

# INSTITUT POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

N° attribué par la bibliothèque

|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|\_|

## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'Institut polytechnique de Grenoble**

**Spécialité : « Mécanique des Fluides, Procédés, Energétique »**

Préparée au **Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique**  
et au **Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées**

Dans le cadre de l'Ecole Doctorale « **I-MEP2 :  
Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production** »

Présentée et soutenue publiquement par

**Tristan Caroff**

Le 21 novembre 2008

---

**Développement de conducteurs à base d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
sur des substrats flexibles par MOCVD**

---

Directeur de thèse : François Weiss

## JURY

M. Yves FAUTRELLE	Président
M. Philippe BARBOUX	Rapporteur
M. Philippe GALEZ	Rapporteur
M. François WEISS	Directeur de thèse
M. Philippe ODIER	Co-encadrant
M. Adulfas ABRUTIS	Examineur
M. Arnaud ALLAIS	Examineur



# Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) en collaboration avec le Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées (CRETA). Je tiens à remercier Messieurs François Weiss et Bernard Chenevier, directeurs successifs du LMGP, et également Mr Eric Beaugnon, directeur du CRETA, pour m'avoir accueilli dans leurs locaux et soutenu.

Je tiens à remercier mes trois encadrants grâce auxquels j'ai passé trois années extrêmement riches et épanouissantes à tout les points de vues. Toujours à l'écoute, ils m'ont encouragé et soutenu tout en m'offrant une large autonomie.

Je remercie donc chaleureusement François Weiss pour sa bienveillance et sa confiance absolue en l'esprit de thèse. Je remercie aussi Philippe Odier, directeur de recherche à l'Institut Neel-MCBT, pour être resté à mes côtés tout au long de ce travail. Je le remercie très vivement pour sa grande disponibilité, et son enthousiasme à toute épreuve. Je remercie également Carmen Jimenez, Ingénieur de Recherche au LMGP et encadrant non officielle de ce travail de recherche ; elle a su me soutenir dynamiquement et prendre certaines décisions au moment opportun. Un grand merci à ce trio bien équilibré qui ont, chacun à leur manière, su m'apporter leur soutien et leurs bons conseils.

Je remercie les deux rapporteurs Monsieur Philippe Barboux de l'ENSCP et Monsieur Philippe Galez du SYMME pour avoir accepté de juger ce travail. J'adresse également toute ma reconnaissance à Mr Yves Fautrelle de l'EPM/SIMAP pour avoir accepté de présider mon jury.

Cette thèse n'a pas été des plus faciles, mais heureusement j'ai pu trouver tous les ingrédients nécessaires pour mener à bien mon projet au sein de mon entourage.

Je souhaite donc remercier l'Université de Genève, et plus particulièrement Michel Decroux pour son aide précieuse sur mesure de  $J_c$  par 3<sup>ème</sup> harmonique.

Je souhaite également remercier l'université de Vilnius, et surtout Adulfas Abrutis pour son savoir sans limite sur la MOCVD et les céramiques supraconductrices.

Je remercie le pole Nano, et spécialement Thierry Fournier pour les dépôts d'Ag et les gravures d'échantillons pour les observations en Microscopie Magnéto-optique.

Et je remercie Massimo Marazzio pour le réseau SCENET et aussi pour "SCENET School", école d'été sur la supraconductivité. Ce réseau m'a permis de me faire de bons amis à travers l'Europe : Cesar, Mario, Amparo, Nuria, Pedro, ....

J'exprime mes sincères remerciements aux permanents de l'Institut Néel, du CRETA et du LMGP qui m'ont aidé et apporté de précieux conseils. Je commence par remercier Pascal Tixador qui m'a apporté un grand soutien lors de ma thèse : malgré son emploi du temps plus que chargé, il m'a donné de nombreux conseils et a pris le temps de valoriser mes différents travaux.

Je remercie aussi Laureline Porcar pour ces instants de fous rires lors des manips de Magnéto-optique. Merci de m'avoir ouvert les yeux sur la magie du monde et sur les beautés de la Magnéto-optique.

Merci également à Patrick Chaudouët et Laëtitia Rapenne pour avoir pris le temps de préparer mes échantillons pour faire de belles observations EBSD et TEM. Un grand merci pour votre patience et votre savoir-faire.

Merci à Pierre Frédérique Sibeud pour ces leçons de thermique et de mécanique, et pour les belles pièces qu'il a su concevoir pour consolider et mettre en place mes différentes manips.

Merci à Paul Chaumeton pour son doigté magique et précis sans lequel certaines mesures de  $J_c$  ou Magnéto-optiques n'auraient pas pu être possibles.

Un grand merci à Jean Louis Soubeyroux pour ses conseils techniques si précieux, Catherine Villard toujours là pour répondre à mes questions métaphysiques sur les mesures supra, Eric Beaugnon le grand chef farceur, Patricia De Rango ma voisine de bureau pendant ces 3 années, Daniel Bourgault un modèle à suivre, Xavier Chaud le roi du Massif, Marie Dominique Bernardinis notre maman du CRETA, Sophie Rivoirard qui je l'espère sera un jour ma voisine à Lans en Vercors, Michel Boudard pour ses longues discussions sur les structures cristallographiques et sur l'être humain, Marc Audier pour ses réponses claires sur certains problèmes auxquels j'ai été confronté (un Grand merci Marc), Hervé Rousselle toujours présent et prêt à nous aider, et merci aux trio Anne Marie Scotto, Josiane Viboud et Virginie Charrière pour leur bonne humeur.

Merci à tous mes amis de l'Institut Néel et du CRETA :

La Tix Team : Yannick à la fois mon disciple à la Gym et mon maître dans l'art de profiter de la vie, Arnaud (aller courage !!! tu tiens le bon bout), Kevin, Stéphane, Nhat-Tung, Alain Boulbes, Gégé et Marc

La Team CRETA: La ptite Sophie ma boulette préférée, Thomas pour ces grands moments au « Rolling Corner », Justine ma ptite sœur, Caroline championne du lancé de boulette, Sylvain le roi du mot fléché, Albin pour ces quelques soirées et toutes celles à venir, Cédric pour tes cours accélérés sur la thermoélectricité, Alain pour ta belle manip de magnéto-optique, Anka pour ton rire, Gildas pour ces grands moments de ride nocturne au CRETA, Mathieu pour cette entreprise d'optimisation énergétique des bâtiments qui est morte dans l'œuf, Jérémy le futur PDG d'une très grande entreprise, Cui Ping la plus française des chinoise, Gislain pour ces futures sorties de Funboard, et Baptiste, Elisa et Diego et pour ces futures sorties escalade.

La Supra Team : Andrea mon grand frère Italo/Franco/Espagnol sans qui j'aurai été perdu dans le monde de la recherche, Stéphanie ma grande amie et mon guide personnel dans l'univers de la chimie, et Cyril mon co-locataire de la boîte à sardine (ce que la boîte à sardines te prend un jour, elle te le rendra en double !!).

La Team LMGP : Angélique la tech de choc, Mathieu mon grand pote du finistère, Amélie, Cécile, Isabelle, Samir, Manu, Ausrine, Samuel, David, Jennifer, Fred, Virginie.....

Les anciens du LMGP : Dominique mon futur collaborateur, Laura, Sébastien, Virginie et Vincent.

Je remercie également mes collocs : Karèle, Caroline, Hervé et Stéphane pour leur ouverture d'esprit. Merci pour ces soirées pleines de rebondissements, pour ces discussions riches en émotions et pour ces grands moments d'amitié... Je vous ai un peu perdu de vue pendant cette dernière année (rédaction oblige), mais j'espère qu'on aura d'autres occasions pour partager quelques pintes et pour se raconter nos vies...

Je remercie aussi mes amis Lituanien Virgudas, Ramas, Valentina, Raimondas, et tout particulièrement Lina et Tomas pour leur soutien précieux lors de mes deux séjours à Vilnius.

Je remercie toute l'équipe des PE2-J, et plus particulièrement Antoine et Johanna pour ..... pour tout quoi : pour les substrat de constantan, pour la boîte à sardines (le bar), pour ces belles journées du Nord Isère et pour le Beaufort.

Je remercie mes grands potes de l'ESIA : Julien, Xavier, Rodolphe et Sébastien. Je remercie surtout mon grand Flo pour m'en avoir mis plein les yeux de ses étoiles, et pour m'avoir transmis sa passion de la montagne. Merci à vous pour votre amitié sans frontière et sans limite de temps.

Sinon, je remercie également la météo peu clémente du Nord Isère qui m'a permis de ne pas me détourner de la rédaction de cette thèse. Et je remercie la Bretagne et ses tempêtes ravigotantes pendant les fêtes de Noël...

Je remercie mes parents et toute ma famille pour m'avoir soutenu dans les moments durs de cette thèse. Un grand merci à vous tous et surtout aux ptits derniers qui m'ont redonné le sourire pendant ces deux dernières années : merci Niels, merci Romane et merci Ulysse. Je remercie également la famille Monteiller qui m'a rapidement intégré et m'a offert le luxe d'être au calme pour rédiger. Et finalement j'adresse mes plus grands remerciements à Nathalie, ma ptite chouquette, qui a su m'apporter un soutien d'enfer et un maximum d'oxygène pendant ces derniers instants de thèse : cette thèse c'est un peu aussi la tienne.



# TABLE DES MATIERES

Acronymes et abréviations .....	3
Introduction .....	3
Chapitre 1      Situation générale de l'étude.....	5
1. 1          Introduction à la supraconductivité .....	7
1. 2          Le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .....	9
1. 2. 1      Structure et propriétés du composé YBCO .....	9
1. 2. 2      Intérêt du composé.....	10
1. 2. 3      Le revers de la médaille.....	11
1. 3          Les enjeux : énergétique et champs magnétiques intenses.....	12
1. 3. 1      Les câbles supraconducteurs conventionnels et leurs applications .....	12
1. 3. 2      Les câbles HTS : transport de l'énergie.....	14
1. 3. 3      Le limiteur de courant supraconducteur.....	15
1. 3. 3. 1    La limitation de courant dans les réseaux électriques .....	15
1. 3. 3. 2    Principe de fonctionnement .....	16
a.    Limiteurs de courant classiques.....	16
b.    Limiteurs de courant supraconducteurs .....	17
1. 3. 4      Les rubans supraconducteurs à haute température critiques.....	18
1. 3. 4. 1    Première génération de rubans HTS : « poudre en tube » (PIT).....	18
1. 3. 4. 2    Deuxième génération de rubans HTS : les conducteurs déposés .....	20
c.    Le substrat .....	20
d.    Les couches tampon.....	23
e.    Le film supraconducteur .....	24
f.    Le shunt .....	25
g.    Les différentes méthodes de dépôt utilisées.....	26
1. 3. 4. 3    Etat de l'art des différentes architectures de conducteurs .....	27
1. 4          Vers des rubans supraconducteurs HTS à faibles coûts.....	28
1. 4. 1      Synthèse par MOCVD .....	28
a.    Formation d'un film mince par MOCVD .....	28
b.    L'injection : point clef de la MOCVD.....	29
c.    Les précurseurs.....	30
d.    Qualités et Limitations de la MOCVD.....	31
1. 4. 2      Synthèse par MOD .....	31
a.    Principe de la MOD, dépôt par trempe.....	31
b.    Les précurseurs.....	33
c.    Mécanisme de croissance des couches déposées par MOD.....	33
d.    Avantages et inconvénients du <i>dip-coating</i> MOD .....	34
e.    Utilisation de la MOD pour pallier aux défauts de la MOCVD.....	35
1. 5          Cadre de l'étude : le projet SESUC .....	35
1. 5. 1      Présentation générale du projet .....	36
1. 5. 2      Conducteurs déposés à faible coût pour la limitation .....	36
1. 5. 3      Elaboration d'une maquette de limiteur de courant compétitif.....	36

