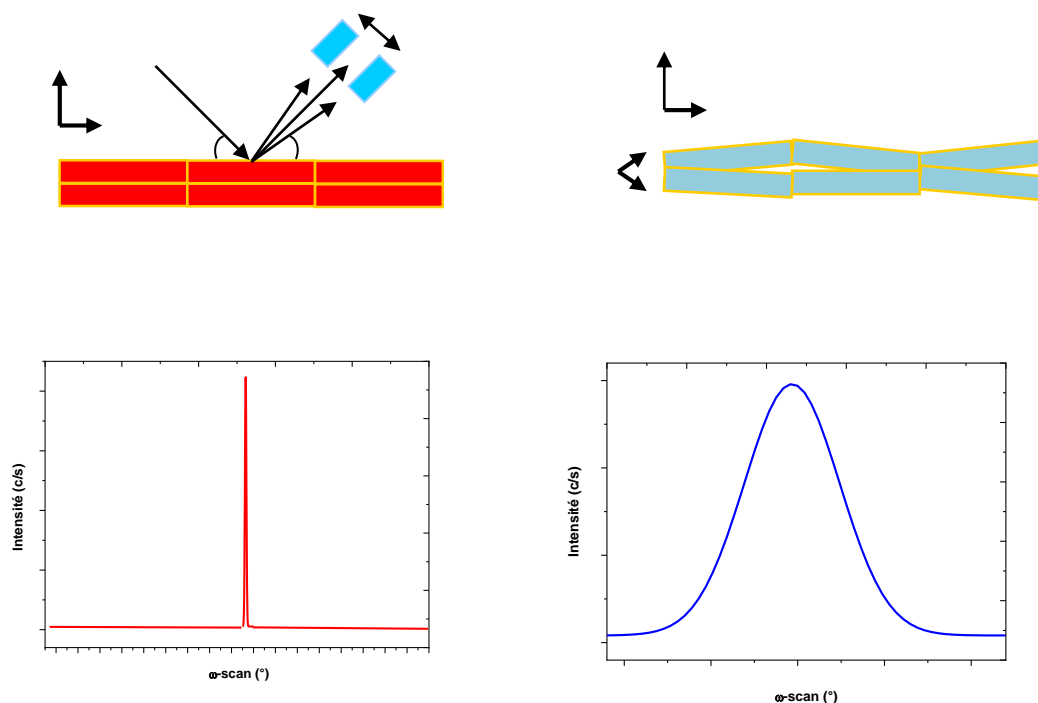


Figure II. 5. Plan de texture de l'échantillon développé

II. 5. B. 3. b. Mode ϕ - scan.

Dans l'analyse de ϕ – scan est utilisé pour apprécier la texture dans plan, pour voir si dans tous les films les grains sont orientés dans la même direction respectant son plan de surface (figure II. 6).

