

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique Appliquée

Présenté par :

M^{elle} Benchacha Zahra

THEME

**Etude cristallographique des coated conductors
type $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$ et $YBaCuO/CeO_2/YSZ/IBAD$**

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

M^f LAGOUN Brahim	MCA	Président
M^{me} AMI Yasmina	MAA	Examinatrice
M^{elle} BATANA Fatima zohra	MAA	Examinatrice
M^f GUIBADJ Abdenacer	Pr	Encadreur

Année universitaire 2018/2019

DÉDICACES

Tout d'abord je remercie Dieu de m'avoir donné la force d'accomplir ce travail, que je dédie à mes parents pour leur amour, leur soutien et leur confiance.

Rien n'aurait été possible sans eux.

A mes plus belles étoiles qui puissent exister dans l'univers ; ma chère mère, celles à qui je souhaite une longue vie.

A mon cher père qui n'a pas cessé de m'encourager et de se sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant toutes mes années d'études,


A ceux que j'aime et je respecte:


A mes frères et mes sœurs et spécialement les anges de la maison

A toute ma grande famille, qui m'a accompagné durant ce long parcours,

A tous mes amis de l'université AMAR telidji – laghouat - et à tous mes compagnons de parcours, avec qui j'ai passé des moments inoubliables dont je garde des souvenirs mémorables.

*A tous ceux que j'ai oubliés qui m'ont apporté d'aide et soutien durant ces années de formation.
Merci à tous.*

B. Zahra 



Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout puissant pour nous avoir

Donné la santé, la volonté, le courage et la patience afin de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont accompagnée et soutenue tout au long de ce travail.

En premier lieu, mes plus sincères remerciements et reconnaissances vont spécialement à ma promoteur Pr. GUIBADJ Abdenacer, chargé de cours à l'Université de "AMAR telidji", Laghouat, pour la qualité de son encadrement et de Il m'a guidé et donné son précieux conseil

Il je suis agréable d'exprimer mes sincères remerciements à mes membres jury.

Mr. LAGOUN Brahim, m'a fait l'honneur de présider le jury, et ainsi de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme. Ami Yasmina et à Melle. BATANA Fatima Zohra, qui m'a fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Melle BEN CHACHA Zahra

Acronymes et abréviations utilisées

acac	Acétylacétonate $\text{MeCOCH}_2\text{COMe}$
AMSC	American SuperConductor
BSCCO	Bi-Sr-Ca-Cu-O
CERN	Centre Européenne pour la recherche Nucléaire
EAS	European Advanced Superconductors
FWHM	Full Whith at Half Maximum (largeur à mi hauteur)
Hc	Champ critique
HTS	High Temperature Superconductor
HTc	Haute température critique
IBAD	Ion Bean Assisted Deposition
ISD	Inclined Substrate Deposition
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
Jc	Densité de courant critique
K	Kelvin
LAO	LaAlO_3
LHC	Large Hadron Collider
LTS	Low Temperature Superconductor
LZO	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
M	Métal
Me	Méthyle
MOCVD	Métallo-Organique Déposition En Phase Vapeur
MOD	Metal Organic Decomposition
NiW	Ni_{95}W_5
RABiT	Rolling Assisted Biaxial Texturing
STO	SrTiO_3
Tc	Température critique
thd	2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
YSZ	Yttrium Stabilised Zirconium oxide
φ - scan	Orientation dans le plan
ω - scan	Orientation hors le plan

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Chapitre I : Présentation, enjeux et état de l'art		
I.1	Section souterraine du LHC	2
I.2	Schéma d'un câble supraconducteur de puissance - Nexans	4
I.3	Schémas simplifiés de conducteurs HTS : à gauche première génération, conducteur PIT (BSCCO) ; à droite seconde génération, conducteur déposé (YBCO)	5
I.4	Récapitulatif des défauts intrinsèques possibles pendant la croissance d'YBCO	10
Chapitre II : Les techniques d'élaboration et caractérisation cristalline		
II.1	Réaction chimique de formation de la poudre de Cérium(III) 2-éthylhexanoate dilué dans le toluène	12
II.2	a et b. Réactions de transformation de La(acac)₃ et Zr(acac)₄ en La(prop)₃ et Zr(prop)₄ d'après	13
II.3	Dispositif de spin-coating	14
II.4	Schéma d'un montage Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$	17
II.5	Schéma cinématique de la mesure de texture	18
II.6	Projection stéréographique	20
II.7	Canevas de Wulff	20
II.8	Schéma du rocking-curve (ω - scan) pour analyse de la mosaïcité hors du plan	21
II.9	Schéma de ϕ -scan pour l'analyse de la mosaïcité dans le plan.	21
Chapitre III : Résultats et interprétation		
III.1	Diffractogrammes des films CeO ₂ /STO dans la plage de température (650 – 1050°C), cristallisés sous flux d'Ar – 5% H ₂	24
III.2	couche Ce(EH) ₃ / SrTiO ₃ recuit à 850°C sous flux Ar - 5% H ₂	25
III.3	ϕ -scan selon l'orientation (111) d'un film de CeO ₂ sur STO recuit à 850°C, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H ₂)	25
III.4	Rocking curve du plan (200) d'un film de CeO ₂ sur STO recuit à 850°C, 300°C/h sous flux (Ar-5%/H ₂)	26
III.5	L'analyse par diffraction de rayons X d'un film LZO/LAO	27
III.6	(a) et (b). Diffractogramme θ -2 θ d'une hétérostructure type CeO ₂ /La ₂ Zr ₂ O ₇ /LaAlO ₃	29
III.7	Diffractogramme θ -2 θ d'une structure YBaCuO _{MOCVD} /CeO _{2MOD} /YSZ-IBAD	30
III.8	Propriétés supraconductrices de l'architecture YBaCuO _{MOCVD} /CeO _{2MOD} /YSZ-IBAD par la technique de la susceptibilité A C	31

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Chapitre I : Présentation, enjeux et état de l'art		
I.1	Propriétés et aptitude à la mise en forme de câbles de quelques matériaux supraconducteurs conventionnels (cryogénie à 4,2 K) ; en rouge, les matériaux exploités industriellement	3
I.2	Propriétés et aptitude à la mise en forme de câbles de quelques matériaux supraconducteurs à haute température (Cryogénie à 77 K). En rouge, les matériaux exploités industriellement, en bleu les matériaux émergents pour l'industrie	6
I.3	Paramètres de maille et désaccords relatifs des substrats et des principales couches tampon avec YBCO ($(a_x - a_{YBCO})/a_x$) et NiW ($(a_x - a_{NiW})/a_x$) ; si le désaccord de maille avec YBCO est < 0 , la couche d'YBCO est en compression, sinon elle est en extension	8
I.4	Coefficients de diffusion de l'oxygène pour diverses couches tampon	9
Chapitre II : Les techniques d'élaboration et caractérisation cristalline		
II.1	Conditions de dépôts des couches d'YBCO par MOCVD à injection	15
II.2	Profondeur de pénétration en incidence normale dans du $Cu_{55}Ni_{45}$ pour différentes sources ($I_x/I_0=10\%$). Le coefficient d'absorption linéaire des électrons est donné pour les conditions de l'EBSA (échantillon incliné de 70° par rapport au faisceau)	16
II.3	Position et intensité relatives des raies de diffraction des matériaux $Cu_{55}Ni_{45}$ / $Cu_{70}Ni_{30}$	17
Chapitre III : Résultats et interprétation		
III.1	Donnant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film CeO_2 / STO recuit à $850^\circ C$ sous $Ar - 5\% H_2$	26
III.2	Donnant la largeur à mi-hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film LZO / LAO recuit à $950^\circ C$ sous $Ar - 5\% H_2$	28
III.3	La qualité de la texture de l'hétérostructure type $CeO_2/La_2Zr_2O_7/LaAlO_3$	29
III.4	Qualité de la texture de structure $YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2MOD}/YSZ-IBAD$	30

Sommaire

Introduction générale

<u>Chapitre I</u>	Présentation, enjeux et état de l'art	
I. 1. Introduction		2
I. 2. Champs magnétiques intenses et énergétique		2
I. 3. Câbles supraconducteurs conventionnels et leurs applications		2
I. 4. Câbles HTS : transport de l'énergie		3
I. 5. Rubans supraconducteurs a haute température critiques		4
I. 5. a. Première génération de rubans HTS : << poudre en tube >> (PIT)		4
I. 5. b. Deuxième génération de rubans HTS : les conducteurs déposés		6
I. 5. b. 1. Substrat		6
I. 5. b. 2. Couches tampons		7
I. 5. b. 3. Film supraconducteur		9
I. 6. Conclusion		10
<u>Chapitre II</u>	Techniques d'élaboration et caractérisation cristalline	
II. 1. Introduction		11
II. 2. Elaboration des couches tampons		11
II. 2. 1. Préparation des précurseurs		11
II. 2. 1. a. L'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$		11
II. 2. 1. b. Solution des précurseurs de LZO : La-Zr (prop)		12
II. 2. 2. Dépôts des couches tampons		13
II. 2. 3. Le dépôt d'YBCO par MOCVD		14
II. 3. Technique de caractérisation		15
II. 3. 1. Diffraction		15
II. 3. 1. a. diffraction des rayons x		16
II. 3. 1. b. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ		16
II. 3. 1. b.1 Montage "4 cercles", figures de pôles		17
II. 3. 1. b.1.1 Utilisation en θ - 2θ		19
II. 3. 1. b.1.2 Utilisation pour la texture		19
II. 3. 1. b.2 Utilisation en modes φ -scan, et ω -scan et de figure de pôle		20
II. 3. 1. b. 2. a Mode ω - scan (Rocking curve)		20
II. 3. 1. b. 2. b Mode φ – scan		21
II. 4. Conclusion		22

<u>Chapitre III</u>	Résultats et interprétation	
III. 1. Introduction		23
III. 2. Traitement thermique de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{STO}$ Sous Ar – 5% H_2		23
III. 3. Domaine d'étude		23
III. 4. La microstructure des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$		25
III. 5. Traitement thermique de $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4)/\text{LAO}$ sous Ar - 5%H_2		27
III. 6. Multicouches $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{IBAD}$		28
III. 7. Croissance CeO_2 sur LZO/LAO		29
III. 8. Croissance CeO_2 sur YSZ-IBAD puis YBaCuO sur $\text{CeO}_2/\text{YSZ-IBAD}$		30
III. 9. Conclusion		31
	Conclusion générale	32
Références		33

Introduction générale

Introduction générale

Les supraconducteurs conventionnels nous ont permis de transférer du courant sans perte d'énergie, avec le développement dans des supraconducteurs à haute température critique (HTS) et l'émergence d'une seconde génération comme les coated conductors 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.

Ce travail de mémoire consiste à élaborer et cristallisé d'un coated conductor des multicouches $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{IBAD}$ pour la réalisation des câbles supraconducteurs.

Au chapitre I, est une synthèse bibliographique, puis présente l'état de l'art des conducteurs supraconducteurs actuels, et explicite les différentes méthodes de dépôts utilisées pour la conception de tels rubans.

Le chapitre II, l'élaboration et l'étude des solutions des précurseurs de Cérium et de Lanthane - Zirconium. Ainsi que les techniques d'élaboration des films minces de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ et $\text{LZ}(\text{prop})_7/\text{LaAlO}_3$ par spin-coating et leurs traitements thermiques et le dépôt d'YBCO par MOCVD 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.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur les couches tampons $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$, Des traitements thermiques de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{STO}$ sous différents atmosphères ($\text{Ar}-5\%\text{H}_2$). En fin, l'élaboration et l'étude des multicouches $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{IBAD}$ est décrite.