1. 6	L'architecture choisie.....	36
1. 6. 1	Cahier des charges du ruban supraconducteur.....	36
1. 6. 2	Le substrat métallique biaxialement texturé.....	37
1. 6. 3	Les couches tampon .....	37
1. 6. 3. 1	La couche tampon de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	37
a.	Présentation générale du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	37
b.	Structure et propriétés du $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .....	38
1. 6. 3. 2	Une couche supplémentaire de $\text{CeO}_2$ .....	39
1. 6. 4	Le film supraconducteur d'YBCO .....	40
1. 6. 5	Le shunt.....	40
1. 7	Conclusion.....	40
1. 8	Références .....	41
Chapitre 2	Croissance et propriétés des couches tampon.....	45
2. 1	Introduction : le choix de la simplicité .....	46
2. 2	Elaboration de la première couche tampon de LZO par MOD .....	48
2. 2. 1	Problèmes liés aux mécanismes de croissance sur substrats métalliques.....	48
2. 2. 2	Conditions expérimentales : élaboration des précurseurs et dépôt MOD .....	48
2. 2. 2. 1	Les précurseurs .....	48
a.	Caractéristiques structurales .....	49
b.	Solution des précurseurs de LZO : <i>La-Zr(prop)</i> .....	50
2. 2. 3	Etude détaillée des précurseurs et de leur décomposition .....	50
2. 2. 3. 1	Analyse thermique .....	50
a.	Analyse élémentaire .....	50
b.	Analyse thermogravimétrique.....	50
2. 2. 3. 2	Hypothèse sur le mode de synthèse des couches de LZO .....	52
2. 2. 4	Elaboration des films minces de LZO .....	52
2. 3	Analyse détaillée du substrat et de sa surface.....	55
2. 3. 1	Texturation des substrats .....	55
2. 3. 2	Nucléation à la surface du substrat métallique .....	56
2. 3. 3	Morphologie de la surface du substrat.....	56
2. 3. 4	Qualité cristallographique du substrat.....	57
2. 3. 4. 1	Dans le volume : étude par diffraction de rayons X .....	57
a.	La diffraction de rayon X.....	57
b.	Etude DRX du substrat .....	57
2. 3. 4. 2	Structure cristalline en surface : étude EBSD .....	58
a.	La technique EBSD .....	58
b.	Etude EBSD du substrat.....	59
2. 4	Etude structurale des couches de LZO cristallisées .....	59
2. 4. 1	Observation optique des couches de LZO sur substrat métallique.....	60
2. 4. 2	Etude de la texture des couches de LZO par diffraction de rayons X.....	61
2. 4. 2. 1	Quantification de la texture des couches de LZO .....	61
2. 4. 2. 2	Structure des couches de LZO .....	62
2. 4. 2. 3	Influence de l'épaisseur sur la qualité cristalline .....	63
2. 4. 3	Microstructure des couches de LZO .....	65
2. 4. 3. 1	Etude de la couche de LZO .....	65
2. 4. 3. 2	Etude EBSD .....	66
2. 4. 3. 1	Mécanisme de croissance de LZO sur substrat métallique texturé.....	67
2. 4. 3. 2	Etude nano-structurale : Imagerie TEM .....	69



	a.	La microscopie électronique en transmission (TEM).....	69
	a.	Observation TEM de couche de LZO déposée par MOD sur LAO .....	69
	b.	Observation TEM d'une couche mal texturée de LZO <sub>MOD</sub> sur LAO.....	73
	c.	Observation TEM d'une couche de LZO déposée par MOD sur NiW..	75
	d.	Observation TEM d'un couche de LZO déposée par MOCVD sur LAO	76
2. 5		Influence des conditions de recuit sur la qualité cristalline .....	77
2. 5. 1		Compétition entre nucléation homogène, croissance cristalline et cavités ....	77
2. 5. 2		Etude TEM de la cristallisation de la couche de LZO .....	77
2. 5. 2. 1		Images à différents instants du recuit .....	77
2. 5. 2. 2		Vitesse de rampe de montée en température .....	78
2. 6		Dépôt d'une couche additionnelle de CeO <sub>2</sub> déposée par MOCVD .....	80
2. 6. 1		Conditions expérimentales.....	80
2. 6. 2		Caractérisation structurale de la couche de CeO <sub>2</sub> .....	81
2. 6. 2. 1		Etude par diffraction de rayons X.....	81
2. 6. 2. 1		Etude TEM.....	82
2. 6. 3		Caractérisation alternative de la qualité de la couche de CeO <sub>2</sub> .....	83
2. 7		Oxydation du substrat métallique protégé par des couches tampon .....	84
2. 7. 1		Généralité et théories de l'oxydation .....	84
2. 7. 1. 1		Les différentes lois .....	85
2. 7. 1. 2		Mécanisme de la corrosion sèche. ....	85
	a.	Mécanisme d'oxydation du nickel .....	85
	b.	Sur Ni recouvert d'une couche protectrice de LZO .....	86
2. 7. 2		Exploitation des courbes d'analyse thermogravimétrique .....	87
2. 7. 2. 1		Procédure de mesure du taux de transformation des échantillons .....	87
2. 7. 2. 2		Analyse et interprétation des résultats.....	87
2. 7. 3		Implications pour la MOCVD .....	89
2. 8		Conclusions .....	90
2. 9		Références .....	91
Chapitre 3		Synthèse de films d'YBCO par MOCVD sur architectures à faible coût .....	95
3. 1		Introduction.....	97
3. 2		Conditions de dépôt de la couche d'YBCO.....	97
3. 2. 1		Les précurseurs .....	97
3. 2. 2		Le dépôt d'YBCO par MOCVD.....	98
3. 3		Quelques paramètres influents en MOCVD.....	99
3. 4		Validation du couplage MOD / MOCVD .....	100
3. 4. 1		Mesure en diffraction de rayons X d'YBCO <sub>MOCVD</sub> déposé sur LZO <sub>MOD</sub> .....	100
3. 4. 2		Mesure des propriétés supraconductrices des couches d'YBCO sur LZO <sub>MOD</sub> .	103
3. 4. 2. 1		Mesure de T <sub>c</sub> .....	103
3. 4. 2. 2		Mesure de J <sub>c</sub> .....	104
	a.	Mesure de J <sub>c</sub> par la méthode de 3 <sup>ème</sup> harmonique.....	104
	b.	Mesure de J <sub>c</sub> par la méthode par transport de courant.....	105
3. 5		Transfert des joints de grains du NiW vers YBCO .....	109
3. 5. 1		Morphologie des couches d'YBCO.....	109
3. 5. 2		Etude EBSD de la couche supraconductrice .....	110
3. 5. 3		Etude magnéto-optique des couches supraconductrices .....	111
3. 5. 4		Influence des joints de grains du NiW sur la couche d'YBCO.....	114

3. 6	Influence de l'épaisseur de la couche de LZO sur la couche d'YBCO .....	115
3. 6. 1	Conditions expérimentales.....	115
3. 6. 2	Influence sur la qualité structurale d'YBCO : mesures DRX .....	115
3. 6. 1	Mesure du courant critique en fonction de l'épaisseur de LZO.....	117
3. 6. 2	Influence de l'épaisseur de LZO sur la transmission des défauts de NiW .....	118
3. 6. 3	Epaisseur critique de LZO .....	120
3. 7	Ajout d'une couche tampon supplémentaire de CeO <sub>2</sub> .....	121
3. 7. 1	Quantification de la texture de YBCO.....	121
3. 7. 2	Caractérisation électrique des films d'YBCO .....	122
3. 7. 1	Influence d'une couche de CeO <sub>2</sub> sur la transmission des défauts de NiW .....	123
3. 7. 2	Influence de l'épaisseur de CeO <sub>2</sub> .....	124
3. 8	Architectures optimisées.....	125
3. 9	Comparaison avec d'autres groupes .....	125
3. 10	Références .....	125
Chapitre 4	Comportement d'un conducteur NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO/Ag en conditions extrêmes.....	129
4. 1	Introduction.....	131
4. 2	Utilisation d'un conducteur NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO pour la limitation de courant...131	
4. 2. 1	Fonctionnement du SCFCL résistif .....	131
4. 2. 2	Test d'un échantillon court de NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO en limitation .....	132
4. 2. 2. 1	Présentation de l'échantillon .....	133
4. 2. 2. 2	Montage expérimental.....	133
4. 2. 2. 3	Essais en limitation du conducteur de NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO .....	135
4. 2. 2. 4	Evolution du courant de limitation.....	137
4. 2. 3	Dimensionnement d'un limiteur de courant.....	138
4. 2. 4	Conclusions .....	138
4. 3	Etude couplée « MO/transport de courant » d'un conducteur NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO sous contraintes.....	139
4. 3. 1	Introduction .....	139
4. 3. 2	Montage expérimental.....	139
4. 3. 2. 1	Présentation de l'échantillon .....	139
4. 3. 3	Observation de la morphologie de l'échantillon .....	140
4. 3. 4	Observations MO en transport de courant.....	141
4. 3. 4. 1	Propagation du courant dans un conducteur NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO...141	
4. 3. 4. 2	Etude d'une transition supraconductrice thermique .....	142
4. 3. 5	Propagation des fissures dans la couche supraconductrice.....	143
4. 3. 5. 1	Les Bandes de Lüders .....	144
4. 3. 5. 2	Essai en traction sur un échantillon de NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO .....	144
4. 3. 6	Discussion .....	148
4. 3. 7	Conclusions .....	148
4. 4	Références .....	148
	Conclusions et perspectives .....	149
Annexe 1	Le Monde – 25 juin 2008 .....	157
Annexe 2	Méthodes instrumentales.....	159

2. 1	La diffraction de rayon X .....	160
2. 2	La diffraction d'électrons rétrodiffusés : EBSD.....	162
2. 3	Mesure de la température critique ( $T_c$ ) .....	163
2. 4	Mesure de la densité de courant critique par la méthode de 3 <sup>ième</sup> harmonique ...	165
2. 5	Microscopie magnéto-optique .....	166
Annexe 3	Etude Raman de la qualité cristalline de CeO <sub>2</sub> déposée sur LZO .....	169
Annexe 4	Données cristallographiques.....	185