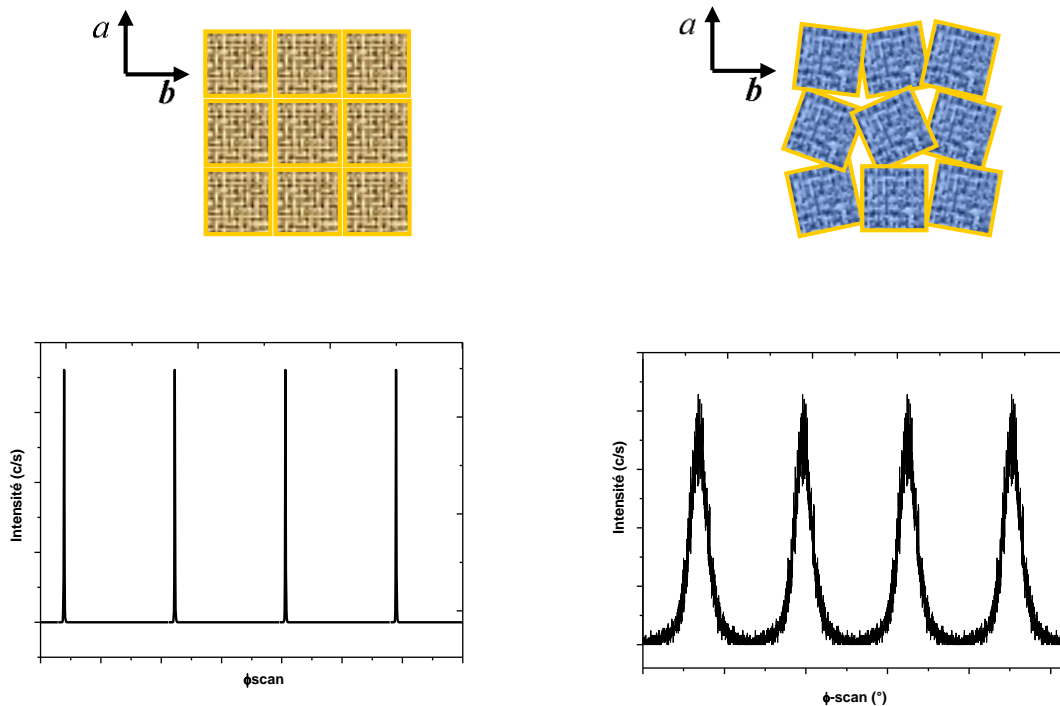


Figure II. 6. Plan de texture d'un matériau polycristallin.

II. 5. B. 3. c. Figures de pôles.

L'étude de la texture, consiste à la recherche de toutes les directions d'un plan donné, dans tout le volume du film sur le substrat. Pour une famille (hkl) , on positionnera le film /substrat et le détecteur de telle manière que les conditions de Bragg $\theta/2\theta$ soient vérifiées pour les plans (hkl) étudiés. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant un balayage simultané de φ et de χ . Les pas en φ sont de 2° (entre 0° et 360°) et ceux en χ sont de 3° (entre 0° et 90°), le temps d'acquisition est de 2 s par couple. A la fin de l'acquisition, les données sont mises dans une matrice d'intensité, de 180×30 . Les centres d'intensités sont représentés dans une figure de pôle par projection stéréographique des taches de diffraction détectées sur la sphère de pôles (figure II. 6). Chaque ligne correspond a une valeur donnée d'intensité. Les lignes de niveau et de la projection sont calculées par le logiciel Igor

Pro à partir de la matrice de données. Les angles (φ, χ) peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff accessibles sur des logiciels gratuits.(figure II. 7).

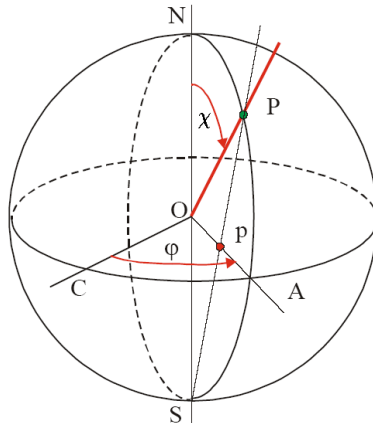


Figure II. 6. Projection stéréographique.

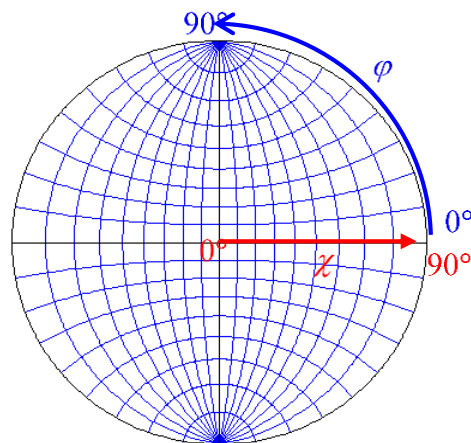


Figure II. 7. Abaque de Wulff, pas de 10°

II. 6. Conclusion.

Dans ce chapitre nous avons présente le processeur d'élaboration de la solution de précurseur $\text{LaZr}(\text{prop})_7$ après le recuit. $\text{LaZr}(\text{prop})_7 / \text{LaAlO}_3$.leur les couches caractérisation a porté .technique de diffraction de rayon X son regarder la microstructure la mosaïcité .