Chapitre I :
Présentation, enjeux et état
de l'art

I. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons la bibliographie sur la conduction supraconductrice actuelle ainsi que les propriétés des supraconducteurs en transport de courant des câbles supraconducteurs conventionnels et leurs applications. On relate les différentes méthodes de dépôts utilisées pour la conception de tels rubans, pour la première génération de rubans HTS et les poudres en tube (PIT), ainsi que la deuxième génération les rubans HTS. Pour les conducteurs déposés on donne les propriétés de ces substrats pour l'architecture en ruban et comment obtenir une texture biaxiale.

I. 2. Champs magnétiques intenses et énergétique

Les excellentes propriétés des supraconducteurs en transport de courant, notamment grâce à des densités de courant de plusieurs kA/cm^2 , en font des matériaux très prisés pour les applications de pointe en physique et en électrotechnique. Cependant leur utilisation reste limitée car ces matériaux dépendent d'une lourde cryogénie. Toutefois les récents progrès réalisés sur les supraconducteurs HTS et les systèmes cryogéniques (tubes à gaz pulse) tendent à faciliter leur utilisation.

I. 3. Câbles supraconducteurs conventionnels et leurs applications

Les câbles conventionnels, c'est-à-dire les câbles supraconducteurs à basse température critique (LTS), sont essentiellement utilisés en physique de pointe pour l'élaboration de bobines à fort champ magnétique. Les principaux projets qui utilisent ce type de bobines sont le cyclotron du LHC (CERN) et le projet ITER (CEA-Cadarache), Figure I. 1.



Figure I. 1. Section souterraine du LHC [01]

Parmi les matériaux supraconducteurs conventionnels seuls le **Nb-Ti** et le **Nb₃Sn** sont utilisés dans la production industrielle de câbles de par leurs propriétés supraconductrices et leur aptitude à être mis en forme [01].

Dans le tableau I. 1. On résume les caractéristiques des principaux matériaux supraconducteurs LTS [02]. Le **Nb-Ti** dispose des bonnes propriétés supraconductrices (**T_c = 9K**, **μ₀H_{c2} = 12T**) et de très bonnes propriétés mécaniques (très ductile) lui garantissant une mise en forme aisée.

Tableau I. 1. Propriétés et aptitude à la mise en forme de câbles de quelques matériaux supraconducteurs conventionnels (cryogénie à 4,2 K) ; en rouge, les matériaux exploités industriellement.

Matériaux		T_c (K)	μ₀H (T)	J_c (A.cm ⁻²)	Aptitude à la mise en forme
Métaux	Al	1,2	μ₀H_{c1} = 0,01 T	<10 ⁴	Pas d'application sous forme de câbles
	Hg	4,2	μ₀H_{c1} = 0,04 T		
	Nb	9,3	μ₀H_{c2} = 0,2 T		
Alliages métalliques	Nb-Ti (Nb 62%at)	9	μ₀H_{c2} = 12 T	5.10 ⁵ A.cm ⁻² , 5T	Très bonnes propriétés mécaniques : production de câbles multi-filamentaires
	Nb-Zr	11	μ₀H_{c2} = 9,5 T		
Structure A-15	Nb₃Sn	18,3	μ₀ H_{c2} = 23 T	10 ⁶ A.cm ⁻² , 5 T	Mise en forme difficile. Production restreinte de câbles multi-filamentaires en Nb ₃ Sn
	Nb₃Ge	23	μ₀H_{c2} = 35 T		
	Nb₃Al	18,9	μ₀H_{c2} = 30 T		

I. 4. Câble HTS : transport de l'énergie

Depuis leur découverte en 1986, les matériaux HTS offrent de nouvelles potentialités d'applications : ces matériaux peuvent fonctionner avec une cryogénie à l'azote liquide, et la production de câble pour le transport de courant devient alors envisageable. Cependant ces matériaux sont des céramiques très peu ductiles et se prêtent mal aux opérations classiques intervenant dans la réalisation de câbles. L'enjeu majeur est de mettre au point un procédé de fabrication de câbles permettant d'obtenir de bonnes propriétés électriques et mécaniques.

Le domaine du transport d'énergie électrique est en pleine évolution : avec l'accroissement de la demande en énergie, certaines lignes électriques nécessitent d'être renforcées et les projets de réseaux électriques doivent désormais tenir compte de nouvelles contraintes socio-économiques et environnementales. Pour ces raisons, les câbles supraconducteurs représentent une solution sérieuse dans des zones fortement urbanisées ou protégées. [03]

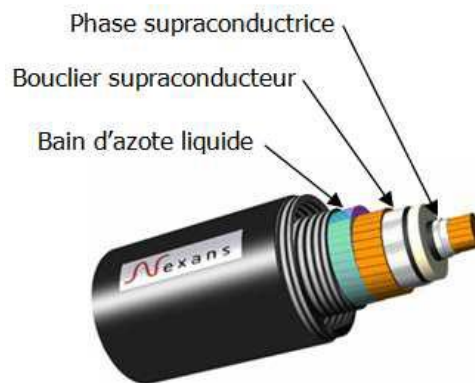


Figure I. 2. Schéma d'un câble supraconducteur de puissance - Nexans [03]

I. 5. Rubans supraconducteurs à haute température critiques

I. 5. a. Première génération de rubans HTS : << poudre en tube >> (PIT)

Dans les années 2006 les rubans de $\text{Bi}_2\text{Sc}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (**BSCCO-2223**) et de $\text{Bi}_2\text{Sc}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (**BSCCO-2212**), avec une T_c de l'ordre 110 K, constituaient le seul succès industriel des supraconducteurs HTS. Ces rubans supraconducteurs sont actuellement produits en longueurs kilométriques par plusieurs compagnies, dont Sumitomo Electric Industries, Nexans EAS.

Les rubans de **BSCCO** sont obtenus par la technique PIT (Powder In Tube). Cette technique consiste à comprimer un mélange stœchiométrique de précurseurs (Bi, Sr, Ca, Cu) dans une gaine en argent. Des traitements thermiques associés à des opérations de tréfilage et de laminage permettent d'obtenir des mono filaments supraconducteurs. Ces filaments peuvent être compactés dans une matrice en argent et laminés pour former un ruban multi filamentaire (Figure I. 3). Malgré la maîtrise du procédé de mise en forme de ces conducteurs, le **BSCCO** présente des inconvénients. Ses propriétés sous champ magnétique à 77K (température de l'azote liquide) sont médiocres et ne lui permettent que des applications en champ propre (Tableau I. 2) [02]. De plus, l'utilisation d'une grande quantité d'argent pour la réalisation de la gaine induit un cout de matières premières très élevé, ce qui pousse de

nombreux industriels, comme AMSC, Theva et Nexans à réorienter leurs efforts vers des rubans supraconducteurs HTS de seconde génération.

Quelques projets visant à démontrer l'efficacité de ces câbles en milieu fortement Urbanisé ont été réalisés avec des rubans de BSCCO: en 2002 une ligne de 200 m (12,5kV, 3 kA) a été posée à Columbus dans l'Ohio, et en avril 2008 une autre de 600 m (soit près de 128 km de ruban HTS) a été mise sous tension par l'entreprise Nexans sur Long Island. Cette nouvelle ligne de test a été installée pour le compte de LIPA (Long Island Power Authority), l'un des principaux opérateurs de réseaux électriques aux Etats-Unis. [01]

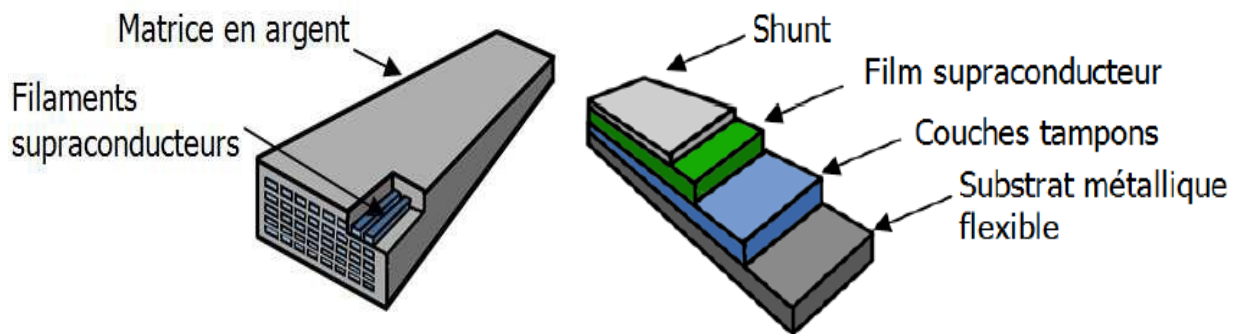


Figure I. 3. Schémas simplifiés de conducteurs HTS : à gauche première génération, conducteur PIT (BSCCO) ; à droite seconde génération, conducteur déposé (YBCO) [01]

Tableau I. 2. Propriétés et aptitude à la mise en forme de câbles de quelques matériaux supraconducteurs à haute température (Cryogénie a 77 K). En rouge, les matériaux exploités industriellement, en bleu les matériaux émergents pour l'industrie

Matériau	Tc (K)	$\mu_0 H$ (T)	Jc (A.cm ⁻²)	Aptitude à la mise en forme
Oxydes				Céramiques fragiles
YBa₂Cu₃O₇	92	$\mu_0 H_{irr77K} = 6 \text{ T}$	$> 10^6 \text{ A.cm}^{-2}$	- Fabrication de conducteurs déposés (pré-industrialisation)
Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀	110	$\mu_0 H_{irr77K} = 0,1 \text{ T}$ $\mu_0 H_{irr4, 2K} = 0,1 \text{ T}$	$5 \cdot 10^4 \text{ A.cm}^{-2} (77 \text{ k})$ $3 \cdot 10^5 \text{ A.cm}^{-2} (4,2 \text{ k})$	- Fabrication de câbles PIT : câble multi filamenteux
Tl₂Ca₂Ba₂Cu₃O₁₀	125		$> 10^6 \text{ A.cm}^{-2}$	
HgCa₂Ba₂Cu₃O₈	134		$> 10^6 \text{ A.cm}^{-2}$	

I. 5. b. Deuxième génération de rubans HTS : les conducteurs déposés

En dépit de ses multiples qualités (haute température critique, forte densité de courant et fort champ d'irréversibilité), l'YBCO ne peut pas être mis en forme par la technique PIT car aucune matrice métallique adéquate n'est disponible. L'argent est perméable à l'oxygène, mais son point de fusion est inférieur à celui d'YBCO. Par ailleurs, l'orientation des grains induite par cette technique de compression n'est pas suffisante pour permettre à l'YBCO de transporter des courants élevés (désorientation entre grains supérieure à 20°). Les rubans supraconducteurs de seconde génération ont été développés dans le but de palier aux problèmes de texturation des oxydes supraconducteurs des rubans de première génération et de s'approcher au plus près des propriétés natives des supraconducteurs parfaitement texturés par croissance épitaxiale [01].

I. 5. b. 1. Substrat

Le substrat est la base du conducteur : il doit initier la texture de toute l'architecture du ruban et doit supporter les contraintes mécaniques pour permettre la fabrication d'un câble flexible sur des longueurs kilométriques. Les substrats doivent pouvoir résister à une traction supérieure à 170 MPa à 25°C pour résister à la mise en forme et à l'utilisation standard d'un câble [04]. Cette condition implique l'utilisation exclusive de métaux suffisamment rigides comme substrats. Les substrats les mieux adaptés pour la conception de rubans de grande

longueur sont les rubans métalliques flexibles possédant une texture biaxiale en surface (désorientation dans le plan $\text{FWHM} < 10^\circ$), et dont les paramètres de maille s'accordent avec ceux du supraconducteur. Cette texture est soit induite par une 1^{ère} couche tampon, ou initiée dans le substrat par un traitement mécanique et thermique. Il existe principalement deux approches pour la texturation : la première met en œuvre des systèmes de dépôt sous vide pour obtenir une couche tampon biaxialement texturée sur un substrat non texture (IBAD ou ISD) ; la deuxième est basée sur l'initiation de la texture dans le substrat métallique par un laminage suivi d'un recuit (RABiTS). Le substrat doit dans l'idéal être inoxydable, inerte, non magnétique (pour les applications en courant alternatif) et avoir un coefficient de dilatation proche de celui de la céramique supraconductrice ($1,110^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour **YBCO**). Comme il n'existe encore aucun matériau possédant toutes ces qualités, il faut faire des compromis entre les propriétés physiques du substrat et la méthode de texturation choisie [01].