## Acronymes et abréviations

AFM	Atomic Force Microscopy
AMSC	American SuperConductor
ASC	Applied Superconductivity Conference
ATD	Analyse Thermo-Différentielle
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BSCCO	Bi-Sr-Ca-Cu-O
BZO	BaZrO <sub>3</sub>
BCO	BaCeO <sub>3</sub>
CCs	Coated Conductors = Conducteurs déposés
Cp	Champ propre
CRETA	Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées
CSD	Chemical Solution Deposition
DPMC	Département de Physique et de la Matière Condensée
EAS	European Advanced Superconductors
EBSD	Electron Back-Scattered Diffraction
EDX	Energy Dispersive Spectroscopy
ENSCP	Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris
EPM	Elaboration par Procédés Magnétiques
FWHM	Full Width Half Minimum
Grain axe-a/b	Grain d'YBCO dont l'axe a ou b est perpendiculaire au plan du substrat
Grain axe-c	Grain d'YBCO dont l'axe c est perpendiculaire au plan du substrat
HBCCO	HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8-x</sub>
H <sub>c</sub>	Champ critique
HTS	High Temperature Superconductor
IBAD	Ion Beam Assisted Deposition
I <sub>c</sub>	Courant critique
IN	Institut Neel
INPG	Institut National Polytechnique de Grenoble
ISD	Inclined Substrate Deposition
ITER	International Thermonuclear Experimental Reactor
J <sub>c</sub>	Densité de courant critique
LAO	LaAlO <sub>3</sub>
LMGP	Laboratoire des Matériaux et Génie Physique
LTS	Low Temperature Superconductor
LZO	La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

MAGLEV	MAGnetically LEvitated Vehicule
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOD	Metal Organic Decomposition
MOI	Magneto-Optical Imaging
NEDO	New Energy and Industrial Technology Development Organization
NiW	Ni <sub>95</sub> W <sub>5</sub>
OPIT	Oxide Powder In Tube
ORNL	Oak Ridge National Laboratory
RABITS	Rolling Assisted Biaxially Textures Substrate
RD	Rolling Direction
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
rms	root mean square
SESUC	Systèmes Electrique SUPraconducteur à courant Continu
SMES	Superconducting Magnetic Energy Storage
SS	Stainless Steel
sf	self field
SYMME	Laboratoire SYstèmes et Matériaux pour la MEcatronique
TEM	Transmission Electron Microscope
TBCCO	Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>
T <sub>c</sub>	Température critique
TD	Transverse Direction
YBCO	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>
YSZ	ZrO <sub>2</sub> + 10% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZFW	Zentrum fuer Funktions Werkstoffe
$\Delta\phi$ ou $\phi_{FWHM}$	Largeur à mi-hauteur d'un pic de $\phi$ -scan (texture dans le plan)
$\Delta\omega$ ou $\omega_{FWHM}$	Largeur à mi-hauteur d'un pic de $\omega$ -scan (texture hors du plan)
$\Delta G$	Energie d'activation

# Introduction

La plupart de nos activités et actions reposent sur une consommation d'électricité, que ce soit pour l'utiliser directement comme source d'énergie ou pour la fabrication de consommables. Cette source d'énergie est la base même de notre confort. Mais ce confort a un prix : la course à la rentabilité et à l'énergie commence à porter préjudice à notre environnement. Il est malheureusement impossible de faire marche arrière et de changer nos modes de vie. Par contre, il est possible de pousser la technologie vers des solutions énergétiques plus propres et réfléchies. Il existe plusieurs alternatives pour produire de l'énergie dite « Verte », ou pour limiter les pertes énergétiques. Certaines équipes de recherche travaillent sur le stockage de l'hydrogène en vue de l'utilisation dans des piles à combustibles, sur l'amélioration du rendement des cellules solaires et des matériaux thermoélectriques. L'utilisation de câble supraconducteur pour le transport de courant permettrait d'optimiser les réseaux électriques actuels en évitant des lourds travaux de terrassement dans certaines zones fortement urbanisées et en supprimant les pertes engendrées par la résistance des conducteurs (soit plus de 30% de l'énergie électrique). Il y aurait donc une importante révision à la baisse des bilans énergétiques globaux de nos sociétés.

Les recherches menées depuis près d'un siècle ont montré que ce nouvel état de la matière ouvre la voie à une multiplicité d'applications. Le développement de l'imagerie médicale en est le principal exemple. D'autres applications sont à attendre, en particulier dans le domaine du stockage de l'énergie électrique (SMES), dans le développement de procédés de "filtration magnétique" qui seraient capable de purifier l'eau ou l'air avec une grande efficacité, et dans les transports publics par lévitation.

Même si on en est encore aux expériences pilotes, les résultats sont déjà là! Pour la famille BSCCO, les longueurs de conducteurs HTS que l'on arrive à développer, se comptent désormais en kilomètres et commencent à avoir des débouchés commerciaux. Par contre, les conducteurs supraconducteurs à base d'YBCO, de loin le matériau le plus prometteur sur le plan supraconducteur, en sont encore à des longueurs "de laboratoires", et les perspectives industrielles ne peuvent être envisagées qu'à plus long terme. De plus, les conducteurs actuellement produits par les industriels ont des coûts de productions très élevés principalement à cause des procédés de fabrication utilisés.

La stratégie de notre groupe de recherche vise à élaborer des rubans supraconducteurs à base d'YBCO sur des substrats métalliques souples en utilisant des techniques originales et peu onéreuses. Les techniques choisies sont le laminage et les méthodes de dépôt chimiques MOD (décomposition métallo-organique) et MOCVD (dépôt métallo-organique en phase vapeur) car elles peuvent être extrapolées sur de grandes longueurs.

Ce travail de recherche s'intègre dans le projet SESUC (Région Rhône-Alpes) qui vise à étudier les systèmes électriques innovants comme le limiteur de courant en utilisant des conducteurs supraconducteurs. L'enjeu de ce travail de thèse consiste à démontrer que des conducteurs supraconducteurs à base d'YBCO peuvent être réalisés exclusivement à partir de méthodes de dépôt chimique sur des substrats obtenus par laminage, tout en offrant de bonnes propriétés supraconductrices (densité de courant critique de l'ordre du  $10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ ) ; et que de tels conducteurs peuvent être utilisés pour la limitation de courant.

Ce mémoire s'organise en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Il trace l'histoire de la supraconductivité et les enjeux énergétiques associés, 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. Dans une dernière partie, ce chapitre explique succinctement les architectures de rubans que nous avons choisi d'étudier pour l'élaboration de conducteurs à faibles coûts.

Le chapitre II concerne les dépôts et l'étude des propriétés des couches tampon :  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  et  $\text{CeO}_2$ . Un effort particulier a été porté sur la compréhension de la croissance de la couche tampon de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  afin de cerner son impact sur les qualités de la couche supraconductrice.

Le chapitre III traite du dépôt d'YBCO sur les architectures à faibles coûts et sur monocristal. L'influence des différentes couches tampon sur la qualité et la microstructure des films d'YBCO a été étudié en profondeur afin d'améliorer l'architecture des conducteurs.

Le chapitre IV propose une étude des meilleurs rubans produits pendant la thèse en conditions limites d'utilisation. Dans un premier temps des essais en limitation de courant ont permis de tester ces conducteurs au-delà de leur courant critique et de valider le procédé de fabrication pour une telle utilisation. Dans un second temps, des essais en tractions sous microscopie magnéto-optique ont permis de tester et valider la résistance mécanique de nos conducteurs pour la conception de câbles supraconducteurs, mais aussi de visualiser le comportement de ces rubans supraconducteurs sous contraintes.



## Chapitre 1

## Situation générale de l'étude

*"On se trompe rarement, on ne va simplement pas assez loin."*

Hélène Grimaud

## Table des matières

<b>Chapitre 1</b>	<b>Situation générale de l'étude.....</b>	<b>5</b>
<b>1. 1</b>	<b>Introduction à la supraconductivité.....</b>	<b>7</b>
<b>1. 2</b>	<b>Le supraconducteur <math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7</math>.....</b>	<b>9</b>
1. 2. 1	Structure et propriétés du composé YBCO .....	9
1. 2. 2	Intérêt du composé.....	10
1. 2. 3	Le revers de la médaille.....	11
<b>1. 3</b>	<b>Les enjeux : champs magnétiques intenses et énergétique .....</b>	<b>12</b>
1. 3. 1	Les câbles supraconducteurs conventionnels et leurs applications .....	12
1. 3. 2	Les câbles HTS : transport de l'énergie.....	14
1. 3. 3	Le limiteur de courant supraconducteur.....	15
1. 3. 4	Les rubans supraconducteurs à haute température critiques.....	18
<b>1. 4</b>	<b>Vers des rubans supraconducteurs HTS à faibles coûts.....</b>	<b>28</b>
1. 4. 1	Synthèse par MOCVD .....	28
1. 4. 2	Synthèse par MOD .....	31
<b>1. 5</b>	<b>Cadre de l'étude : le projet SESUC .....</b>	<b>35</b>
1. 5. 1	Présentation générale du projet .....	35
1. 5. 2	Conducteurs déposés à faible coût pour la limitation .....	36
1. 5. 3	Elaboration d'une maquette de limiteur de courant compétitif.....	36
<b>1. 6</b>	<b>L'architecture choisie .....</b>	<b>36</b>
1. 6. 1	Cahier des charges du ruban supraconducteur.....	36
1. 6. 2	Le substrat métallique biaxialement texturé.....	37
1. 6. 3	Les couches tampon .....	37
1. 6. 4	Le film supraconducteur d'YBCO .....	40
1. 6. 5	Le shunt.....	40
<b>1. 7</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>40</b>
<b>1. 8</b>	<b>Références.....</b>	<b>41</b>

Au cours de ces 22 dernières années, une frénésie de recherche sur la supraconductivité, et en particulier sur les supraconducteurs à haute température critique (HTS) comme l'YBCO, a permis de développer des technologies avancées qui permettent aujourd'hui de réaliser des rubans supraconducteurs sous la forme de conducteurs déposés (autrement appelés *coated conductors*).

Une introduction générale permettra dans un premier temps de découvrir la supraconductivité et entrevoir les enjeux énergétiques liés à ce phénomène. Ensuite nous présenterons succinctement le composé supraconducteur YBCO qui porte actuellement le flambeau de la supraconductivité, puis les différents types de câbles supraconducteurs et les techniques utilisées pour leur production. Nous aborderons ensuite les objectifs et les moyens retenus pour aboutir au choix d'une architecture « tout chimique » qui permet d'obtenir des conducteurs supraconducteurs à haute température critique à moindre coût.

## 1. 1 Introduction à la supraconductivité

La supraconductivité est un état de la matière qui apparaît en dessous d'une température, dite « critique ». Elle fut découverte en 1908 par Kamerlingh Onnes qui travaillait alors sur les propriétés électriques des métaux à basse température, après avoir réussi à liquéfier l'hélium à 4,2 K. Il fut surpris de découvrir que la résistivité du mercure tombait brusquement à  $0 \Omega$  vers 4,15 K [Onn11], sachant que la résistivité d'un métal normal sature à basse température (Figure 1.1). Des expériences similaires sur d'autres éléments montrèrent que seulement certains d'entre eux possèdent des facultés supraconductrices (le plomb est supraconducteur à 7 K, le nitrure de niobium à 16 K, ...). Peu de temps après il constata la dépendance entre l'excitation magnétique, la température et la densité de courant lors du passage de l'état normal à l'état supraconducteur.