II. 7. Références

- [1] Abdenacer GUIBADJ. realisation de multicouches pour supraconducteurs a haute temperature critique par methode chimique.2009
- [2] Z.M. Yu, P. Odier, S. Morlens, P. Chaudouët, M. Bacia, L. Zhou¹, P.X. Zhang¹, L.H. Jin¹, C.S. Li¹, P. David³, O. Fruchart³, Y.F. Lu¹Gas speed and additional effects on the crystallisation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ MOD films (in press).
- [3] Antoine GIRARD . Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique. Année 2006
- [4] Tristan Caroff. Développement de conducteurs à base d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ sur des substrats flexibles par MOCVD

Chapitre III – Discussions et interprétations

III. 1. Introduction.

Dans cette partie est consacré à analyses thermogravimétries du produit $\text{LaZr}(\text{prop})_7$ et aux interprétations et discussions sur les différentes analyses cristallographiques comme les diffractogrammes de θ - 2θ , orientation dans le plan et hors plan ainsi que les figures pôles. Une caractérisation cristallographique du substrat pour voir son orientation.

III. 2. Analyses thermogravimétries

Une caractérisation cristallographique révèle une structure de chaîne de Lanthane (voir paragraphe suivant). D'autres études ont montré que les produits formés par réaction de l'acétylacétonate par le l'acide propionique étaient en fait des propionates [1, 2, 3].

La chimie des précurseurs est une étape importante du processus d'élaboration des films [2-4]. On a utilisé notamment l'analyse thermogravimétrique effectuée sous argon ou Ar-5\%H_2 , à laquelle nous comparons nos propres mesures figure III - 1.

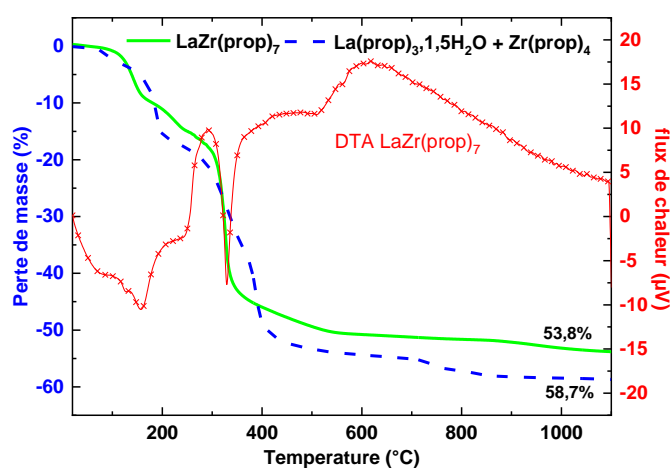


Figure III. 1. Analyse thermogravimétrique de LZO propionique sec sous argon, issue de deux préparations.

Nous constatons qu'il y a une différence entre ces deux préparations réalisées pourtant selon un mode opératoire très proche. Le signal ATD est le même de notre et semble correspondre à la décomposition des deux produits, et la perte de masse est ailleurs conforme à ce que l'on attend lorsque l'on additionne les pertes de masses de $\text{La}(\text{prop})_3$, $1,6 \text{ H}_2\text{O}$ et $\text{Zr}(\text{prop})_4$. La décomposition thermique est montrée dans la figure III -1, dans lequel ATD ne fait apparaître qu'une décomposition, suggérant l'existence d'un composé mixte [2]. Ceci met en avant la sensibilité de la structure du précurseur aux détails de la préparation et soulève la question de l'existence de propionate mixte de LaZr qui devrait permettre une synthèse de LZO dans les meilleures conditions.

Selon le mode de préparation la perte de masse enregistrée présente une différence de 2,7 à 7,6% par rapport à celle attendue, témoignant de résidus dont la couleur noire suggère que ce soit du carbone. Des analyses pondérales faites dans les mêmes conditions opératoires (sous flux d'Ar-5% H_2 dans un four) confirment la présence de carbone résiduel en quantité importante, jusqu'à 10% en masse, bien que le produit cristallisé soit $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO), suggérant que le C soit ségrégé et non dans le réseau de LZO. Le C provient de la réduction des espèces gazeuses émises qui déposent du C solide sur et à proximité de l'échantillon.