I. 5. b. 2. Couches tampons

Les rubans supraconducteurs sont développés sur une architecture plus ou moins complexe de couches tampons. Il s'agit en général d'oxyde à structure cubique de type fluorite (CeO_2 , YSZ), pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), ou pérovskite (SrTiO_3 , LaAlO_3), (Tableau I. 3) [01].

Tableau I. 3. Paramètres de maille et désaccords relatifs des substrats et des principales couches tampon avec YBCO ($(\mathbf{a}_x - \mathbf{a}_{\text{YBCO}})/\mathbf{a}_x$) et NiW ($(\mathbf{a}_x - \mathbf{a}_{\text{NiW}})/\mathbf{a}_x$) ; si le désaccord de maille avec YBCO est < 0 , la couche d'YBCO est en compression, sinon elle est en extension

Matériaux	Structure	a_0 à 300 K [Å]	Maille équivalente [Å]	Désaccord de maille avec YBCO [%]	Désaccord de maille avec NiW [%]
Ni	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38	0.56
Ni ₉₅ W ₅	cubique faces centrées	3.54	3.54	-8.75	0.00
Constantan	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86	-0.85
Cu	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65	-1.98
YSZ	cubique / fluorite	5.13	3.63	-6.06	-2.54
Y ₂ O ₃	cubique / Mn ₂ O ₃	10.6	3.75	-2.67	-5.93
LaAl ₂ O ₃	rhomboédrique/pérovskite	5.35	3.79	-1.58	-7.06
La ₂ Zr ₂ O ₇	cubique / pyrochlore	10.8	3.81	-1.05	-7.63
CeO ₂	cubique / fluorite	5.41	3.83	-0.52	-8.19
YBCO	cubique / Mn ₂ O ₃	3.85	3.85	0	-8.76
NdBCO	orthorhombique	3.89	3.89	1.03	-9.89
Pd	orthorhombique	3.89	3.89	1.03	-9.89
SrTiO ₃	cubique faces centrées	3.91	3.91	1.53	-10.45
BaTiO ₃	quadratique / pérovskite	3.99	3.99	3.51	-12.71
Ag	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87	-15.54
NiO	cubique / rocksalt	4.17	4.17	7.67	-17.80
BaZrO ₃	cubique / pérovskite	4.19	4.19	8.11	-18.36
MgO	cubique / rocksalt	4.21	4.21	8.55	-18.93
Cu ₂ O	cubique	4.25	4.25	9.41	-20.06

De façon générale, une seule couche tampon ne suffit pas à adapter la texture du substrat, prévenir des réactions chimiques et empêcher l'oxydation du substrat métallique. Classiquement YSZ, Gd₂Zr₂O₇ et La₂Zr₂O₇ sont utilisées comme barrière de diffusion cationique [05] ; MgO, LaMnO₃ et La₂Zr₂O₇ constituent de bonnes barrières de diffusion contre l'O₂ (Tableau I. 4). Le CeO₂ est utilisé jusqu'à présent comme couche de «réception» pour YBCO car son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO (-0,52%

de désaccord de maille, Tableau I. 3) et ce composé est chimiquement stable vis-à-vis d'YBCO.

Tableau I. 4. Coefficients de diffusion de l'oxygène pour diverses couches tampon [04].

Matériaux	Paramètre de maille	D_{ox} (800°C) : coefficient de diffusion de l'oxygène
MgO	4,21 Å	1.10^{-20} cm ² /s
SrTiO ₃	3,91 Å	2.10^{-12} cm ² /s
CeO ₂	3,83 Å	1.10^{-5} cm ² /s
YSZ	3,63 Å	1.10^{-7} cm ² /s
La ₂ Zr ₂ O ₇	10,8 Å	* 1.10^{-9} cm ² /s

I. 5. b. 3. Film supraconducteur

Tout l'intérêt des rubans supraconducteurs réside dans la qualité supraconductrice du matériau choisi. Ainsi, le matériau supraconducteur le plus communément utilisé est l'YBCO car il possède d'excellentes caractéristiques supraconductrices. Mais il est possible de substituer l'yttrium par d'autres terres rares (**Er, Ho, Sm, Dy, ...**) pour obtenir des matériaux supraconducteurs avec de bonnes propriétés, voire des propriétés complémentaires à l'YBCO. Le Dy-BCO est employé par l'industrie allemande car ce matériau est plus adapté que l'YBCO à la croissance de film épais de plusieurs μm [06]. En effet, au-delà d'une épaisseur critique de l'ordre de 2 μm , l'YBCO perd ses qualités microstructurales (impuretés, grains d'axe a-b, grains non jointifs) et ses propriétés supraconductrices se dégradent.

La croissance de la couche supraconductrice n'est pas aisée. Outre les problèmes liés aux techniques de croissance et aux conditions de dépôt (lacunes en oxygène, précipités, grains mal orientés, grains désorientés, dislocations, fautes d'empilement) (Figure I. 4) [07], il est important de choisir une combinaison judicieuse de couches tampon afin de réduire au maximum les défauts extrinsèques liés au substrat (joints de grains, rayures de laminage...). Dans un câble supraconducteur de plusieurs centaines de mètres, il suffit d'un seul défaut majeur, joint de grain défectueux ou rayure pour dégrader considérablement ses propriétés. Les techniques de dépôts actuelles, associées à une connaissance maîtrisée des couches tampon et des conditions de dépôts, permettent aujourd'hui d'obtenir des conducteurs de plusieurs centaines de mètres avec de très bonnes propriétés supraconductrices.

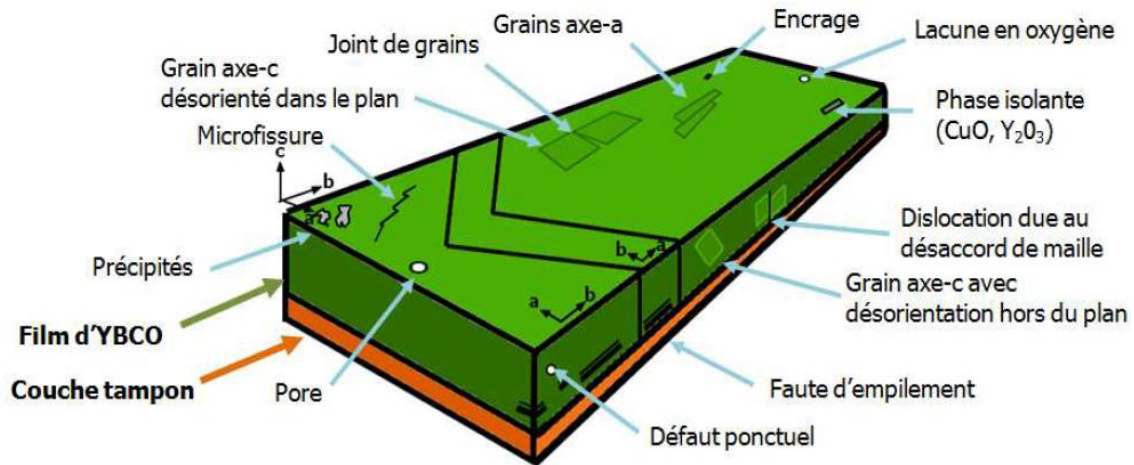


Figure I. 4. Récapitulatif des défauts intrinsèques possibles pendant la croissance d'YBCO

[01]

I. 6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté l'historique des câbles supraconducteurs pour transport de courant dans l'architecture des coated conductors et Les rubans supraconducteurs à haute température critiques par les deux générations. Sur la deuxième génération de rubans HTC nous avons relaté les différents constituants de cette géométrie du substrat à la couche tapons jusqu'au supraconducteur YBaCuO. Ainsi que l'adaptation cristalline et le désaccord de maille ont été énoncé.

Chapitre II :
Techniques d'élaboration et
caractérisation cristalline

II. 1. Introduction

Dans ce chapitre nous relatons les différents processus de préparer le précurseur à partir d'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$ et la solution des précurseurs de LZO : **La-Zr (prop)**. Ainsi que les techniques d'élaboration des films minces de $Ce(EH)_3/SrTiO_3$ et $LZ(prop)_7/LaAlO_3$ par spin-coating et leurs traitements thermiques et le dépôt d'YBCO par MOCVD. On clôture ce chapitre par décrire les différentes techniques de caractérisation cristalline de ces films minces.

II. 2. Elaboration des couches tampons

II. 2. 1. Préparation des précurseurs

II. 2. 1. a. L'éthylhexanoate de cérium $Ce(EH)_3$

Pour la préparation des solutions de précurseur à base de cérium on a utilisé l'éthylhexanoate de cérium qui est de la famille des éthylhexanoate métalliques, de formule $M(EH)_n$ avec $EH = Me (CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2, Me \equiv CH_3$ qui fait partie des carboxylates. Ils présentent une longue chaîne organique hydrophobe et une fonction carboxylate conférant des propriétés spécifiques en termes de liaison au métal. Ce sont des liquides de couleur jaune et miscibles avec les hydrocarbures comme le toluène, le xylène, les tryène ... Ils appartiennent à la famille des savons métalliques qui sont produit à partir de la réaction entre un métal alcalin, alcalino terreux ou métal de transition avec un monoacide carboxylique contenant 6 à 30 atomes de carbones. Et ils sont répartis selon trois classes de composition.

- ❖ les carboxylates neutres où n est égal à la valence du métal M
- ❖ les carboxylates acides dont la formule contient un nombre de ligands $< n$
- ❖ les carboxylates a- les carboxylates basiques caractérisés par un rapport métal/acide plus grand que dans le cas du savon neutre.

Des propriétés particulières peuvent être mises en avant en ajustant la basicité. Les carboxylates sont insolubles dans l'eau mais peuvent être synthétisés par double décomposition avec précipitation, si l'on utilise des précurseurs solubles dans l'eau, ou par réaction d'un précurseur insoluble dans l'eau avec un acide organique. Le précurseur $Ce(EH)_3$ est un carboxylate à longue chaîne soluble dans le toluène C_7H_8 . La structure de $Ce(EH)_3$ peut être schématiquement représentée par la figure II.1 [08].