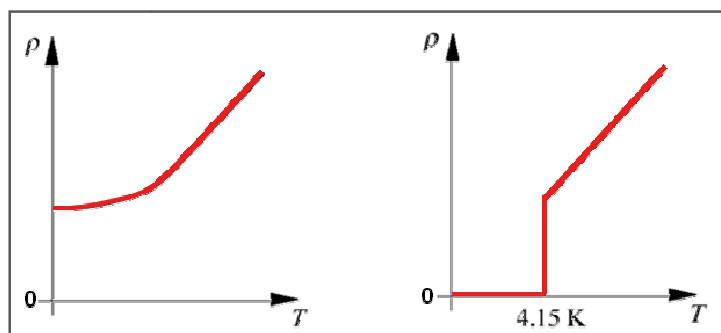


Figure 1.1 *Comportement de la résistance dans un conducteur (gauche) et du mercure (droite) en fonction de la température*

Il fallut attendre 1954 pour découvrir la supraconductivité de type II dans un alliage de niobium et d'étain ( $T_c = 18$  K). Les alliages à bases de niobium, comme le  $Nb_3Ge$  ( $T_c = 23$  K), découvert en 1973 furent longtemps les supraconducteurs ayant les plus hautes  $T_c$ . Il était communément admis par la communauté scientifique que la limite des 30 K ne serait jamais dépassée. L'apparition en 1986 des céramiques supraconductrices à base d'oxyde de cuivre tel que le  $BaLaCuO$  ( $T_c = 38$  K) [Bed86] a permis de franchir la barrière des 30 K : c'est la découverte des supraconducteurs à haute température critique (HTS), avec un an plus tard la découverte de l' $YBaCuO$  ( $T_c = 93$  K) [Wum87]. Ceci a fortement renforcé l'intérêt des supraconducteurs qui peuvent désormais être refroidis dans l'azote liquide (77 K), fluide beaucoup moins coûteux et plus simple d'utilisation que l'hélium liquide. Ensuite de nouveaux HTS comme les composés à base de bismuth  $BiSrCaCuO$  ( $T_c = 110$  K) sont apparus ; le record de température critique revient au  $HgBaCaCuO$  ( $T_c = 132$  K), découvert en 1995.

L'état supraconducteur est limité par trois grandeurs physiques, la température critique ( $T_c$ ) le champ magnétique d'irréversibilité ( $H^*$ ) et la densité de courant critique ( $J_c$ ). Celles-ci définissent une surface critique au-delà de laquelle le matériau transite vers un état dissipatif normal (Figure 1.2) [Tix95]. Il existe deux types de supraconducteurs. Les supraconducteurs de type I sont des diamagnétiques parfaits en dessous d'un certain champ magnétique appelé champ critique ( $H_c$ ) ; leur température critique ne dépasse pas les 30 K prévus théoriquement. Les supraconducteurs de type II, dont les oxydes céramiques, sont caractérisés par deux champs critiques ( $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ ), entre lesquels l'apparition de zones normales (résistives) est énergétiquement favorable. Les supraconducteurs se trouvent alors dans un état mixte dans lequel coexistent des zones supraconductrices et normales. Chaque zone normale transporte un quantum de flux qui pénètre sous forme de tube parallèle au champ magnétique. Ces structures, appelées vortex, sont constituées d'un cœur (zone normale résistive) autour duquel circulent des courants d'écrantage. Ils sont caractérisés par une profondeur d'écrantage (longueur de pénétration de London,  $\lambda$ ), et une longueur de cohérence des électrons formant une paire de Cooper  $\xi$  (longueur minimale entre laquelle la supraconductivité peut être établie). Le mouvement des vortex entraînant une dissipation d'énergie dans le supraconducteur, il est intéressant de les ancrer en créant des défauts adaptés dans le matériau.

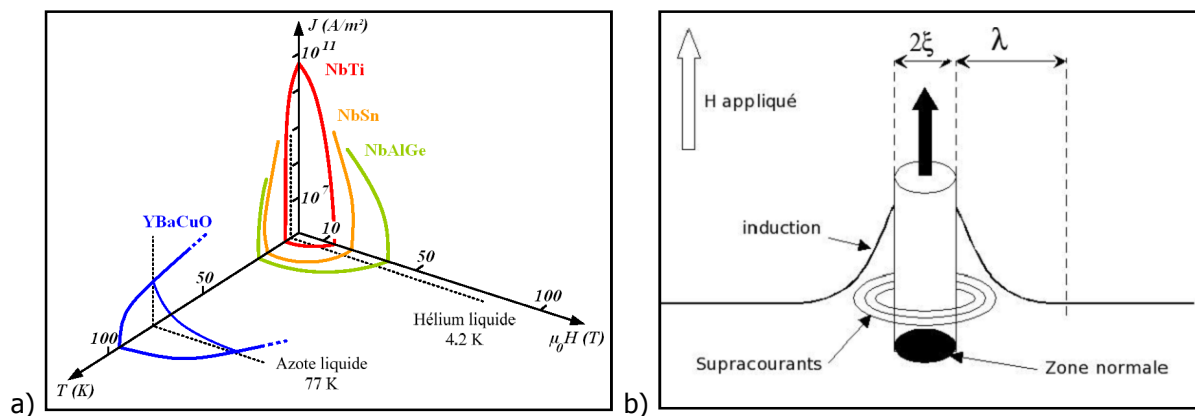


Figure 1.2 Surfaces critiques des principaux supraconducteurs (a), et représentation schématique d'un vortex (b)

## 1. 2 Le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Il existe de nombreux composés supraconducteurs (Al, Hg, Nb-Ti,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , ...) ayant chacun des caractéristiques spécifiques en termes de propriétés supraconductrices, mécaniques et méthodes de mise en forme. Ce mémoire exploite exclusivement les propriétés du composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) car il possède parmi les meilleures caractéristiques supraconductrices.

### 1. 2. 1 Structure et propriétés du composé YBCO

La structure cristallographique de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  est du type pérovskite  $\text{ABO}_3$  (Figure 1.3) : la maille élémentaire d'YBCO est formée de trois mailles pérovskites. La présence des plans  $\text{CuO}_2$  (clef de voûte de la supraconductivité dans les oxydes) est caractéristique de cette structure. Comme la plupart des oxydes supraconducteurs, le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  possède une structure très anisotrope comme illustrée Figure 1.4.

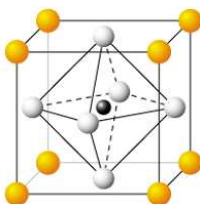


Figure 1.3 Maille élémentaire de la structure pérovskite

La teneur en oxygène joue un rôle prépondérant sur la structure et les propriétés physiques du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Pour  $\delta \leq 0.65$  (Figure 1.4.b à droite) le composé a une structure orthorhombique et devient supraconducteur. Pour  $\delta > 0.65$  le composé a une structure quadratique et devient semi-conducteur (Figure 1.4 à gauche). Lorsque  $\delta$  décroît, des atomes d'oxygène s'insèrent le long de l'axe b et forment des chaînes  $\text{CuO}$ . La formation de ces chaînes entraîne une distorsion de la maille et induit un dopage en trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  et en électrons dans les chaînes  $\text{CuO}$ .

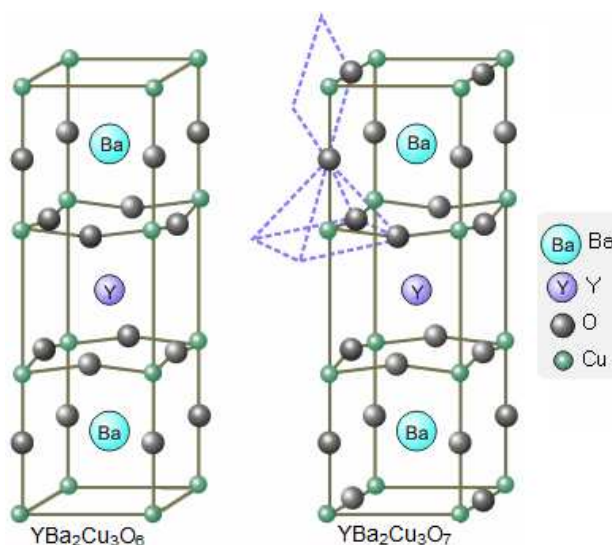


Figure 1.4 Structure du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pour  $\delta = 1$  (gauche) et  $\delta = 0$  (droite),  $a = 3.82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.89 \text{ \AA}$ , and  $c = 11.68 \text{ \AA}$

Lors de la transition structurale quadratique-orthorhombique (vers 500°C) le paramètre de maille  $b$  augmente, ce qui induit des contraintes atomiques et des défauts comme les plans de macles qui constituent de bons sites d'encrages pour les vortex [Meu01]. Pour  $\delta \leq 0.65$  le composé est supraconducteur, cependant sa température critique varie en fonction de sa teneur en oxygène (Figure 1.5). Elle atteint sa valeur maximale 93 K pour  $\delta \approx 0.1$ .

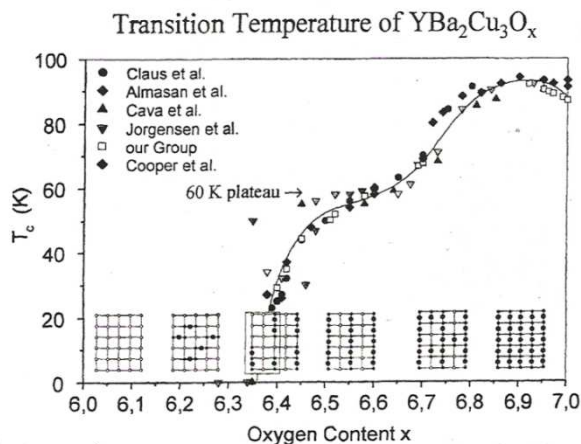


Figure 1.5 Influence du taux d'oxygène sur la température critique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{\delta+x}$  [Wüh00]

Les différentes grandeurs physiques qui permettent de quantifier l'état supraconducteur sont sensibles à la structure anisotrope lamellaire d'YBCO. Son anisotropie structurale ( $a = b = 1/3 \cdot c$ ) se répercute sur les caractéristiques électriques (résistivité  $\rho$  et densité de courant critique  $J_c$ ), et les paramètres microscopiques du supraconducteur (longueur de cohérence  $\xi$  et longueur de pénétration de London  $\lambda_L$ ). Le Tableau 1.1 récapitule les valeurs des différents paramètres dans les plans ( $ab$ ) et selon l'axe  $c$ .

Paramètre	Valeur dans le plan ( $ab$ )	Valeur suivant l'axe $c$
$\rho$ ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ) à 100 K	$10^2$	$10^4$
$J_c$ ( $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) à 77 K	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$
$\xi$ (nm) à 0 K	2	0.4
$\lambda_L$ (nm) à 0 K	150	800

Tableau 1.1 Anisotropie des grandeurs supraconductrices

### 1. 2. 2 Intérêt du composé

Certains matériaux HTS comme  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (TBCCO),  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  (HBCCO),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{10-\delta}$  (BSCCO), et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) possèdent des températures critiques supérieures à 77 K et peuvent donc fonctionner avec une cryogénie à l'azote liquide, beaucoup plus économique que celle à l'hélium liquide. Il est donc industriellement envisageable de produire des câbles supraconducteurs pour le transport d'électricité. Les vapeurs de thallium et de mercure étant très toxiques, il semble donc difficile de voir le TBCCO ou le HBCCO s'imposer sur le marché des câbles

supraconducteurs; leur domaine d'excellence est l'électronique rapide (THz). Le composé YBCO possède une forte densité de courant critique (de l'ordre de quelques MA.cm<sup>-2</sup>) et un fort champ d'irréversibilité, bien supérieur à celui du BSCCO (Figure 1.6), ce qui lui permet de résister à des champs magnétiques élevés (7 Teslas à 77 K). L'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> semble donc être le candidat idéal pour les câbles HTS.