III. 3. Analyse du substrat LaAlO_3

Sur les figures III - 2 et III – 3 on représente les diffractogramme θ - 2θ su substrat mono cristallin LaAlO_3 (LAO) acheter dans sur internet la première courbe est à l'échelle linéaire tandis la deuxième est à l'échelle logarithmique. Ces deux figures III - 2 et III – 3 montrent que LAO dans l'orientation (100).

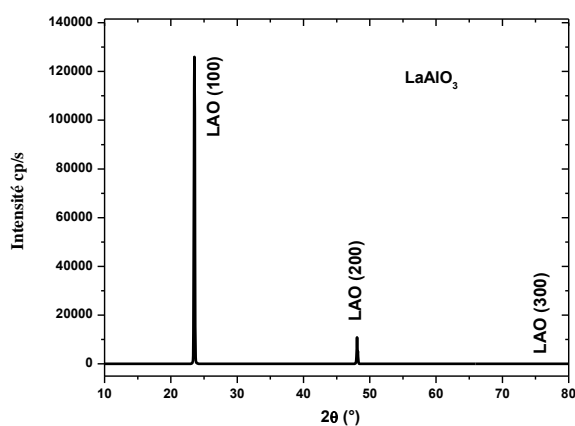


Figure III. 2. Diffractogramme θ - 2θ d'un substrat LaAlO_3 (Echelle logarithmique).

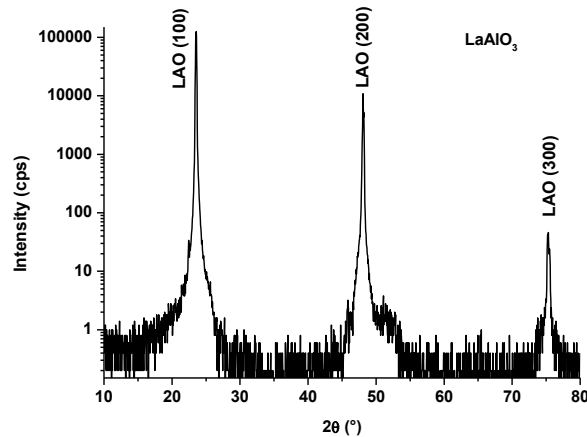


Figure III. 3 analyse par diffraction de rayons X en θ - 2θ du substrat LAO (Échelle linéaire).

III. 4. Analyse cristalline des couches $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Après les dépôts de la couche $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4)/\text{LaAlO}_3$ par spin coating ces dépôts ont subi des traitements thermiques sous $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ Afin de poursuivre analyse cristalline.

III. 4. a. Diffraction de rayons X θ - 2θ .

Sur les figures III – 4 et III - 5 on donne le diffractogramme θ - 2θ d'un film $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ recuit à 950°C sous flux $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$, avec une vitesse de montée de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ et un palier de 2h. La figure III - 4 est présentée dans une échelle logarithmique, par contre la figure II – 5 dans une échelle linéaire afin de mettre l'accent sur la région d'intensité réduite. La raie (222) au voisinage de $\theta = 28,84^\circ$ n'est pas visible, car elle ne sort pas du fond continu issus des pieds de raies (100) LAO et (400) LZO de forte intensité. A $\theta \approx 42,25^\circ$ le pic est attribué à une raie k_α (LAO) du W, pollution du Cu par du W. On distingue à peine une raie k_β (LAO) du cuivre. La grande intensité des pics (400) et (800) de LZO indique que le film à seulement une

orientation préférentielle montrant une bonne texture de la couche LZO/LAO.