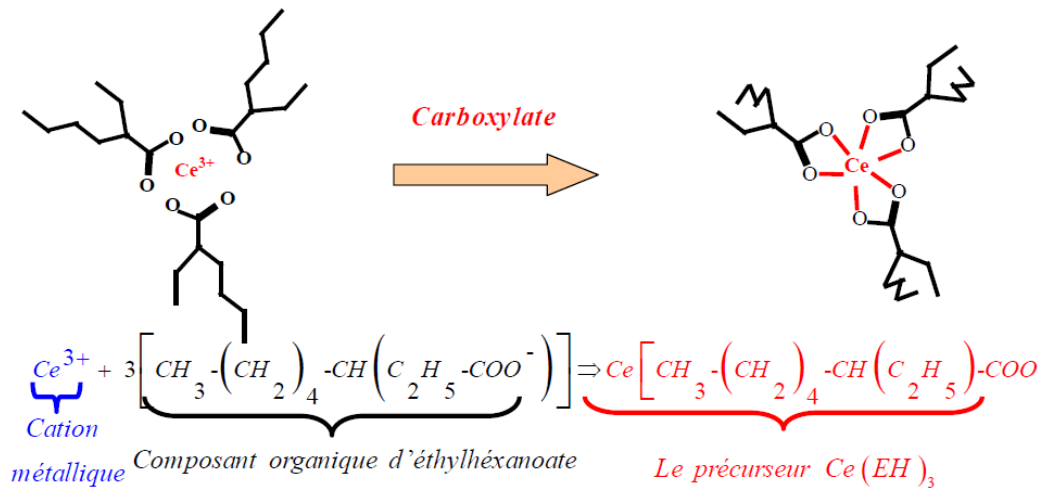


Figure II.1. Réaction chimique de formation de la poudre de Cérium(III) 2-éthylhexanoate dilué dans le toluène [08]

II. 2. 1. b. Solution des précurseurs de LZO : La-Zr (prop)

La solution de précurseurs, de couleur jaune-orange, est obtenue en mélangeant en quantité stœchiométrique les précurseurs de lanthane et de zircone précédemment décrits (La : Zr = 1 : 1) dans de l'acide propionique afin d'obtenir la concentration finale de $[\text{La}^{3+}] = [\text{Zr}^{4+}] = 0.3 \text{ mol.L}^{-1}$. La solution est alors entreposée dans une boîte à gant afin d'être utilisée pour le dépôt de LZO par *dip-coating*. La solution est stable pendant plusieurs semaines à condition de ne pas dépasser la concentration maximale de 0.3 mol.L^{-1} pour chaque cation : une solution plus concentrée mène à la formation d'un précipité blanc. Ce précipité, également observé par Knoth et al. [09], peut être identifié comme étant le préopinate de lanthane car il est moins soluble que celui de zircone.

La structure différente constatée pour Zr et La, en particulier la présence du groupe oxo ou hydroxo dans le cluster Zr₁₂ mais d'aucun pour la chaîne de La, peuvent être attribués à l'électropositivité et un petit rayon ionique de l'ion de Zr ayant pour résultat une tendance plus élevée à l'oxolation que pour l'ion de La et dans des longueurs de liaison de Zr-O plus courte. En conséquence, la structure Zr₁₂ n'a rien à voir avec du propionate simple de la formule générale $\text{M}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_n$, les réactions d'oxolation efficaces ont produit les blocs « $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ » qui ne se produisent pas dans la chaîne de La. Sur la figure II. 2. a et b. on donne les différentes réactions de transformation de $\text{La}(\text{acac})_3$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ en $\text{La}(\text{prop})_3$ et $\text{Zr}(\text{prop})_4$ d'après [10].

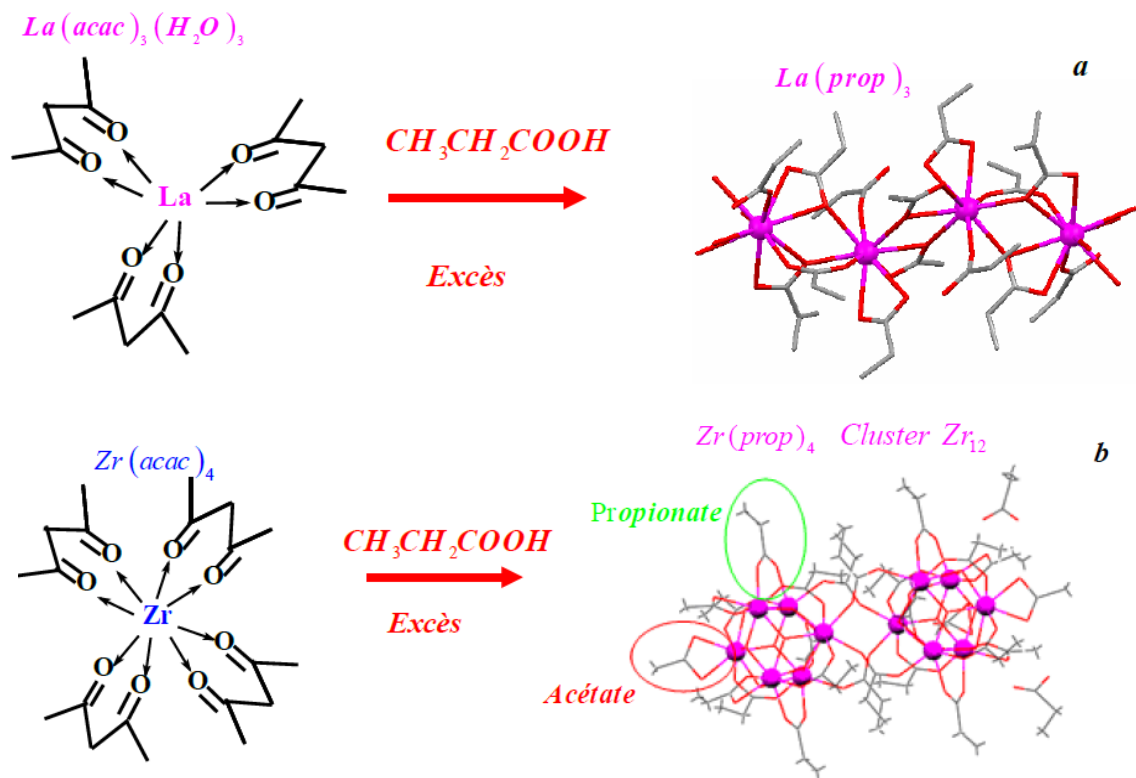


Figure II. 2 a et b. Réactions de transformation de **La(acac)₃** et **Zr(acac)₄** en **La(prop)₃** et **Zr(prop)₄** d'après [10]

II. 2. 2. Dépôts des couches tampons

Après avoir préparé les solutions de précurseurs à base de cérium et de Lanthane et Zirconium. Nous avons utilisé la technique de spin-coating dit la tournette (voir figure II. 3), pour élaborer les couches **Ce(EH)₃** et propionates de Lanthane et Zirconium **SrTiO₃** et **LaAlO₃**. Après chaque dépôt par spin-coating de **Ce(EH)₃** ou **LZ(prop)₇** sur différents substrat monocristallin, les couches subissent un traitement thermique adéquat afin d'obtenir les oxydes **CeO₂** ou **La₂Zr₂O₇** pour l'oxyde **CeO₂** la pyrolyse est effectuée à **850°C** sous atmosphère Ar-5% H₂ par contre **La₂Zr₂O₇** ont subi le même traitement thermique à **950°C**

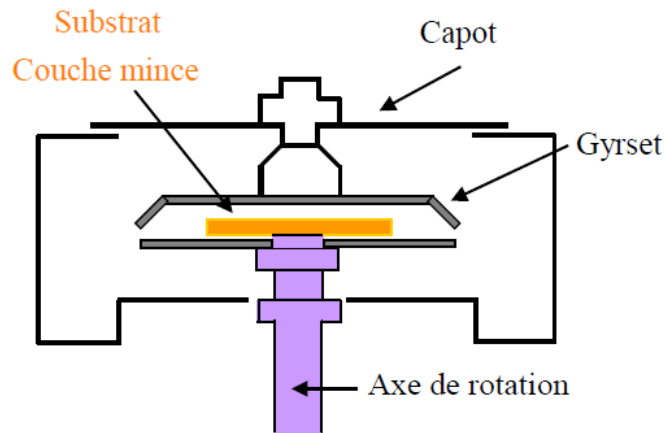


Figure II. 3. Dispositif de spin-coating. [08]

II. 2. 3. Le dépôt d'YBCO par MOCVD

Le dépôt de la couche supraconductrice YBCO a été réalisé par MOCVD. La solution de précurseur d'YBCO a été préparée à partir de composés suivants : le précurseur de baryum $\text{Ba}(\text{thd})_2$ qui est composé volatile par rapport aux précurseurs de cuivre $\text{Cu}(\text{thd})_2$ et d'Yttrium $\text{Y}(\text{thd})_3$. Ce précurseur est instable en phase vapeur il a une forte tendance à se polymériser et à former des agglomérats. Il est donc impératif de se placer au plus près de sa température de sublimation ($T^\circ\text{C}$ d'évaporation élevée), qui n'est pas forcément compatible avec celle de $\text{Y}(\text{thd})_3$ et de $\text{Cu}(\text{Thd})_2$.

La vaporisation de la solution de précurseur s'effectue à 280°C et le dépôt est réalisé à 800°C sous une atmosphère contrôlée de (60% Ar + 40% O_2) à une pression réduite de 5 Torr. Les autres paramètres de dépôts sont listés dans le Tableau II.1. Après le dépôt, les échantillons sont recuits sous O_2 pur pendant 10 min à 800°C à pression atmosphérique et refroidis sous O_2 jusqu'à 100°C [01].

Tableau II.1 : Conditions de dépôts des couches d'YBCO par MOCVD à injection. [01]

T (°C) de dépôt/ d'évaporation	Précurseurs	Ratio en solution	Concentration	fréquence d'injection / temps d'ouverture	Flux de Gaz	Pression
800 °C / 280 °C	Y(tmhd) ₃ Ba(tmhd) ₂ Cu(tmhd) ₂	Y:Ba:Cu 1:1.9:2.1	[Y] = 0.02 M	2 Hz 2 ms	Ar = 840 sccm O ₂ = 600 sccm	5 Torr

II. 3. Technique de caractérisation

II. 3. 1. 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.

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 :

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (1)$$

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

$$I(x) = I_0 \exp\left(-\frac{\mu}{\rho} x\right) \quad (2)$$

Où ρ est la densité du matériaux 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. Le tableau II.2 donne pour différentes sources, la pénétration x correspondant à une atténuation de 90% de l'intensité de surface, dans un alliage $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ ($\rho = 8,9 \text{ g/cm}^3$).

Tableau II. 2: profondeur de pénétration en incidence normale dans du $\text{Cu}_{55}\text{Ni}_{45}$ pour différentes sources ($I_x/I_0=10\%$). Le coefficient d'absorption linéaire des électrons est donné pour les conditions de l'EBSD (échantillon incliné de 70° par rapport au faisceau).

source	λ [Å]	μ/ρ [cm^2/g]	$(\mu/\rho) \times \rho$ [cm^{-1}]	x [μm]
RX K_αCu	1,542	48	434	51
RX K_αCo	1,79	73	653	34
RX K_αFe	1,937	91	810	28
neutron	2,524	$\approx 0,02$	$\approx 0,19$	$\approx 120\ 000$
électron (20keV)	0,087	$\approx 10^5$	$\approx 10^6$	$\approx 0,02$

II. 3. 1. a. Diffraction des rayons X

II. 3. 1. b. Montage Bragg-Brentano en θ - 2θ

Le montage conventionnel (figure II.4) 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.

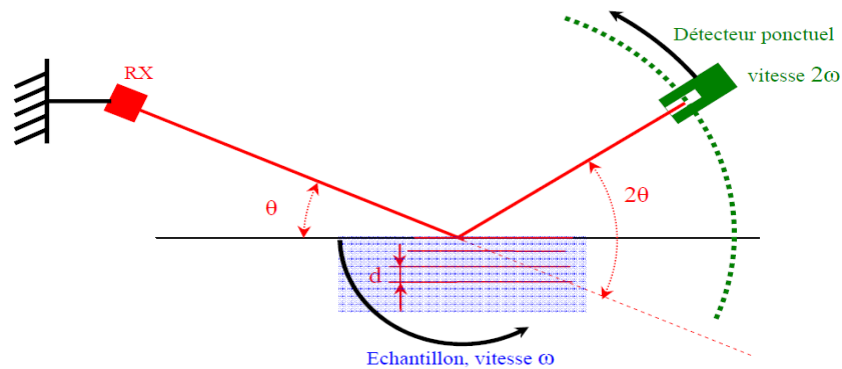


Figure II.4. Schéma d'un montage Bragg-Brentano $\theta - 2\theta$.