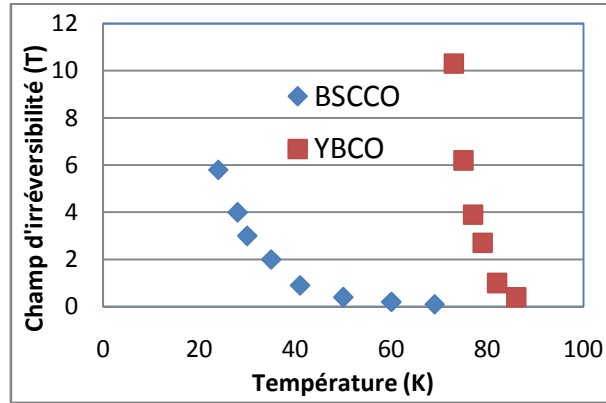


Figure 1.6 Comparaison des champs d'irréversibilité d'YBCO et du BSCCO en fonction de la température [Mal02]

### 1. 2. 3 Le revers de la médaille

La mise en forme d'YBCO pour la conception de conducteurs souples n'est pas triviale. La fabrication de conducteurs souples filamenteux HTS à base d'YBCO s'est heurtée au problème de l'influence néfaste des joints de grains. En effet les joints de grains jouent un rôle très important sur la transmission du courant et donc sur la densité de courant maximale que le matériau peut transporter ( $J_c$ ). Les expériences de Dimos et al. sur un bi-cristal d'YBCO (Figure 1.7) ont montré que la valeur de  $J_c$  varie de plusieurs ordres de grandeur lorsque la désorientation angulaire entre grains adjacents augmente [Dim90] [Man01]. Ceci met en évidence la nécessité de recourir aux technologies de couches minces pour obtenir des films d'YBCO souples et texturés par croissance épitaxiée afin d'aboutir à des densités de courant critique convenables ( $>10^6$  A.cm<sup>-2</sup>).

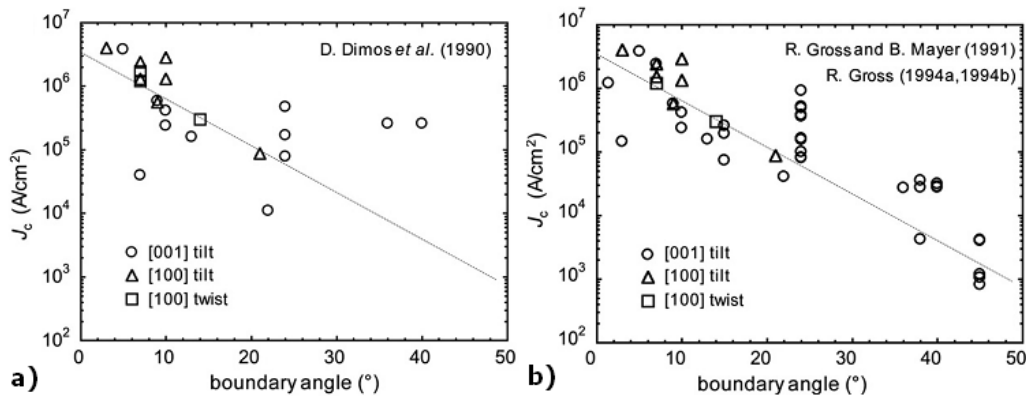


Figure 1.7 Evolution des densités de courant à 77 K en fonction des désorientations angulaires : (a) [Dim90], (b) [Gro94]

Dans le cas d'une texture uni-axiale de type fibres [Hil02], les densités de courant sont de l'ordre de  $10^3 \text{ A.cm}^{-2}$ , et de l'ordre de  $10^6 \text{ A.cm}^{-2}$  pour une texture biaxiale avec une désorientation moyenne entre grains inférieure à  $7^\circ$ .

### 1. 3 Les enjeux : champs magnétiques intenses et énergétique

Les excellentes propriétés des supraconducteurs en transport de courant, notamment grâce à des densités de courant de plusieurs  $\text{kA/mm}^2$ , en font un matériau très prisé 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 pulsé) tendent à faciliter leur utilisation.

#### 1. 3. 1 Les 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 1.8.

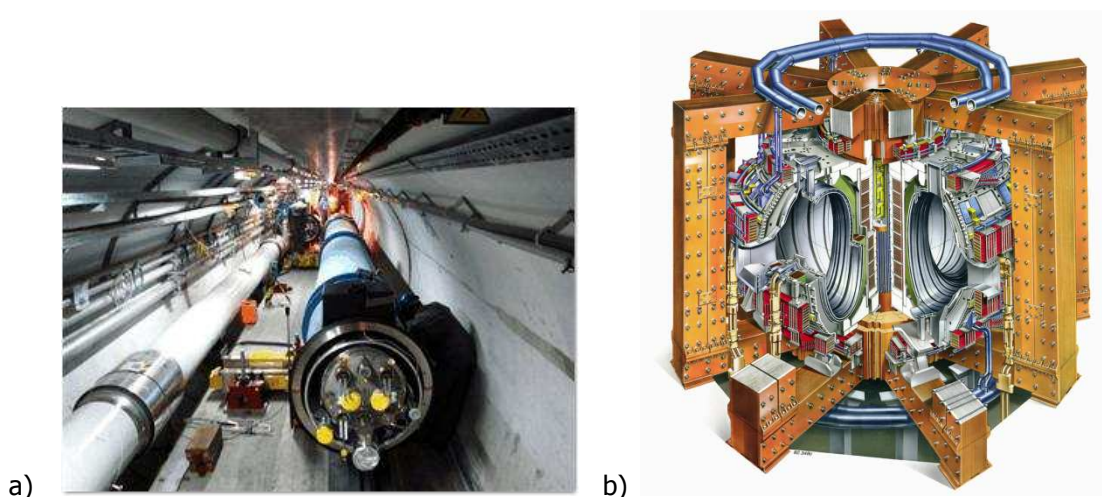


Figure 1.8 (a) Section souterraine du LHC, (b) schéma du réacteur ITER

Parmi les matériaux supraconducteurs conventionnels seuls le Nb-Ti et le  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  sont utilisés dans la production industrielle de câbles de part leurs propriétés supraconductrices et leur aptitude à être mis en forme. Le Tableau 1.2 résume les caractéristiques des principaux matériaux supraconducteurs LTS [Lau05]. Le Nb-Ti dispose des bonnes propriétés supraconductrices ( $T_c = 9 \text{ K}$ ,  $\mu_0 H_{c2} = 12\text{T}$ ) et de très bonnes propriétés mécaniques (très ductile) lui garantissant une mise en forme aisée. Le  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  possède les meilleures caractéristiques supraconductrices des alliages métalliques ( $T_c = 18,3 \text{ K}$ ,  $\mu_0 H_{c2} = 23 \text{ T}$ ), mais a de très mauvaises propriétés mécaniques. Encore aujourd'hui la méthode d'élaboration des câbles multi filamentaires (Figure 1.9) de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  demeure coûteuse, et n'est utilisée que pour des bobines de plus de  $8 \text{ T}$ .



Le marché de ces câbles supraconducteur est pour l'instant essentiellement restreint à la fabrication de bobines à fort champ magnétique pour la recherche et le médical compte tenu de leurs basses températures critiques qui nécessitent l'utilisation d'une cryogénie à l'hélium liquide. Actuellement, la production annuelle de câbles NbTi est environ de 2000 tonnes/an et de 15 tonnes/an pour Nb<sub>3</sub>Sn (pour le projet ITER il faudra 500 tonnes réparti sur 3 ou 4 ans).

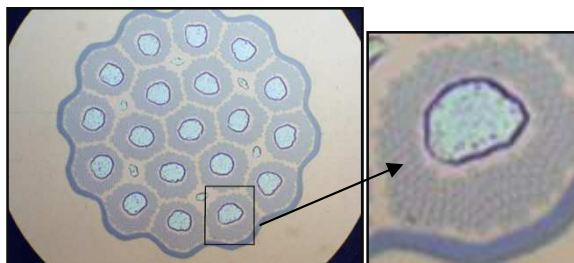


Figure 1.9 Figure 1.7 : Section d'un câble multi filamentaire de Nb<sub>3</sub>Sn du CERN

Matériaux	T <sub>c</sub> (K)	μ <sub>0</sub> H (T)	J <sub>c</sub> (A.cm <sup>-2</sup> )	Aptitude à la mise en forme
<b>Métaux</b>				
<b>Al</b>	1,2	μ <sub>0</sub> H <sub>c1</sub> = 0,01 T	< 10 <sup>4</sup>	Pas d'application sous forme de câbles
<b>Hg</b>	4,2	μ <sub>0</sub> H <sub>c1</sub> = 0,04 T		
<b>Nb</b>	9,3	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 0,2 T		
<b>Alliages métalliques</b>				
<b>Nb-Ti (Nb 62 %at)</b>	9	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 12 T	5.10 <sup>5</sup> A.cm <sup>-2</sup> , 5 T	Très bonnes propriétés mécaniques : production de câbles multi-filamentaires
<b>Nb-Zr</b>	11	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 9,5 T		
<b>Structure A-15</b>				
<b>Nb<sub>3</sub>Sn</b>	18,3	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 23 T	10 <sup>6</sup> A.cm <sup>-2</sup> , 5 T	Mise en forme difficile. Production restreinte de câbles multi-filamentaires en Nb <sub>3</sub> Sn
<b>Nb<sub>3</sub>Ge</b>	23	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 35 T		
<b>Nb<sub>3</sub>Al</b>	18,9	μ <sub>0</sub> H <sub>c2</sub> = 30 T		

Tableau 1.2 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

Le marché grand public, pour les câbles supraconducteurs conventionnels, concerne la spectroscopie du solide et l'imagerie par résonance magnétique (RMN et IRM), qui sont actuellement les seules applications industrielles [Bru92] des aimants supraconducteurs. La résolution et la sensibilité d'un appareil de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont pour l'essentiel limitées par les caractéristiques du champ magnétique : stabilité et intensité du courant. Les aimants supraconducteurs présentent une grande stabilité temporelle et acceptent de fortes intensités : ils sont donc plus adaptés que les électroaimants classiques pour ces applications.

Les supraconducteurs sont aussi des matériaux idéaux pour les applications de lévitation magnétique comme le transport à grande vitesse. Le MAGLEV (superconducting MAGnetically

LEvitated Vehicle) lévite grâce à des bobines supraconductrices de Nb-Ti, fixées aux wagons, qui génèrent un champ suffisant pour le faire léviter et mouvoir. Ce train à lévitation magnétique est en développement dans plusieurs pays dont l'Allemagne, le Japon et la Chine. A Shanghai, une liaison de 30,5 km est assurée par le Transrapid (Figure 1.10) roulant à une vitesse maximale de 431 km/h.