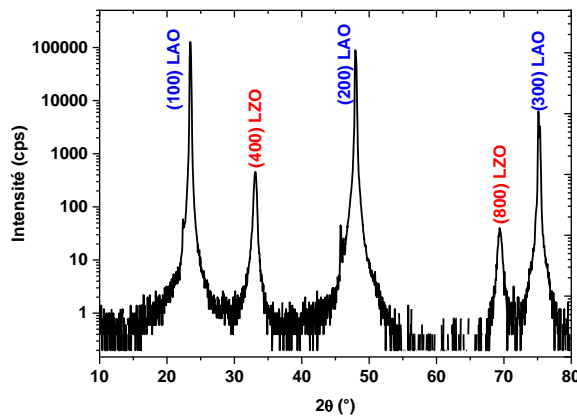


Figure III. 4. Diffractogramme θ - 2θ d'un film $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ (Echelle logarithmique).

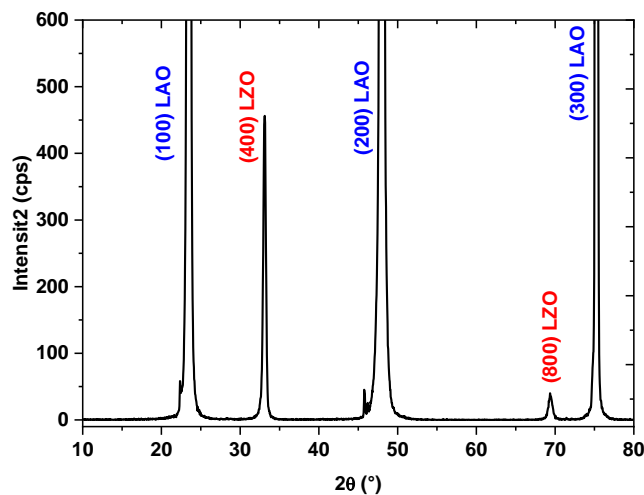


Figure III. 5 analyse par diffraction de rayons X en θ - 2θ d'un film LZO/LAO (Échelle linéaire).

III. 4. b. Analyse de la mosaïcité des films LZO/LAO

La qualité de la texture de la couche de LZO/LAO a été mesurée par XRD. L'orientation en dehors du plan ω_{FWHM} est déterminée par ω -scan des pics (400), et l'orientation dans le plan Φ_{FWHM} est déterminée par Φ -scan des pics (222).

Sur la figure III – 6 on a représenté le ω - scan (Rocking curve) du plan (400) d'un film de LZO sur LAO recuit à 950°C, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H₂). On obtient en dehors du plan $\Delta\omega_{\text{FWHM}} = 0,22^\circ$. Alors sur la figure III – 4 on donne ϕ -scan selon l'orientation (222) d'un film de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sur LaAlO_3 recuit à 950°C, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H₂) on a trouvé une orientation dans le plan et hors plan $\Delta\phi_{\text{FWHM}}$

= 0.1° (Tableau IV.4). Cette étude a confirmé que la plupart des grains de LZO ont eu une orientation (100) et que le film de LZO a nucléé avec une texture biaxiale sur le substrat LAO avec un axe de la maille tourné de 45° par rapport au substrat.

Tableau III. 1. Largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film LZO / LAO recuit à 950°C sous Ar – 5% H_2 .

ω - scan ($^\circ$) raie (400)	ϕ - scan ($^\circ$) raie (222)
0,22	0,1

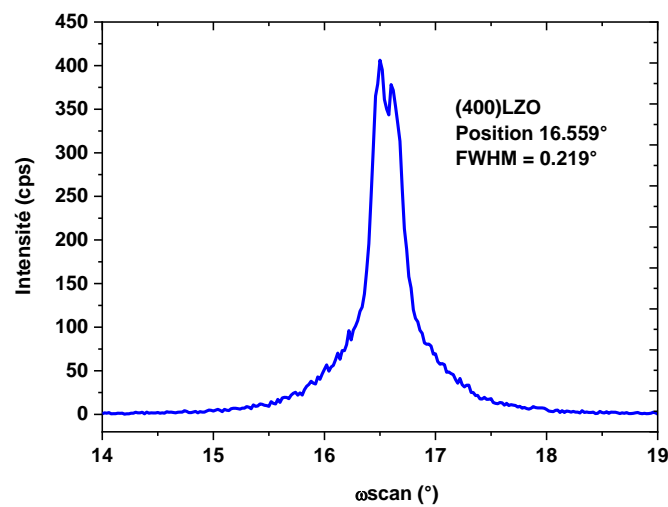


Figure III. 6. Rocking curve du plan (400) d'un film de LZO sur LAO recuit à 950°C , 300°C/h sous flux (Ar-5%/ H_2).