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. A l'inverse, l'apparition de pics traduit une détexturation. Le tableau II.3 rappelle les positions et intensités relatives théoriques d'une poudre de **Cu₅₅Ni₄₅** et de **Cu₇₀Ni₃₀**.

Tableau II. 3 : Position et intensité relatives des raies de diffraction des matériaux **Cu₅₅Ni₄₅** / **Cu₇₀Ni₃₀**

Raie	2θ ($K_{\alpha 1}$ Cu) [°]	d [Å]	Intensité
	Cu ₅₅ Ni ₄₅ / Cu ₇₀ Ni ₃₀	Cu ₅₅ Ni ₄₅ / Cu ₇₀ Ni ₃₀	
111	43,826 / 43,698	2,0640 / 2,0698	100
200	51,054 / 50,901	1,7875 / 1,7925	47
220	75,098 / 74,852	1,2640 / 1,2675	26
311	91,225 / 90,899	1,0779 / 1,0809	32
222	96,560 / 96,202	1,0320 / 1,0349	9,5
400	119,055 / 118,514	0,8938 / 0,8963	6,5

II. 3. 1. b. 1. Montage "4 cercles", figures de pôles

Ce montage est spécifique à la caractérisation de textures. 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.

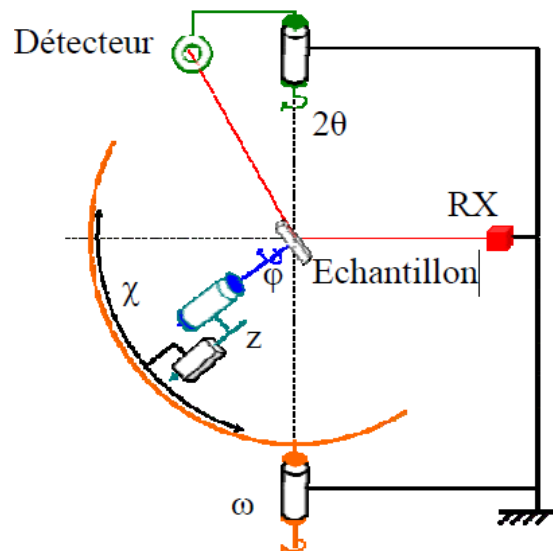


Figure II. 5. Schéma cinématique de la mesure de texture

Dans le montage utilisé (figure II. 5), 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 $\chi = \varphi = 0^\circ$ 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. En fin 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 diffractogramme peuvent être tracés,

II. 3. 1. b. 1. 1 Utilisation en θ -2 θ

Comparable à celui explicité dans le montage Bragg-Brentano, il n'est cependant pas restreint à l'étude des plans parallèles à la surface. En modifiant le couple (φ, χ) il est possible de choisir n'importe quelle orientation de plan. Pour $\chi > 80^\circ$, les rayons incidents deviennent tangents à la surface de l'échantillon et les intensités diffractées sont très faibles. Cette manipulation est essentiellement réalisée pour choisir avec précision les positions de diffraction des matériaux, avant l'étude de la texture.

II. 3. 1. b. 1. 2. Utilisation pour la texture

La mesure de la texture, consiste à rechercher les directions d'un plan donné, dans tout le volume de l'échantillon. On entend par volume, la zone d'interaction RX-matière (cf. tableau 2. 4). Pour la famille (hkl), on positionnera l'échantillon et le détecteur de telle sorte que les conditions de Bragg soient vérifiées pour des plans (hkl) parallèles à la surface et lorsque $\chi = 0^\circ$. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant varier le couple (φ, χ) . Dans tous les résultats présentés, les pas en φ , respectivement χ , sont de 2° (entre 0° et 358°), respectivement de 3° (entre 0 et 90°), le temps d'acquisition est de 5 s par couple. Ces pas sont relativement grossiers, afin de garder des durées d'expérimentation raisonnables : 4 h par figure. En fin d'expérimentation les données brutes sont donc une matrice d'intensité, de 180×30 . Les intensités sont représentées dans une figure de pôle (hkl). Elle correspond à un disque à l'intérieur duquel on trace, la projection stéréographique des lignes de niveau des intensités diffractées, enregistrées sur la sphère de pôles (figure II. 6). Chaque ligne ou couleur a une valeur donnée d'intensité. Les lignes de niveau et de la projection sont calculées par le logiciel

Igor à partir de la matrice de données. Les angles (φ, χ) peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff (figure II.7).

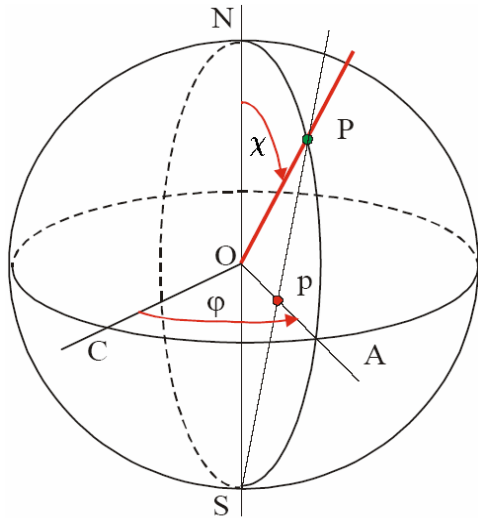


Figure II. 6. Projection stéréographique

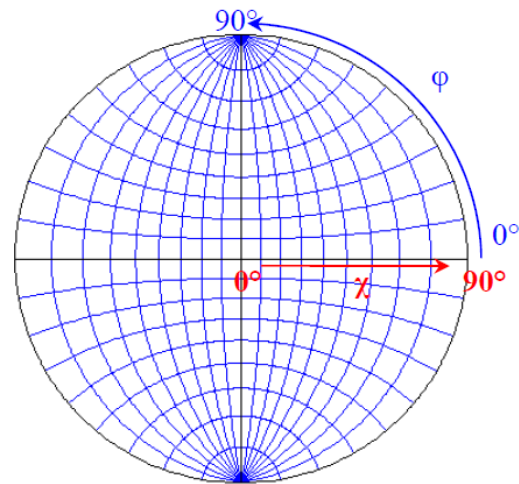


Figure II. 7. Canevas de Wulff

Les figures de pôles tracées dans cette thèse sont une simple projection des intensités recueillies pour une famille de plans (hkl). Aucun calcul recoupant les résultats avec d'autres familles de plans n'a été entrepris. Plus la valeur de χ est grande, plus les intensités recueillies sont faibles. Par exemple la figure de pôles (h00) d'un monocristal cubique, avec ses plans (100) parallèles à la surface, présentera une forte intensité au centre, mais en périphérie de celle-ci aucune intensité ne sera visible (au lieu des 4 demi-taches attendues). Les niveaux de couleurs ne sont donc pas proportionnels aux volumes de matière dans la direction considérée. Seules des conclusions qualitatives peuvent être tirées de ces figures [11].

II. 3. 1. b. 2. 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. 3. 1. b. 2. 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. 8).

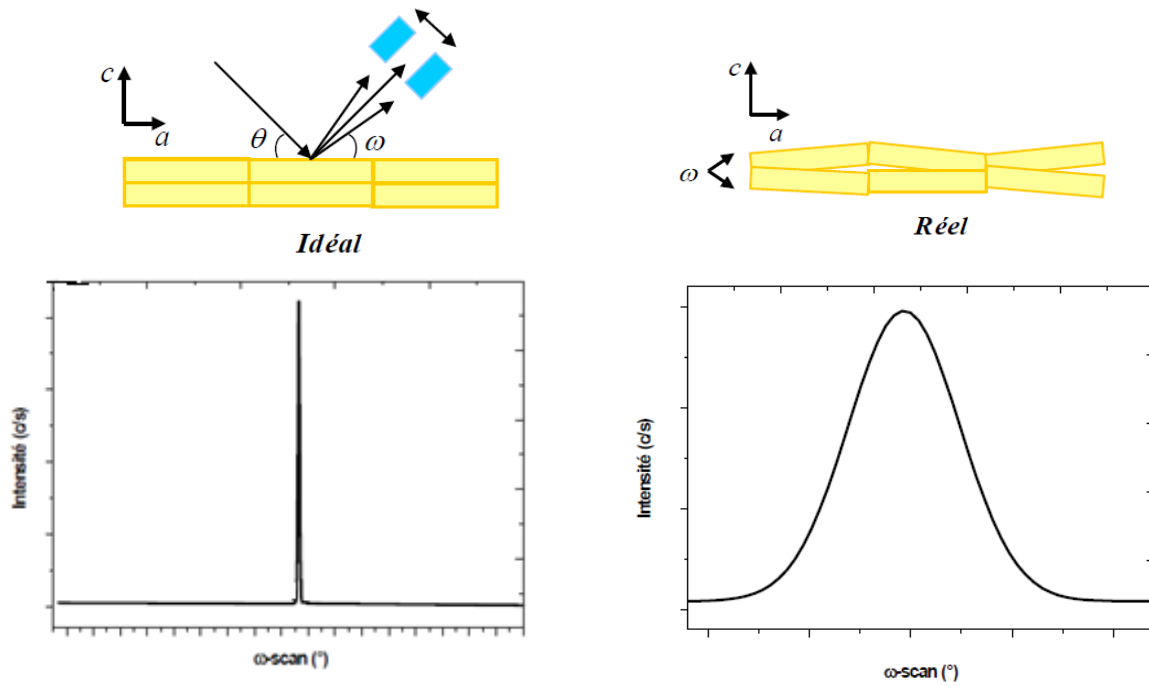


Figure II. 8. Schéma du rocking-curve (ω - scan) pour analyse de la mosaïcité hors du plan.

II- 3. 1. b. 2. b. Mode ϕ – scan

L'analyse de ϕ - scan est utilisée 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. 9). [08]

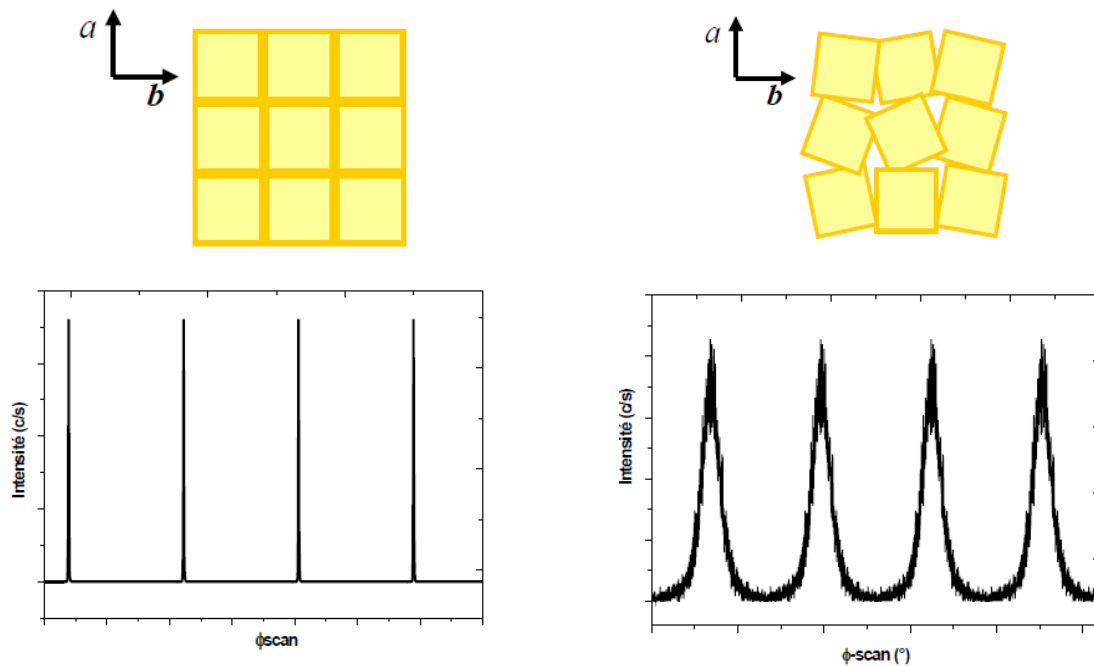


Figure II. 9 : Schéma de ϕ -scan pour l'analyse de la mosaïcité dans le plan.