Figure 1.10 *Le Transrapid : il relie le nouvel aéroport international de Pu Dong à la station Longyang Road sur la ligne 2 du métro de Shanghai*

### 1. 3. 2 Les câbles 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. Les câbles supraconducteurs de puissance (Figure 1.11.a) présentent trois principaux avantages [Nex08]:

- Ils peuvent transporter trois à cinq fois plus de puissance que les câbles conventionnels (aluminium ou cuivre). Un des principaux objectifs du développement des câbles supraconducteurs HTS est de remplacer les câbles actuels. Dans les villes où la consommation électrique est en constante augmentation (Hong Kong, Tokyo, New York), il sera possible de transmettre beaucoup plus de courant dans la même section en utilisant l'infrastructure existante, évitant ainsi de lourds travaux de terrassement, et des expropriations (Figure 1.11.b).
- Ils n'ont pas d'impact thermique ou électromagnétique sur l'environnement. Les matériaux supraconducteurs ont une résistance nulle : il n'y a donc pas de perte par effet Joule et pas de dégagement de chaleur. De plus, les câbles supraconducteurs sont munis d'un bouclier supraconducteur (Figure 1.11.a) qui piège le champ magnétique produit par le passage du

courant à l'intérieur du câble. Ceci permettra d'implanter de nouveaux chemins de câbles de puissance où cela était jusqu'à présent interdit.

- Ils permettent de réduire drastiquement l'impédance des lignes (meilleur contrôle des flux).

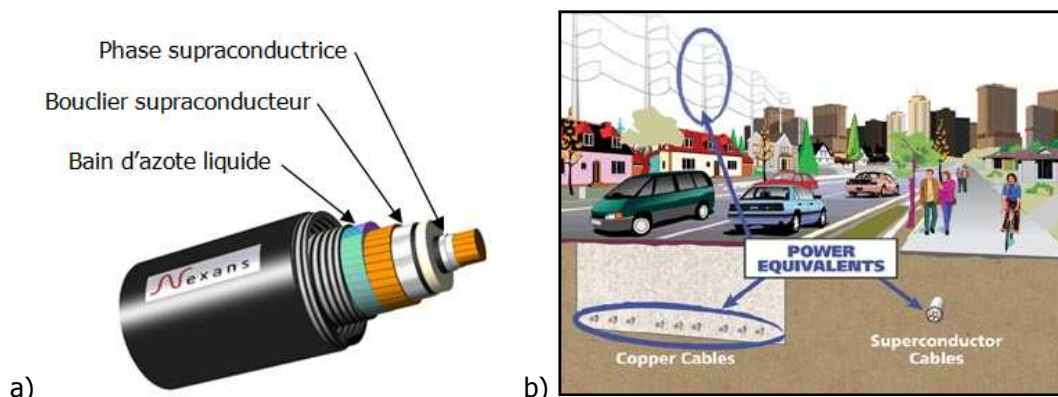


Figure 1.11 (a) Schéma d'un câble supraconducteur de puissance - Nexans [Nex08] et (b) comparaison à puissances équivalentes de câbles aériens en aluminium et souterrains en cuivre avec un câble souterrain HTS [Sup08]

Ces trois principaux avantages suffisent à justifier l'utilisation de câbles supraconducteurs de puissances et donc banaliser l'utilisation de la cryogénie dans le domaine du transport de courant.

### 1. 3. 3 Le limiteur de courant supraconducteur

Une autre application originale des rubans supraconducteurs à haute température critique est le limiteur supraconducteur. Ce dispositif permet de protéger les réseaux électriques des courants de court-circuit en agissant comme un régulateur naturel de courant [Coi07]. Cette application est très intéressante si l'on souhaite protéger efficacement les réseaux qui sont de plus en plus interconnectés.

#### 1. 3. 3. 1 La limitation de courant dans les réseaux électriques

En cas de défaut dans un réseau électrique, ce dernier doit pouvoir supporter un courant de court-circuit qui peut atteindre 30 fois la valeur du courant assigné. Ces courants extrêmes sont coupés après quelques cycles par un disjoncteur. Ainsi tout le réseau électrique (générateurs, transformateurs, ...) doit être surdimensionné électriquement et mécaniquement et ceci est très coûteux et contraignant. Il est donc intéressant d'introduire des systèmes capables de réduire le courant de court-circuit : ce sont les limiteurs de courant [Coi08].

Les réseaux électriques possèdent des impédances suffisantes pour limiter les courants de défauts, ce qui induit une chute de tension en régime assigné. La qualité de tension en est fortement perturbée. Le limiteur de courant permet d'avoir un réseau électrique dont l'impédance de ligne est faible (faible chute de tension), mais dont le courant de défaut est maîtrisé par le limiteur.

Une préoccupation majeure actuelle, outre la qualité de tension, est la sécurisation des réseaux électriques. La multiplication des chemins d'alimentation reste une technique très efficace, mais elle conduit à une augmentation des courants de court-circuit (somme des courants de court-circuit de

tous les chemins d'alimentation). Cette technique est rarement possible car elle conduit à des courants de court-circuit trop élevés (tenue des appareils et capacité de coupure des disjoncteurs). Par contre elle devient possible avec les limiteurs de courant qui fixent les courants maxima de défaut presque indépendamment des courants de court-circuit qui deviennent une grandeur théorique. La sécurisation des réseaux électriques est l'un des avantages majeurs et déterminants des limiteurs supraconducteurs de courants de défaut.

### 1. 3. 3. 2 Principe de fonctionnement

Le limiteur de courant agit comme une impédance variable en série avec le circuit électrique, Figure 1.12. Le courant est limité par une augmentation rapide de l'impédance (< 2 ms) pour limiter le courant maximum à une valeur seuil, nettement inférieure à la valeur théorique de court-circuit. Lors de l'apparition d'un défaut, le limiteur est soumis à la pleine tension du réseau. La puissance dissipée est donc très importante.

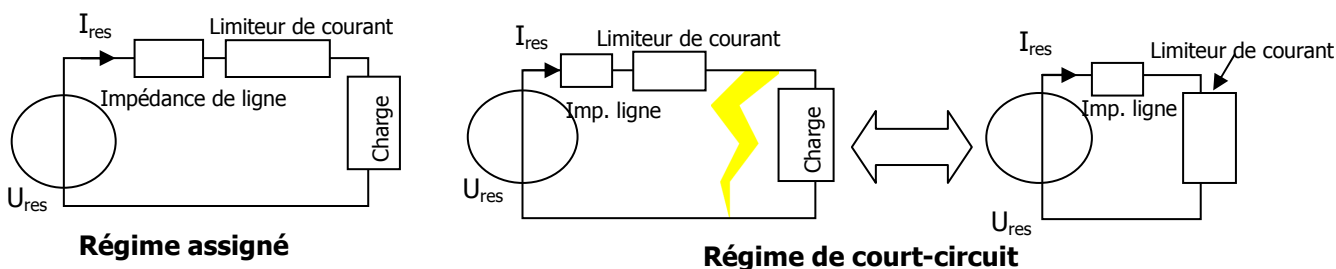


Figure 1.12 Schéma d'un réseau électrique en régime assigné, et en régime de défaut

#### a. Limiteurs de courant classiques

Il existe peu de solutions pour limiter les courants de défaut. Le fusible est la solution la plus utilisée en basse et moyenne tension, mais il présente de gros inconvénients : il n'est pas réutilisable et nécessite une intervention humaine pour la remise sous tension d'un système. L'autre solution est le limiteur de courant. Un des dispositifs de référence est le transformateur série court-circuité par des thyristors [Pal84], Figure 1.13. Lorsque les thyristors sont passants, le transformateur est en court-circuit et l'impédance série est négligeable devant la charge. Lorsque les thyristors sont bloqués, le transformateur est en circuit ouvert et son impédance augmente fortement, ce qui limite le courant.

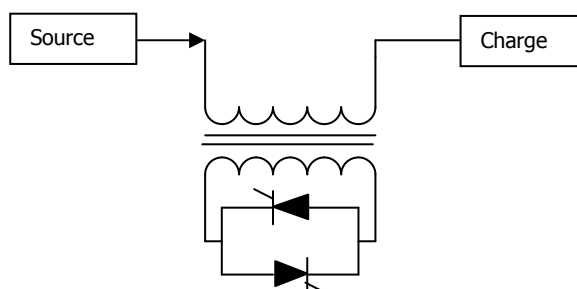


Figure 1.13 Limitation de courant par transformateur court-circuité

Il existe d'autres dispositifs comme les dispositifs à résonance [Kar91], et des disjoncteurs statiques commandés. Cependant, dans tous les cas ces systèmes sont difficiles à adapter aux fortes puissances et en haute tension, et les composants de puissance présentent des chutes de tension non négligeables à l'état passant.

b. Limiteurs de courant supraconducteurs

Les limiteurs de courant supraconducteurs (SCFCL *Superconducting Fault Current Limiter*) sont d'excellents candidats pour la limitation de courant : ils sont extrêmement rapides et autonomes. La transition brutale d'un supraconducteur, couplée à sa résistivité à l'état normal, permet d'introduire rapidement et naturellement une forte résistance en série avec le réseau, limitant ainsi le courant. Cependant, comme tout système supraconducteur, ils nécessitent un environnement cryogénique.

Il existe plusieurs types de SCFCL : les limiteurs résistifs, à noyau magnétique, pont redresseur et contrôleur de courant de défaut. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 1.3 [coi07]. Parmi l'ensemble des SCFCL, c'est le limiteur résistif qui est le plus compact. Les SCFCL n'utilisant pas la transition du supraconducteur ont des temps de récupération très courts, et les SCFCL utilisant des composants électroniques sont moins fiables car il n'y a pas de limitation intrinsèque en cas de défaillance du système.

Type de SCFCL	Localisation des pertes	Sureté après défaillance	Volume de supraconducteur	Taille	Temps de récupération
<b>Résistif</b>	Supraconducteur (AC)	Oui	Moyen	Petit	Secondes/minutes
<b>Noyau magnétique écranté</b>	Bobine primaire Supraconducteur (AC)	Oui	Moyen	Grand	Secondes
<b>Pont redresseur</b>	Semiconducteur	Non	Réalisable sans supraconducteur	Moyen	Immédiat
<b>Contrôleur de courant de défaut</b>	Semiconducteur Bobine de limitation	Non	Réalisable sans supraconducteur	Moyen	Immédiat
<b>Noyau magnétique saturé</b>	Noyau Magnétique Bobine primaire	Oui	Petit	Moyen	Immédiat

Tableau 1.3 *comparaison des différents types de SCFCL [Coi07]*

Actuellement certains SCFCL sont proches de la commercialisation [Mai08], et d'importants projets excitent à travers le monde, notamment avec les conducteurs déposés. La plupart des projets utilisent des SCFCL résistifs. Nexans SuperConductors a développé un limiteur triphasé CURL 10 de 10 kV/10 MVA, Figure 1.14. Ce démonstrateur en BSCCO a été testé avec succès en 2003 sur le réseau de distribution RWE en Allemagne [Boc05][Kre05], mais n'a subi aucun court-circuit triphasé.



Figure 1.14 Démonstrateur CURL 10 - Nexans

Au Japon, plusieurs limiteurs de courant résistifs utilisant des conducteurs déposés ont été réalisés dans le cadre du projet Super-ACE [Ued03] [Yas05]. Le premier de 6.6 kV / 100 A est adapté aux hautes tensions et le second de 200 V / 1 kA aux forts courants.

Un limiteur triphasé de 10.5 kV / 70 A a été développé par ABB en Suisse [Che97] [Pau97] [Pau98]. Ce limiteur utilise plusieurs cylindres de BSCCO-2212, il a été installé dans une centrale hydro-électrique Suisse en novembre 1996 et a fonctionné avec succès pendant une année.