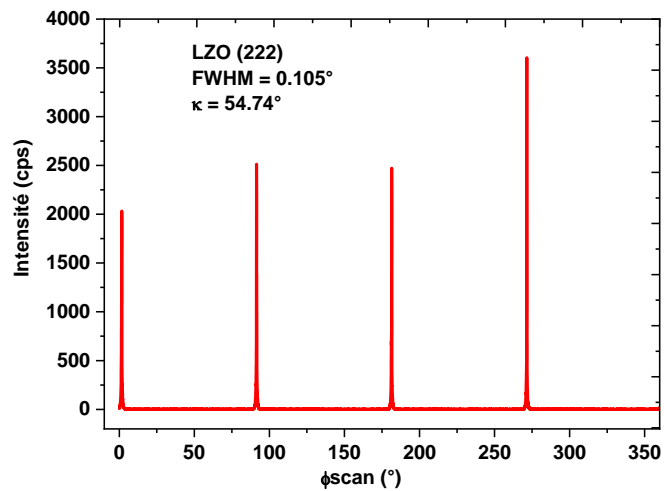
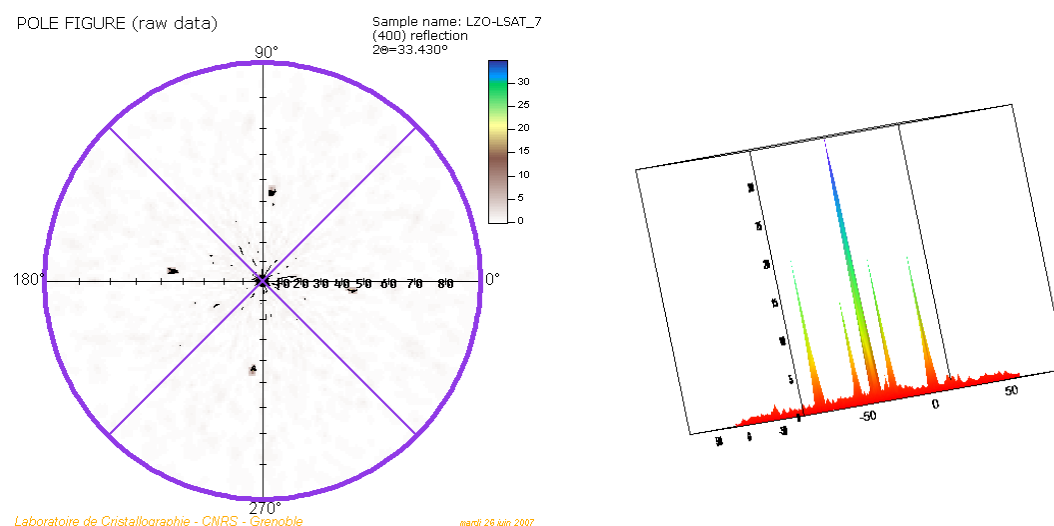


Figure III. 7 ϕ -scan selon l'orientation (222) d'un film de LZQ sur LAS recuit à 950°C , 300°C/h sous flux (Ar-5%/ H_2).