Pour obtenir directement cette désorientation, un ϕ -scan sur une raie correspondant à un plan orthogonal à la surface, serait nécessaire. Or en géométrie de réflexion, cela correspond à travailler avec un très faible angle de diffraction, et n'est donc pas adapté au matériel utilisé. Il sera donc fait des ϕ -scans sur des raies "mixtes" en général (111) ou (220), c'est-à-dire ne correspondant à des orientations ni dans le plan ni hors du plan. On notera $\Delta\phi_{(111)}$ ou $\Delta\phi_{(220)}$, la moyenne des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre pics observés.

$$H\phi_{(hkl)} = \langle FWHM_{(hkl)} \rangle \geq \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 FWHM_{(hkl)i} \quad (3)$$

Il est cependant intéressant de noter que cette valeur est surestimée par rapport à la désorientation vraie dans le plan (W_{DN}). Specht et al. [12] ont montré que chaque $FWHM_{(hkl)}$ pouvait s'exprimer en fonction des désorientations vraies W_{DN} , W_{DL} , W_{DT} et en supposant les distributions de Voigt [12].

$$FWHM_{(hkl)} = \sqrt{\left(W_{DL} \frac{\cos \phi}{\tan \chi}\right)^2 + \left(W_{DT} \frac{\sin \phi}{\tan \chi}\right)^2 + W_{DN}^2} \quad (4)$$

En considérant un échantillon isotrope ($W_{DN}=W_{DL}=W_{DT}=W$), l'équation (5) devient :

$$FWHM_{(hkl)} = \frac{w}{(\sin \chi)} = \Delta\phi_{(hkl)} \quad (5)$$

qui vaut $2W$ pour les plans (220) inclinés à 45° dans une symétrie cubique. Pour un ϕ -scan (111), $\chi = 54,74^\circ$, cette surestimation est 1,5 ($1/\sin^2(54,74) \approx 1,4998$). Cette valeur plus faible se justifie bien car le ϕ -scan (111) est plus "proche" de la périphérie de la figure de pôles, l'influence des désorientations hors du plan est donc minimisée.

II. 4. Conclusion

Dans cette partie nous avons développé la technique de l'élaboration des couches taupons la méthode MOD a été utilisé pour préparer les solution des précurseurs de cérium et de **LZO La-Zn(prop)**. La caractérisation cristalline a été notée sur l'utilisation la diffraction des rayons x. En quatre cercles afin d'étudier la cristallinité et la texture les couches **CeO2/SrTiO3 et La2Zr2O7/ LaAlO3**

Chapitre III :

Résultats et interprétation

III. 1. Introduction

Ce chapitre présent l'essentiel des résultats de thèse, où l'atmosphère réductrice est utilisée pendant le traitement thermique de couches $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ pour se mettre dans les mêmes conditions de traitement que pour les substrats métalliques. Notre intérêt s'est porté vers les carboxylates car ils produisent des oxydes, même en atmosphère réductrice. L'étude du traitement thermique des films CeO_2/STO nous a permis de délimiter le domaine de formation. On termine ce chapitre par une réalisation de multicouches tel que $\text{CeO}_2/\text{YSZ-IBAD}$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ-IBAD}$ avec une caractérisation des propriétés conductrice de ce dernier cas.

III. 2. Traitement thermique de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{STO}$ Sous Ar – 5% H_2

Nous avons donc cherché la cristallisation de CeO_2 sur STO sous atmosphère réductrice, conditions requises dans le cas d'un substrat de nickel. En raison de leur structure [13], le carboxylate $(\text{M}(\text{RCOO})_n)$ où M est le métal et le R la chaîne alkyl et n le degré d'oxydation du métal se composent d'un cation lié au ligand $[\text{RCOO}-]$ avec la présence d'oxygène dans la sphère de coordination du cérium. Par conséquent, ce précurseur est en mesure de former un oxyde même en conditions neutres ou réductrices, si la température n'est pas trop élevée pour que les conditions thermodynamiques de la réduction de l'oxyde s'appliquent.

Dans le cas de CeO_2 , il existe des composés dérivant de l'oxyde de cérium et déficitaires en oxygène: ce sont des sur - structures de la cérine noté CeO_{2-x} avec $2 < x < 1.71$ comme $\text{CeO}_{1.71}$, $\text{CeO}_{1.67}$, $\text{CeO}_{1.66}$ dont les paramètres de maille respectifs sont 6.785, 9.622 et 5.594 Å [13-14]. Le désaccord de maille des sur - structures précédentes avec le substrat STO sont - 15,10 %, 21,75 % et 1,27 %. Dans nos expériences où la pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-20} et une fraction molaire O/Ce > 1.8 , limite constatée dans le diagramme d'équilibre des oxydes de cérium au cours de la pyrolyse on produit une phase qui est située dans le domaine CeO_{2-x} . Le baissement très rapide de la température (527K/h) nous permet de figer à haute température la phase haute CeO_{2-x} .

III. 3. Domaine d'étude

Les premières expériences ont été consacrées à identifier la plage de température pour la synthèse des couches CeO_2 sur substrat monocristallin SrTiO_3 sous flux Ar – 5% H_2

(pression 1 bar), c'est-à-dire sous atmosphère réductrice, utilisant un régime de chauffage à vitesse modéré de 300°C/h suivi d'un palier de 2 heures.

L'analyse de ces films par diffraction de rayons X est montrée sur la (figure III. 1). A 600°C aucune trace de CeO₂ cristallisé n'a été trouvée, le film de CeO₂ est dans un état amorphe. Le début de la cristallisation se produit à 750°C où un pic de très faible intensité est trouvé aux alentours de 32.8° (2θ), raie (200) de CeO₂, indiquant des grains de CeO₂ dans les plans (100) sont orientés parallèlement à la surface de STO. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par X.Obradors et al [15]. Le pic (200) s'est considérablement développé à 850°C sans d'autres contributions importantes, expliquant une croissance hautement texturée. L'intensité diffractée du pic (200) à 850 °C est relativement faible ce que nous supposons être lié au traitement sous atmosphère réductrice, phénomène connu par ailleurs sur La₂Zr₂O₇ [16]. Cette valeur de l'intensité diffractée augmente énormément lorsqu'on augmente la valeur de la pression partielle d'oxygène. A 950°C la raie (200) a disparu et est remplacée par un pic à 29.46° (2θ) correspondant à la formation d'un composé faiblement cristallisé recensé comme SrCeO₃. Il est accompagné d'un pic attribué à Ti₄O₇, une forme partiellement réduite de TiO₂ prévu pour être un résidu de la formation de SrCeO₃. La quantité de SrCeO₃ augmente avec la température et tout le film CeO₂ est converti probablement à 1050°C. Par conséquent, la plage d'étude de la cristallisation de CeO₂ dans nos conditions (flux (Ar - 5% H₂), vitesse de montée 300°C/h, palier 2h et substrat STO est ~750°C - 900°C. Les études suivantes ont été limitées à 850°C. sur la figure III.2 on donne le diffractogramme de la couche Ce(EH)₃/ SrTiO₃ recuit à 850°C sous flux Ar - 5% H₂ qui offre une meilleurs mosaïcité.

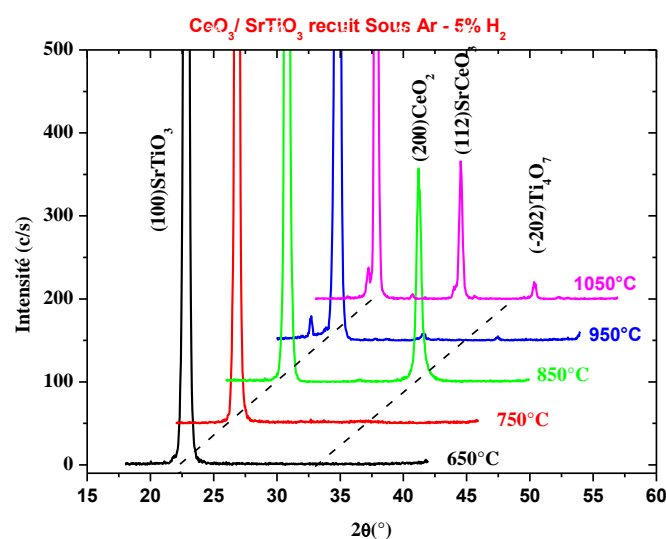


Figure III. 1. Diffractogrammes des films CeO₂/STO dans la plage de température (650 – 1050°C), cristallisés sous flux d'Ar – 5% H₂.

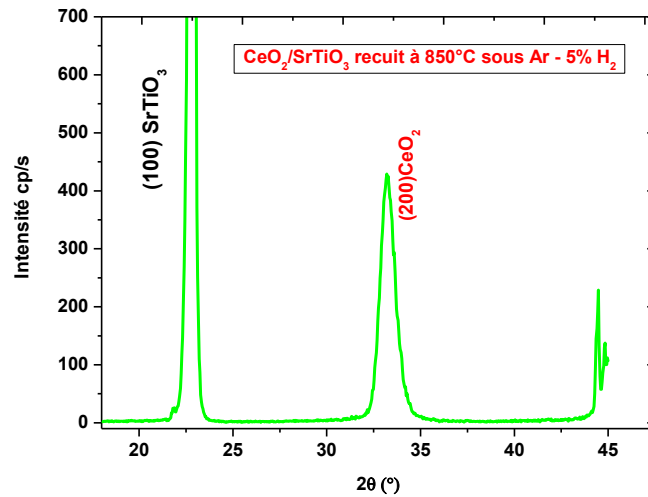


Figure III.2 couche $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ recuit à 850°C sous flux $\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$

III. 4. La microstructure des films $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$

La mosaïcité du film de CeO_2/STO recuit à 850°C sous atmosphère réductrice ($\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$, PO_2 de l'ordre 10^{-21}) avec une vitesse de montée de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ et un palier de 2 h ont été donnés dans le tableau III. 1. Sur la figure III. 3. est représenté l'évolution du balayage ϕ -scan pour l'orientation CeO_2 (111) pour $\chi = 54,74^\circ$. La désorientation des grains sur la surface est inférieure à $0,73^\circ$; Cette valeur est la moyenne des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre pics observés et chaque pic est fité par la distribution de Voigt) ($0,73^\circ$). La désorientation dans le plan et celle hors du plan prouvent que l'oxyde de cérium est épitaxié sur substrat SrTiO_3 en raison du bon accord de maille avec ce réseau.

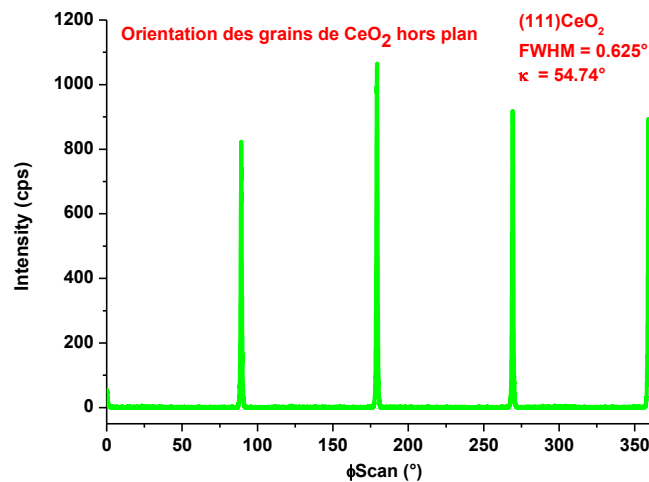


Figure III. 3. ϕ -scan selon l'orientation (111) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850°C , $300^\circ\text{C}/\text{h}$ sous flux ($\text{Ar}-5\%/\text{H}_2$).