### 1. 3. 4 Les rubans supraconducteurs à haute température critiques

#### 1. 3. 4. 1 Première génération de rubans HTS : « poudre en tube » (PIT)

Il y a environ un an les rubans de  $\text{Bi}_2\text{Sc}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$  (BSCCO-2223) et de  $\text{Bi}_2\text{Sc}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$  (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 monofilaments supraconducteurs. Ces filaments peuvent être compactés dans une matrice en argent et laminés pour former un ruban multifilamentaire (Figure 1.15 a).

Malgré la maîtrise du procédé de mise en forme de ces conducteurs, le BSCCO présente des inconvénients. Ses propriétés sous champ magnétique à 77 K (température de l'azote liquide) sont médiocres (Figure 1.6) et ne lui permettent que des applications en champ propre (Tableau 1.4) [Lau05]. De plus, l'utilisation d'une grande quantité d'argent pour la réalisation de la gaine induit un coût 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.

Jusqu'ici 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 plus récemment 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. Ce projet, qui bénéficie du soutien du Ministère Américain de l'Energie (DOE), a pour but de faire la démonstration grandeur nature de la mise en œuvre d'un câble supraconducteur haute tension dans un réseau opérationnel de transport d'électricité. Cette liaison de 600 mètres - 138 kV, composée de trois phases supraconductrices en parallèle, est capable de transporter une puissance électrique de 574 MVA. Cette ligne, Figure 1.16, constitue le premier câble supraconducteur au monde incorporé dans un réseau électrique à ce niveau de tension, voir Annexe 1.

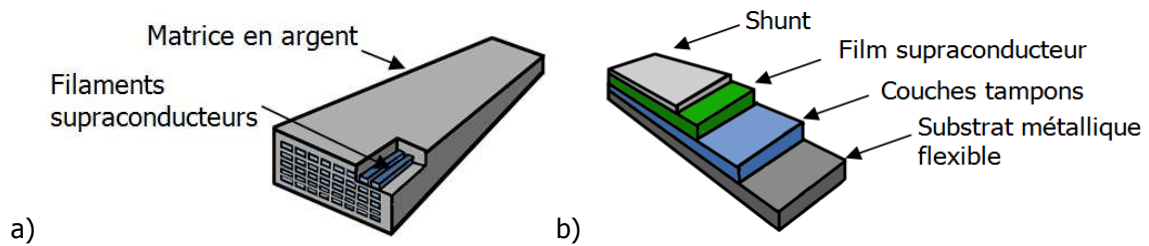


Figure 1.15 Schémas simplifiés de conducteurs HTS : a) première génération, conducteur PIT (BSCCO) ; b) seconde génération, conducteur déposé (YBCO)

Matériaux	T <sub>c</sub> (K)	μ <sub>0</sub> H (T)	J <sub>c</sub> (A.cm <sup>-2</sup> )	Aptitude à la mise en forme
<b>Oxydes</b>				Céramiques fragiles
<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	92	μ <sub>0</sub> H <sub>irr77K</sub> = 6 T	> 10 <sup>6</sup> A.cm <sup>-2</sup>	- Fabrication de conducteurs déposés (pré-industrialisation)
<b>Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	110	μ <sub>0</sub> H <sub>irr77K</sub> = 0,1T μ <sub>0</sub> H <sub>irr4,2K</sub> = 0,1T	5.10 <sup>4</sup> A.cm <sup>-2</sup> (77 K) 3. 10 <sup>5</sup> A.cm <sup>-2</sup> (4,2 K)	- Fabrication de câbles PIT : câble multi filamenteux
<b>Tl<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub></b>	125		> 10 <sup>6</sup> A.cm <sup>-2</sup>	
<b>HgCa<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b>	134		> 10 <sup>6</sup> A.cm <sup>-2</sup>	

Tableau 1.4 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



Figure 1.16 Mise en place du câble supraconducteur de puissance du projet LIPA, Nexans [Nex08]

### 1. 3. 4. 2 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  $20^\circ$ , Figure 1.7). 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 épitaxiée. L'architecture de ces rubans est réalisée sous la forme d'un sandwich de quatre étages : le substrat, la ou les couches tampon, la céramique supraconductrice et le shunt, Figure 1.15 b. Chaque étage a un rôle bien spécifique.

#### c. Le 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  $25^\circ\text{C}$  pour résister à la mise en forme et à l'utilisation standard d'un câble [Don04]. 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  $\text{FWHM}\phi < 10^\circ$ ), et dont les paramètres de maille s'accordent avec ceux du supraconducteur. Cette texture est soit induite par une 1<sup>ère</sup> 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 texturé (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), Figure 1.18. 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 ( $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  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.

#### - Première méthode : texture induite

Dans cette méthode, la texture est induite dans une couche tampon déposée sur un support métallique polycristallin. Les feuillards en acier inoxydable de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur sont préalablement nettoyés et polis ; la texture est ensuite générée lors du dépôt d'une couche tampon. Les deux méthodes principalement utilisées sont l'IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*) [Iji91] [Iji93] [Val07] et l'ISD (*Inclined Substrate Deposition*) [Ohm01].



Le dépôt assisté par faisceau ionique ou IBAD est la technique la plus répandue pour obtenir des couches tampon sur un support polycristallin avec une texture biaxiale et de faibles désorientations entre grains ( $\sim 10^\circ$ ). Les couches tampon ainsi déposées sont des oxydes de type fluorite ( $\text{CaF}_2$ ) tels que  $\text{MgO}$ , YSZ ( $\text{ZrO}_2$  stabilisé à l'Yttrium, le plus usité),  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ; mais aussi des oxydes de type pyrochlore comme  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [Iij02]. Cette technique fait intervenir deux canons à ions : le premier (Ar) est utilisé pour l'ablation de la cible d'YSZ et le second ( $\text{Ar}^+ + \text{O}$ ) orienté à  $54,7^\circ$  permet d'initier la texture sur le support métallique par canalisation d'ions (Figure 1.18.a). Les couches d'oxydes ainsi générées ont des désorientations angulaires dans le plan inférieures à  $10^\circ$  pour des épaisseurs de l'ordre de  $1,5 \mu\text{m}$  (la qualité cristalline des couches étant liée à l'épaisseur du dépôt, Figure 1.17). Les vitesses de croissance atteintes par le procédé IBAD sont malheureusement faibles (de l'ordre de  $1 \text{ nm/s}$ , et une vitesse de tirage de quelques  $\text{cm/h}$ ). Le temps nécessaire pour déposer des couches dont l'épaisseur est supérieure à  $1,5 \mu\text{m}$ , est donc non négligeable (environ 4 heures) et en fait le principal facteur limitant pour la réalisation de rubans supraconducteurs.

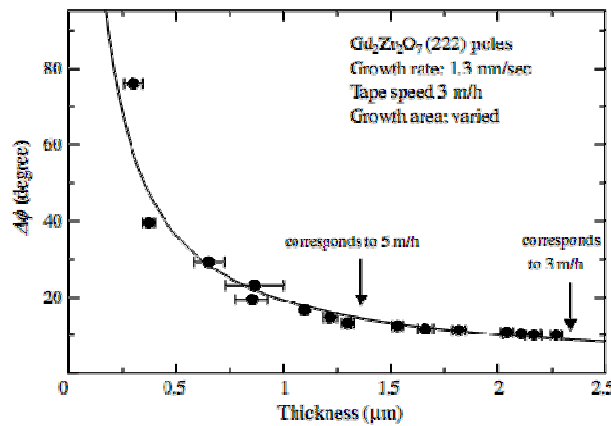


Figure 1.17 Evolution de la texture dans le plan d'une couche de  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en fonction de l'épaisseur [Iji06]

Des laboratoires pilotes tels que Fujikura-Ltd (Japon), EHTS-Brücker (Allemagne) et SuperPower-inc (USA) ont développé des procédés semi-industriels permettant de produire de grandes longueurs de substrats IBAD, et par la même occasion, de grandes longueurs de conducteurs déposés. Ceci permet pour l'instant aux rubans HTS d'YBCO à base de substrat IBAD de s'imposer face aux substrats à texture initiée (RABiTS). Récemment, Fujikura-Ltd et SuperPower-inc ont réalisé des rubans supraconducteurs de plus de 300 m de longueur avec un courant critique de plus de  $150 \text{ A/cm}$  en utilisant des substrats IBAD.

La technique de dépôt sur substrat incliné ou ISD (Figure 1.18.b) est une méthode dérivée du procédé de dépôt par ablation laser. L'orientation est obtenue en inclinant le substrat lors d'une opération conventionnelle de dépôt par ablation laser. Les couches déposées suivent une croissance colonnaire et sont inclinées de  $7^\circ$  par rapport à l'axe c. Ce procédé a été progressivement délaissé au profit de l'IBAD qui permet d'obtenir des surfaces plus planes.

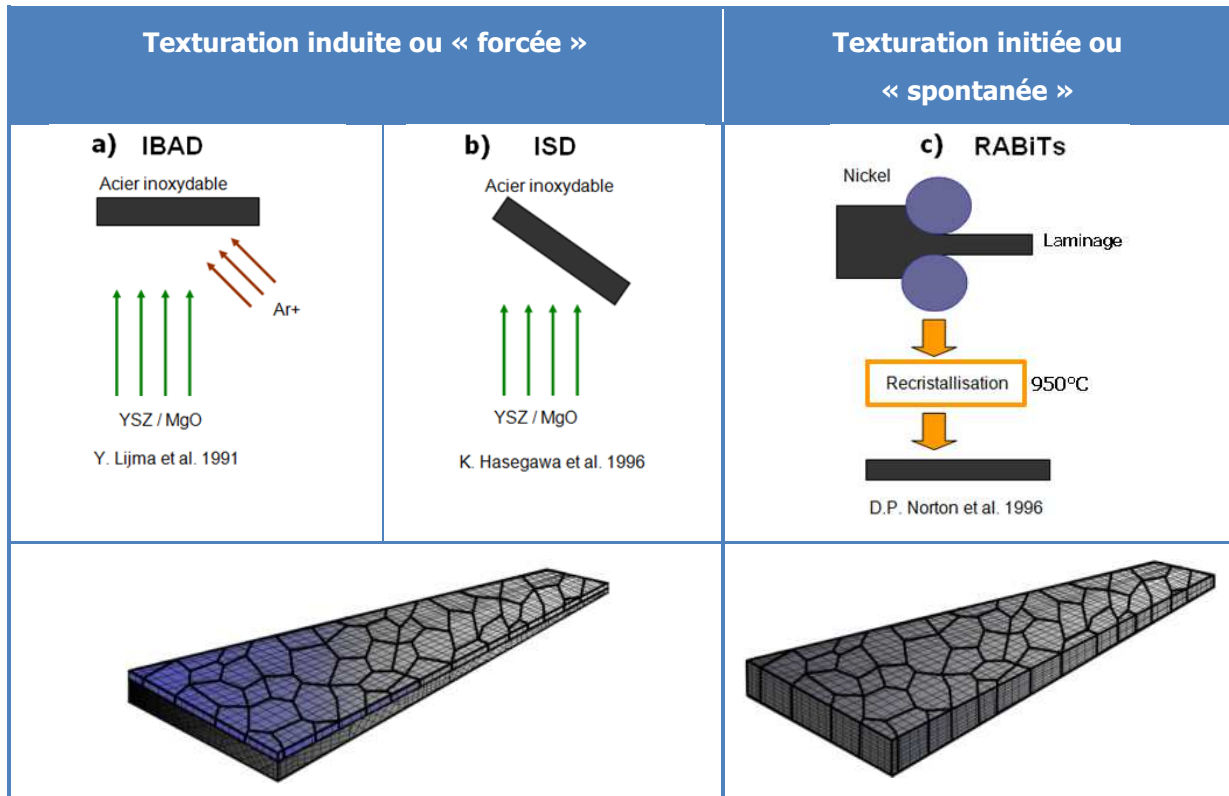


Figure 1.18 Schémas des principaux procédés de texturation de substrats : texturation induite (a) IBAD, (b) ISD ; texturation initiée (c) RABiTs. Ils sont accompagnés d'une illustration des substrats ainsi produits

- Seconde méthode : texture initiée

La seconde méthode consiste à texturer le substrat lui-même par une succession de laminages suivi d'un recuit à haute température (Figure 1.18.c). Ce procédé est depuis longtemps utilisé en métallurgie pour induire une microstructure texturée dans de nombreux métaux CFC (Ni, Cu, Ag, Au). En 1996, cette technique a été associée à un dépôt épitaxié d'oxyde, et est breveté par Goyal et al. [Goy96]. Ce procédé est dénommé RABiTs (*Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates*).