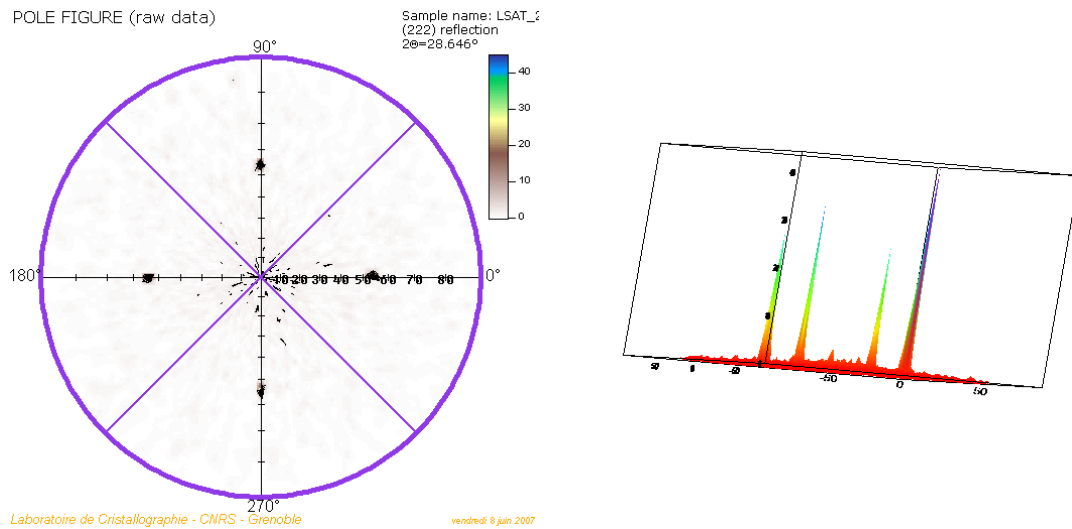
III. 4. c. Analyse de la Texture (Figures de pôles).

Sur les figures III - 8 et III - 9. On a tracé les figures de pôles par une simple projection des intensités recueillies pour la famille de plans (400) et (222) d'un film $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ sur LaAlO_3 recuit sous flux $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ à la température de 950°C vitesse de montée 300°C/h . Ces figures de pôles montrent que les films LZO sont texturés biaxialement sur LAO. La figure III – 8 montre au centre une intensité liée aux plans (400) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui sont parallèles aux plans (222) de LaAlO_3 . On note quatre tâches supplémentaires à $\chi = 45^\circ$ attribuées à la diffraction des plans (110) de LaAlO_3 d'angle de Bragg proche de celle de (400) LZO. Ces tâches par comparaison à celles des plans (222) de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ permettent de constater que le réseau de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est tourné de 45° par rapport à celui de LaAlO_3 . La rotation à 45° en ϕ provient du fait que la maille de LZO s'adapte à la diagonale de la maille de LAO figure III - 9.

L'ensemble de ces figures montrent que la phase $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (cubique) cristallise selon un arrangement cube sur cube du substrat de LaAlO_3 .



Figures III. 8. Figure de pôle (400) du film LZO/ LAO recuit à 950°C , 300°C/h sous $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$ à droite représentation de la figure de pôle en 3D.



Figures III. 9 Figure de pôle (222) du film LZO/ LAO recuit à 950°C, 300°C/h sous Ar – 5% H₂ à droite représentation de la figure de pôle en 3D.

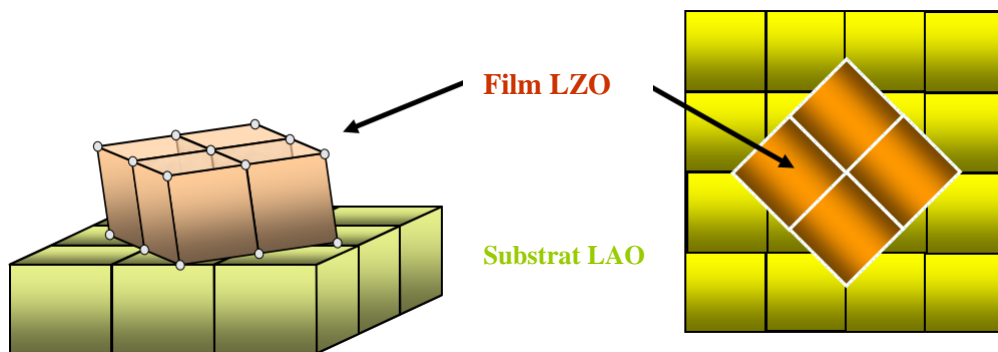


Figure III. 10. Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film LZO/LAO.