Sur la figure III. 4 on a représenté la distribution ω -scan pour un film CeO_2 /STO recuit à 850°C , 300°C/h sous flux (Ar-5\%/H_2). La valeur de la désorientation hors du plan est de $0,70^\circ$ ($\Delta\omega = 0,70^\circ$). Elle est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur en fitant le pic par une fonction Voigt (logiciel Igor Pro).

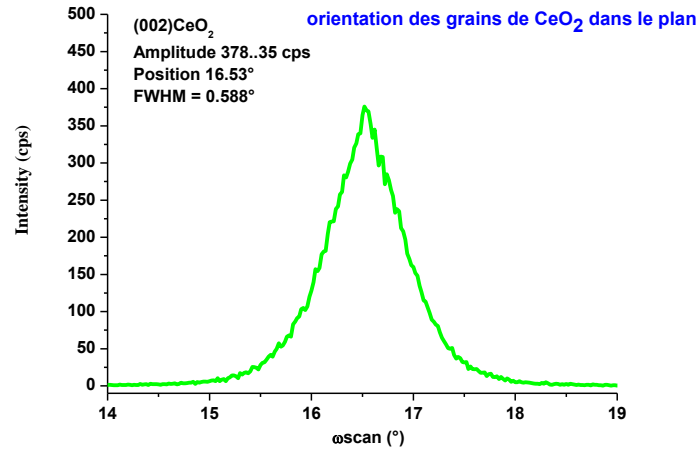


Figure III. 4. Rocking curve du plan (200) d'un film de CeO_2 sur STO recuit à 850°C , 300°C/h sous flux (Ar-5\%/H_2).

Tableau III. 1. Donnant la largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film CeO_2 / STO recuit à 850°C sous $\text{Ar} - 5\%\text{H}_2$.

ω - scan ($^\circ$) raie (200)	ϕ - scan ($^\circ$) raie (111)
0,70	0,73

Ces paramètres montrent une excellente adaptation cristallographique sur le substrat monocristallin SrTiO_3 . Les figures de pôles montrent une rotation de 45° de la maille de CeO_2 par rapport à la maille SrTiO_3 . La désorientation des grains du film de CeO_2 sur la surface de SrTiO_3 est inférieure à 0.70° en dehors du plan et $0,73$ dans le plan. Nous notons un faible élargissement de la raie (200) témoignant de grains de dimensions 40nm dans la direction perpendiculaire à la surface du film correspondant à l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film CeO_2 est épitaxié sur STO dans ces conditions [08].

III. 5. Traitement thermique de $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4)/\text{LAO}$ sous Ar - 5% H_2

Sur la figure 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 Ar -5% H_2 , avec une vitesse de montée de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ et un palier 2h est présentée dans une échelle logarithmique 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 issu des 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 anticathode de 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 avec seulement une orientation préférentielle montrant une bonne texture de la couche LZO/LAO.

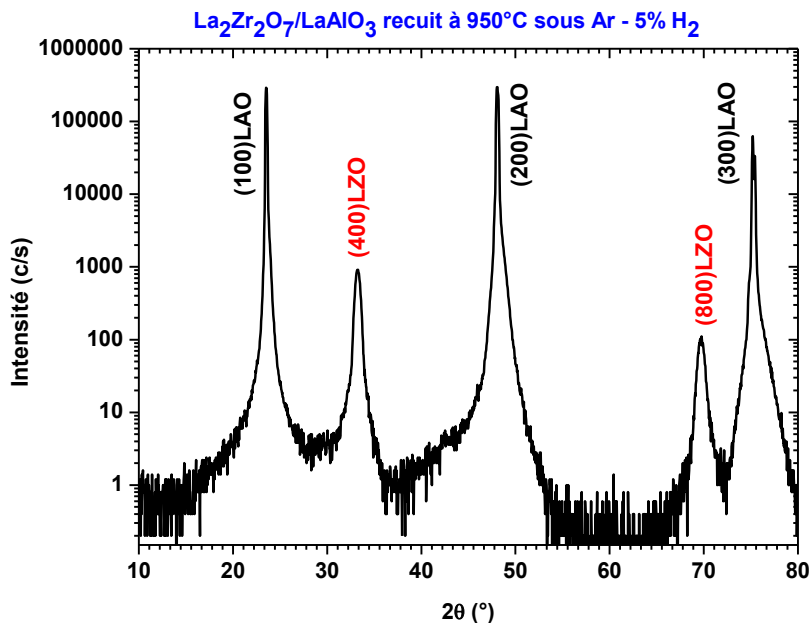


Figure III. 5. L'analyse par diffraction de rayons X d'un film LZO/LAO.

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). On obtient dans le plan $\phi_{FWHM} = 1,1^\circ$ et hors plan $\omega_{FWHM} = 0,7^\circ$ (Tableau III. 2). 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. 2. Donnant la largeur à mi – hauteur (FWHM) des balayages ω - scan et ϕ - scan d'un film LZO / LAO recuit à 950 °C sous Ar – 5% H₂.

ω - scan (°) raie (400)	ϕ - scan (°) raie (222)
0,70	1,1

III. 6. Multicouches CeO₂/La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ et YBaCuO/CeO₂/YSZ/IBAD

Dans cette partie nous avons utilisé les couches tampons CeO₂ et La₂Zr₂O₇ respectivement sur les monocristaux (001) – YSZ et LaAlO₃ comme un modèle de système en vue de développer une architecture des coated conductors basées sur YSZ/IBAD par la technique MOD. Cette élaboration a été faite pour réaliser les hétérostructures de type CeO₂/La₂Zr₂O₇/LaAlO₃ et YBaCuO/CeO₂/YSZ/IBAD. Les issues spécifiques qui sont associées avec les performances de CeO₂ et de La₂Zr₂O₇ comme couches tampons sont principalement :

- Le petit désaccord de maille afin de garantir la bonne transmission de la texture par le multicouche.
- La faible rugosité de surface.
- La grande performance contre la diffusion de cation/oxygène.
- La réactivité chimique avec YBa₂Cu₃O₇ en formant BaCeO₃ est maintenue au minimum [17].

Ce développement des coated conductors est lié à l'architecture plus ou moins complexe de ces couches tampons. Dans la jonction YBCO/CeO₂ l'oxyde de cérium à une structure de type fluorite ou elle est souvent utilisée comme couche de réception pour YBCO car son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO (-0,54% de désaccord de maille). Pour la structure CeO₂/La₂Zr₂O₇ les paramètres de maille de LZO et CeO₂ sont très proches $a_{LZO} \approx 2.a_{CeO_2}$ c'est pourquoi il est quasiment impossible de différencier la couche CeO₂ de celle de LZO par diffraction de rayons X avec une anticathode au cuivre car les réflexions se superposent, même pour de relativement grands angles.

III. 7. Croissance CeO₂ sur LZO/LAO

La qualité de la couche tampon LZO recuite à 950°C sous atmosphère réductrice (Ar – 5% H₂) a été évaluée en déposant une couche de CeO₂ pour former l'hétérostructure CeO₂/La₂Zr₂O₇/LaAlO₃. L'étude aux rayons X nous a permis de ne constater aucune interaction entre la couche de LZO et celle de CeO₂ développée au-dessus. Seuls les pics (200) sont visibles dans le diffractogramme de θ -2 θ figure III. 7 (a) et (b). La comparaison des intensités diffractées du film de LZO seul et du film hétérostructure montre que CeO₂ est bien cristallisé et probablement en épitaxie sur LZO. La qualité de la texture de cette hétérostructure a été déduite de l'étude de l'orientation hors plan par ω -scan et dans le plan par ϕ -scan. Ces résultats montrent une amélioration très sensible de la qualité de texture pour la couche de CeO₂ (tableau III.3)

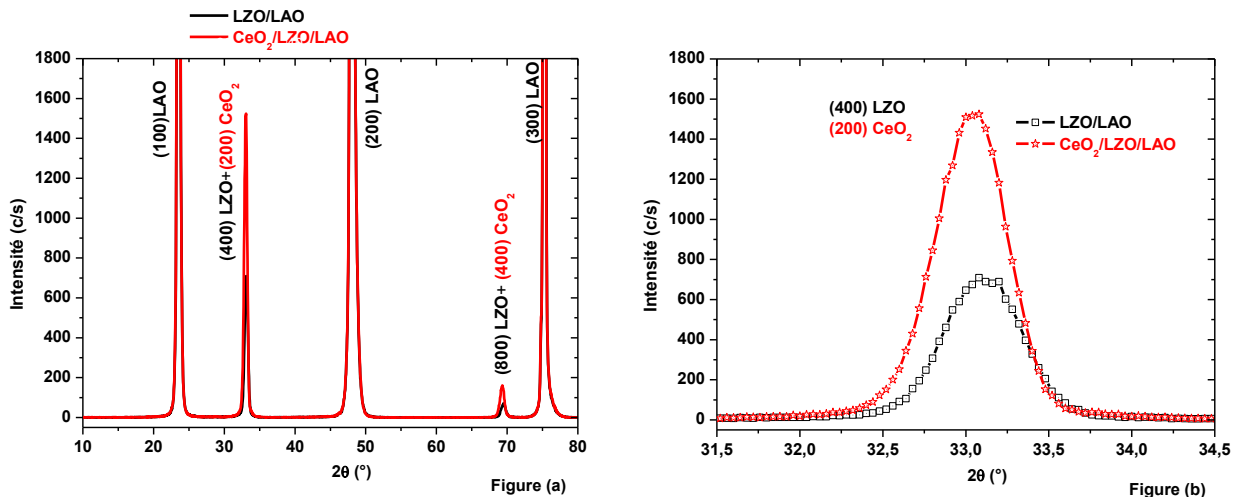


Figure III. 6 (a) et (b). Diffractogramme θ -2 θ d'une hétérostructure type CeO₂/La₂Zr₂O₇/LaAlO₃.

Tableau III. 3. La qualité de la texture de l'hétérostructure type CeO₂/La₂Zr₂O₇/LaAlO₃.

Couche	$\Delta\omega$ (°)	$\Delta\phi$ (°)	θ -2 θ (°)	FWHM(200)	Area	I _{Max} (cps)
LZO/LAO	0.42	0.48	33.16	0.40	352	776
CeO ₂ /LZO/LAO	0.11	0.18	33,08	0.4	932	1633

La valeur élevée de $FWHM_{(200)}$ pour la couche LZO/LAO est que le traitement thermique a été effectué en recuit RTA.

III. 8. Croissance CeO_2 sur YSZ-IBAD puis YBaCuO sur CeO_2 /YSZ-IBAD

Pour quantifier la couche de CeO_2 , nous avons effectué un dépôt d'un film de CeO_2 par la méthode MOD utilisant l'éthylhexanoate de cérium comme précurseur sur le substrat métallique YSZ-IBAD, puis sur l'hétérostructure CeO_{2MOD} /YSZ-IBAD ainsi élaboré nous avons déposé une couche YBaCuO par la méthode MOCVD en collaboration avec T. Caroff [18]. La caractérisation des ces deux hétérostructures a porté sur la qualité de la texture par diffraction de rayons X. Seulement les pics d'YSZ (400), de $CeO_2(200)$ et d'YBCO (001) sont bien visibles dans le diffractogramme de θ - 2θ , la figure III. 8. des très petits pics témoignant d'impuretés mineures difficile à identifier. Aucune interaction majeure avec les différentes couches n'est observée et uniquement de YBaCuO pur est bien orienté qui s'est développé au-dessus du film CeO_2 . L'étude de la qualité de la texture montre une amélioration notable de la désorientation hors plan pour YBCO par rapport à YSZ-IBAD (tableau III. 4).