III. 5. Conclusion.

Cette étude nous a permis de déterminer la température de cristallisation des couches LZO et de voir de l'analyse cristallographie si les films LaZrO₇ sur le substrat LaAlO₃ ont une bonne adaptation cristallographie, une orientation dans la direction (100) une très faible orientation dans le plan et hors plan. Cette recherche nous permet de déposer une couche d'YBaCO de voir son orientation.

III. 6. Références

- [1] Z.M. Yu P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang , A. Girard. *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 126–131.
- [2] S. Morlens, Z. M. Yu, N. Marcellin¹, E. Jeanneau, D. Luneau, P. Odier.”Role Of Carboxylates Precursors In Oxide Thin Films Deposition”. Private communication Institute Néel and laboratory CRETA CNRS Grenoble.
- [3] K. Knoth, R. Huhne, S. Oswald, S. Kang, T. Aytug, C. Cantoni, K.T. Leonard, E.A.Payzant, H.M. Christen, A. Goyal, X. Li, U. Schoop, T. Kodenkandath, M.W. Rupich, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 334.
- [4] S. Morlens, T. Caroff, Z. M. Yu, D. Luneau, P. Odier. Bruxelles, EUCAS 07 – 19/09.(2007).

Conclusions générales et perspectives.

Cette recherche compte rend de l'étude des couches tampons texturées biaxialement $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ qui rentrent dans la constitution des supraconducteurs déposés à haute température critique (coated conductors) et réalisées par le processus MOD, méthode de chimie douce.

La première partie de ce mémoire a porté sur une revue de la littérature et l'état actualité sur la réalisation des coated conductors, ainsi que la mise en solution des précurseurs à base $\text{La}(\text{aca})_3$, $\text{Zr}(\text{aca})_4$ et mélange stœchiométrique. Le procédé de l'élaboration des couches tampons a été l'étude en montrant le rôle protecteur de ces couches

Dans la deuxième partie on a représenté les différentes techniques de caractérisation et la microstructure et l'adaptation cristallographique. L'analyse thermogravimétrique (ATG) du précurseur $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (LZO) a montré que la décomposition du propionate de Zr ($\text{Zr}(\text{prop})_4$) va donner plus de résidus carbonés que celle du propionate de La ($\text{La}(\text{prop})_3$), cette dernière nous donné la température de cristallisation. Les traitements thermiques sous flux d'Ar-5% H_2 des films $\text{LaZr}(\text{prop})_7$ sur des substrat LaAlO_3 . Dans l'ensemble ces films LZO/LAO présente une bonne microstructure et une bonne mosaïcité. Maintenant il nous reste de voir la nucléation et la croissance de $\text{LaZr}(\text{prop})_7$ sur substrat métalliques pour réaliser une architecture d'un coated conductors .

المخلص

في هذه المذكرة قمنا بتطوير محلول السلائف $\text{La}(\text{acac})_3$ و $\text{Zn}(\text{acac})_4$ في ظروف مخصصة. ركزت دراسة علم البلورات على تحليل مخطط الإنعراج θ -20 W-Scan و φ -Scan وأيضا تماثيل

القطبين $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

الكلمات المفتاحية : MOD - $\text{La}(\text{acac})_3$ - $\text{Zn}(\text{acac})_4$ - θ -20 - W-Scan - φ -Scan - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Résumé

Dans ce mémoire nous avons élaboration la solution de précurseur a base $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zn}(\text{acac})_4$ dans une proposition adéquate. L'étude cristallographie a porté sur l'analyse des diffractogramme θ -20, W-Scan et φ -Scan aussi que les figures de pôles $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Mots clés : MOD - $\text{La}(\text{acac})_3$ - $\text{Zn}(\text{acac})_4$ - θ -20 - W-Scan - φ -Scan - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Abstract

In this thesis we have developed the processor solution based on $\text{La}(\text{acac})_3$ and $\text{Zn}(\text{acac})_4$ in an adequate proposal. The crystallography study focused on the analysis of the diffractogram θ -20, W-Scan and φ -Scan also the figure of the poles $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Keywords: MOD - $\text{La}(\text{acac})_3$ - $\text{Zn}(\text{acac})_4$ - θ -20 - W-Scan - φ -Scan - $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.