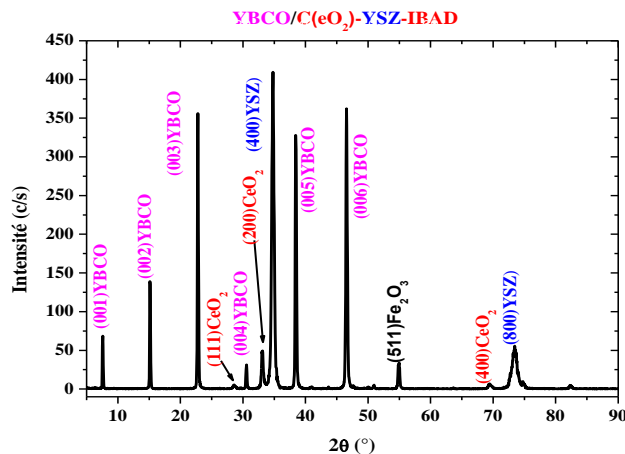


Figure III. 7. Diffractogramme θ - 2θ d'une structure YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2MOD}/YSZ-IBAD.

Tableau III. 4. Qualité de la texture de structure YBaCuO_{MOCVD}/CeO_{2MOD}/YSZ-IBAD.

Couche	$\Delta\omega$ (°)	$\Delta\phi$ (°)
YSZ-IBAD	8.37	13.17
CeO_2 /YSZ-IBAD	5.69	9.37
YBaCuO/ CeO_2 /YSZ-IBAD	3.99	Non faite

Les propriétés supraconductrices ont été étudiées sur la simple hétérostructure $\text{YBaCuO}_{\text{MOCVD}}/\text{CeO}_2\text{MOD}/\text{YSZ-IBAD}$. Les mesures de la température critique T_c ont été accomplies par susceptibilité alternative (AC). Cette mesure donne l'information sur la température critique mais aussi sur le couplage d'inter - grain (corrélé avec la largeur de la transition ΔT_c). Elle montre un T_c près de 90 K avec une largeur de transition de $\Delta T_c = 2,5$ K (figure III. 9): cette transition indique une oxygénation d'YBCO et un inter - connectivité homogène entre les grains d'YBaCuO.

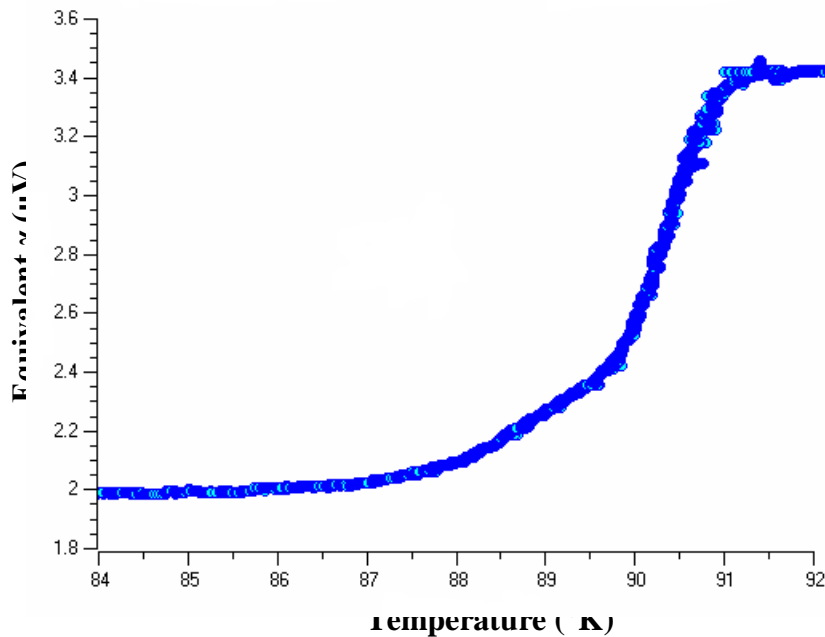


Figure III. 8. Propriétés supraconductrices de l'architecture $\text{YBaCuO}_{\text{MOCVD}}/\text{CeO}_2\text{MOD}/\text{YSZ-IBAD}$ par la technique de la susceptibilité A C.

III. 9. Conclusion

Cette étude nous a permis de mieux comprendre et de cerner les phénomènes de nucléation et le dépôt de LZO / STO et $\text{CeO}_2 / \text{SrTiO}_3$. La pyrolyse de $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ et $\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4$ respectivement aux températures de 850°C et 950°C sous atmosphère ($\text{Ar} - 5\% \text{H}_2$) nous a donné une bonne cristallisation sur les substrats et une texture orientée dans la direction (100). Ces méthodes d'élaboration nous ont permis de réaliser les architectures $\text{CeO}_2/\text{YSZ} - \text{IBAD}$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ-IBAD}$ par le procédé MOD (chimie douce).

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette recherche rend compte de l'étude des couches tampons texturées biaxialement CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Qui rentrent dans la constitution des supraconducteurs déposés à haute température critique (coated conductors).

La première partie de cette recherche a porté sur la mise en solution du précurseur d'éthylhexanoate de cérium. L'étude 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 ($\text{La}(\text{prop})_3$).

Le dépôt des solutions de précurseurs par spin coating a révélé qu'ils présentent un effet de rebord sur les substrats. La texture biaxiale ($[100] // [110]$ substrat et $[001] // [001]$ substrat) des couches tampons CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est obtenue par des traitements thermiques sous flux d'Ar-5% H_2 . Les conditions de traitement thermique des couches tampons CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ étant trouvées, on a élaboré et caractérisé les hétérostructures $\text{CeO}_{2\text{MOD}}/\text{YSZ-IBAD}$ et $\text{YBaCuO}_{\text{MOCVD}}/\text{CeO}_{2(\text{MOD})}/\text{YSZ-IBAD}$.

Référence :

- [01] : Tristan Caroff. « Développement de conducteurs à base d'YBaCuO sur des substrats flexibles par MOCVD ». Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Institut National Polytechnique de Grenoble -INPG, 2008. Français. <tel-00342414>
- [02] :L. Vergnieres, « Synthèse de films supraconducteurs par pyrolyse d'aérosol de nitrates :Dépôt d'YBCO sur monocristaux et rubans métalliques », thèse INPG (2005).
- [03] :<http://www.nexans.fr>
- [04] :S. Donet, « Obtention de supraconducteur texture sur des substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture pour de grandes longueurs », thèse INPG 2004
- [05] :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)
- [06]: W. Prusseit, G. Sigl, R. Nemetschek, C. Hoffmann, J. Handke, A. Lumkemann, evaporation route to coated conductor Fabrication Based on ISD, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 15, Issue 2, 2005, pp. 2616
- [07]:J. Driscoll, CCC Workshop a Montabaur (2004)
- [08]: Abdenacer Guibadj. « Réalisation de multicouches pour supraconducteurs a haute température critique par méthode chimique ». Thèse doctorat Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2009. Français. <tel 00542828>
- [09]:K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Acta Mater. 2007, 55, 517 L.
- [10] :S. Morlens, T. Caroff, Z. M. Yu, D. Luneau, P. Odier. Bruxelles, EUCAS 07 – 19/09. (2007).
- [11]: Antoine GIRARD «Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique», thèse 2006
- [12] : E.D. Specht, A. Goyal, D.F. Lee, F.A. List, D.M. Kroeger, M. Paranthaman, R.K. Williams, D.K. Christen, Superconductor Science and Technology 11 1998 945-949.
- [13] M. Zinkevich, D. Djurovic, F.Aldinger. Solid State Ionics 177 (2006) 989–1001
- [14] E.A. Kümmerle, F. Güthoff, W. Schweika, G. Heger, J. Solid State Chem.
- [15] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Pinol, N. Mestres, O. Castano, M. Coll, A. Cavallaro, A. Palau, J. Gàzquez, J. González, J. Gutiérrez, N. Romà, S

Ricart, J.M. Moretò¹, M.D. Rosseland and G.van Tendeloo. *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1055–1064.

[16] 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. Lu¹. Gas speed and additional effects on the crystallisation of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ MOD 2008.

[17] Y. A. Boikov, T. Claeson. D. Ertz, F. Bridges, Z. Kvitky. *Phys. Rev. B* 56. (1997) 11312.

[18] T. Caroff, Thèse doctorat présentée le 21-11- 2008 à l'INPG Grenoble

ملخص :

الهدف من هذا البحث هو دراسة الطبقات العازلة CeO_2 و $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ للموصلات الفائقة المخصصة لنقل الطاقة. استخدمنا أساليب لطيفة وغير مكلفة لوضع طبقات $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ و $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ تم استخدام طلاء الدوران لجعل رواسب السلانف الحل $\text{Ce}(\text{EH})_3$ و (بروبيونيك) LZ على ركائز مختلفة. يتم إجراء تحليل البنية المهجرية وملمس أفلام CeO_2 و $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ بواسطة حيود الأشعة X، والمسح الضوئي، والمسح الضوئي، والأعمدة القطبية. (سمحت لنا المعالجة الحرارية لطبقات $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ و $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4)/\text{LAO}$ في الأجواء المختلفة بتمييز نمو الكريستالات عن النمو الفوقي. أخيرًا، تم إنشاء طبقات متعددة من $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ و $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{IBAD}$ للتحقق من النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها.

الكلمات المفتاحية : تدور الطلاء، طبقات رقيقة، طبقات عازلة، CeO_2 ، $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ، المعالجة الحرارية، البنية الدقيقة، التركيب ثنائي المحور

Résumé :

L'enjeu de cette recherche est l'étude des couches tampons CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pour supraconducteurs destinés au transport de l'énergie. Nous avons utilisé des méthodes douces et peu onéreuses pour l'élaboration des couches $\text{CeO}_2/\text{SrTiO}_3$ et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$. Le spin coating a été utilisé pour faire des dépôts de solution de précurseurs $\text{Ce}(\text{EH})_3$ et LZ (propionique) sur différents substrats. L'analyse de microstructure et de la texture des films CeO_2 et $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est faite par diffraction des rayons X (balayages θ - 2θ , ω -scan, ϕ -scan et figures de pôles). Le traitement thermique des couches tampons $\text{Ce}(\text{EH})_3/\text{SrTiO}_3$ et $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4)/\text{LAO}$ sous différentes atmosphères nous a permis de différencier la croissance poly cristalline de la croissance épitaxiale.

Finalement, on a réalisé des multicouches $\text{CeO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ et $\text{YBaCuO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{IBAD}$ pour valider les différents résultats obtenus.

Mots-clés : MOD, Précurseurs, Spin Coating, couches minces, couches tampons, CeO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Traitement thermique, Microstructure, Texturation biaxiale

Abstract:

The aim of this research is the study of the CeO_2 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer layers for superconductors intended for the transport of energy. We used soft and inexpensive methods for the elaboration of $\text{CeO}_2 / \text{SrTiO}_3$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{LaAlO}_3$ layers. The spin coating was used to make deposits of precursor solution $\text{Ce}(\text{EH})_3$ and LZ (propionic) on different substrates. The microstructure analysis and the texture of the CeO_2 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ films are made by X-ray diffraction (θ - 2θ scans, ω -scan, ϕ -scan and pole figures). The heat treatment of the $\text{Ce}(\text{EH})_3 / \text{SrTiO}_3$ and $(\text{La}(\text{prop})_3 + \text{Zr}(\text{prop})_4) / \text{LAO}$ buffer layers under different atmospheres allowed us to differentiate polycrystalline growth from epitaxial growth.

Finally, $\text{CeO}_2 / \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 / \text{LaAlO}_3$ and $\text{YBaCuO} / \text{CeO}_2 / \text{YSZ} / \text{IBAD}$ multilayers were made to validate the different results obtained.

Keywords: MOD, Precursors, Spin Coating, thinlayers, buffer layers, CeO_2 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Heat treatment, Microstructure, Biaxial texturing