L'argent semble à priori le matériau le mieux adapté pour réaliser des substrats métalliques biaxialement texturés car il est chimiquement inerte vis à vis des oxydes supraconducteurs. Mais il est très difficile à texturer (faible énergie de fautes d'empilement) [Su099] et sa tenue mécanique n'est pas suffisante (< 50 MPa). Les substrats à base de nickel sont faciles à texturer, ont une bonne tenue mécanique et un coefficient de dilatation proche de celui de l'YBCO [Mac98]. Actuellement, ce sont les substrats à base de nickel qui entrent dans la plupart des réalisations de conducteurs, et en particulier l'alliage  $Ni_{95}W_5$  (NiW) qui présente de bonnes propriétés mécaniques, se texture convenablement et a des pertes ferromagnétiques cinq fois plus faibles que le nickel pur [Rup03] [Ija04].

Le principal intérêt de cette technique pour la réalisation de conducteurs déposés réside dans sa simplicité et les coûts impliqués réduits, en comparaison avec l'IBAD qui requiert un vide poussé et des canons à ions. De plus, d'excellentes qualités de texture dans le plan ( $\Phi_{FWHM} \sim 7^\circ$ ) peuvent ainsi être obtenues. Cependant, ces substrats ne sont pas aussi versatiles que ceux obtenus par IBAD. En

effet, leur résistance mécanique est peu élevée (60 MPa pour le nickel pur et 160 MPa pour  $\text{Ni}_{95}\text{W}_5$  contre 750 MPa pour l'Hastelloy C276 utilisé pour l'IBAD), l'état de surface est de moins bonne qualité (rayures de laminages, impuretés incorporées), la présence de joints de grains gêne la croissance des différentes couches, les alliages à base de Ni ont tendance à s'oxyder rapidement au delà de 600°C (croissance non texturée de NiO), et la diffusion de Ni dans YBCO détruit les propriétés supraconductrices du composé. C'est pourquoi une architecture performante de couches tampon est nécessaire pour gommer les défauts du substrat et agir comme barrière chimique pour bloquer la diffusion d' $\text{O}_2$  dans le substrat et celle de Ni dans le film supraconducteur.

#### d. Les couches tampon

Les rubans supraconducteurs sont développés sur une architecture plus ou moins complexe de couches tampon. Il s'agit en général d'oxyde à structure cubique de type fluorite ( $\text{CeO}_2$ , YSZ), pyrochlore ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ), ou pérovskite ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ), Tableau 1.5.

Matériaux	Structure	$A_0$ à 300 K [Å]	Maille équivalente [Å]	Désaccord de maille avec YBCO [%]	Désaccord de maille avec NiW [%]
<b>Ni</b>	cubique faces centrées	3.52	3.52	-9.38	0.56
<b>Ni<sub>95</sub>W<sub>5</sub></b>	cubique faces centrées	3.54	3.54	-8.75	0.00
<b>Constantan</b>	cubique faces centrées	3.57	3.57	-7.86	-0.85
<b>Cu</b>	cubique faces centrées	3.61	3.61	-6.65	-1.98
<b>YSZ</b>	cubique / fluorite	5.13	3.63	-6.06	-2.54
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	cubique / $\text{Mn}_2\text{O}_3$	10.6	3.75	-2.67	-5.93
<b>LaAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	rhomboédrique / pérovskite	5.35	3.79	-1.58	-7.06
<b>La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	cubique / pyrochlore	10.8	3.81	-1.05	-7.63
<b>CeO<sub>2</sub></b>	cubique / fluorite	5.41	3.83	-0.52	-8.19
<b>YBCO</b>	cubique / $\text{Mn}_2\text{O}_3$	3.85	3.85	0	-8.76
<b>NdBCO</b>	orthorhombique	3.89	3.89	1.03	-9.89
<b>Pd</b>	orthorhombique	3.89	3.89	1.03	-9.89
<b>SrTiO<sub>3</sub></b>	cubique faces centrées	3.91	3.91	1.53	-10.45
<b>BaTiO<sub>3</sub></b>	quadratique / pérovskite	3.99	3.99	3.51	-12.71
<b>Ag</b>	cubique faces centrées	4.09	4.09	5.87	-15.54
<b>NiO</b>	cubique / rocksalt	4.17	4.17	7.67	-17.80
<b>BaZrO<sub>3</sub></b>	cubique / pérovskite	4.19	4.19	8.11	-18.36
<b>MgO</b>	cubique / rocksalt	4.21	4.21	8.55	-18.93
<b>Cu<sub>2</sub>O</b>	cubique	4.25	4.25	9.41	-20.06

Tableau 1.5 Paramètres de maille et désaccords relatifs des substrats (en rouge) et des principales couches tampon (en noir) avec YBCO ( $(a_x - a_{\text{YBCO}})/a_x$ ) et NiW ( $(a_x - a_{\text{NiW}})/a_x$ ) ; si le désaccord de maille avec YBCO est  $< 0$ , la couche d'YBCO est en compression, sinon elle est en extension

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,  $Gd_2Zr_2O_7$  et  $La_2Zr_2O_7$  sont utilisées comme barrière de diffusion cationique [SeO03]; MgO,  $LaMnO_3$  et  $La_2Zr_2O_7$  constituent de bonnes barrières de diffusion contre l' $O_2$  (Tableau 1.6). Jusqu'à présent  $CeO_2$  a souvent été utilisée comme couche de « réception » pour YBCO car son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO (-0,52% de désaccord de maille, Tableau 1.5) et ce composé est chimiquement stable vis-à-vis de RE-BCO.

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

Tableau 1.6 Coefficients de diffusion de l'oxygène pour diverses couches tampon [Don04] ; \*estimée dans la section 2.7

#### e. Le 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 Theva car ce matériau est plus adapté que l'YBCO à la croissance de film épais de plusieurs  $\mu m$  [Pru04]. En effet, au delà d'une épaisseur critique de l'ordre de 2  $\mu m$ , l'YBCO perd ses qualités microstructurales (impuretés, grains d'axe a-b, grains non jointifs) et ses propriétés supraconductrices se dégradent. La Figure 1.19 illustre l'influence de l'épaisseur d'YBCO (déposé par PLD, MOCVD et TFA-MOD) sur la densité de courant critique : au-delà d'une épaisseur critique de 2  $\mu m$  il ne semble pas possible d'obtenir de  $J_c$  supérieure à 1 MA.cm<sup>-2</sup>.

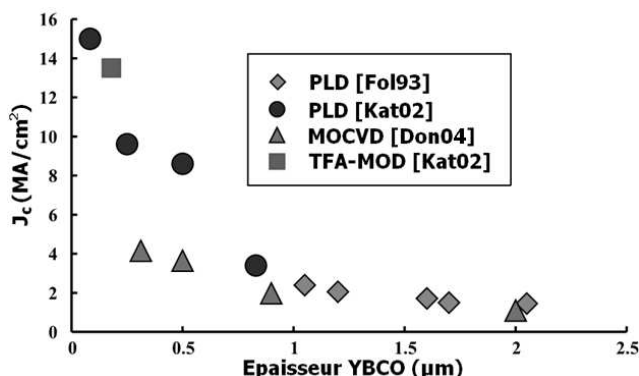


Figure 1.19 Evolution de la densité de courant critique  $J_c$  en fonction de l'épaisseur du film supraconducteur dans les films d'YBCO réalisés par PLD, TFA [Kat02] [Fol93] and MOCVD [Don04]

Certaines équipes de recherche réalisent des hétérostructures supraconductrices YBCO/SmBCO/YBCO pour tenter de palier à ce défaut d'YBCO [Chu03]. Le but étant d'améliorer l'état de surface d'YBCO par la croissance d'une couche supraconductrice intermédiaire de SmBCO et permettre la croissance d'une nouvelle couche texturée d'YBCO.

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 1.20) [Dri04], 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.

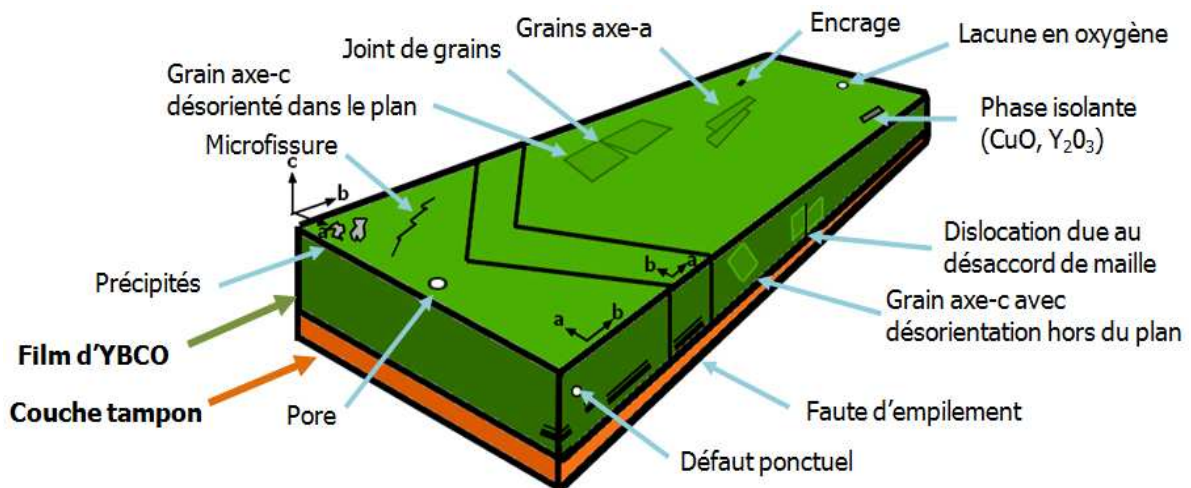


Figure 1.20 Récapitulatif des défauts intrinsèques possibles pendant la croissance d'YBCO

#### f. Le shunt

Les conducteurs déposés sont recouverts d'un shunt métallique qui constitue à la fois une protection mécanique (contre les rayures), chimique (polluants extérieurs : essentiellement l'eau) et électrique pour la couche supraconductrice. En cas de transition de l'état supraconducteur vers l'état normal (résistif) le shunt doit absorber et dissiper toute l'énergie transmise dans le supraconducteur. Il a également pour rôle de masquer des défauts présents dans la couche supraconductrice en les « court-circuitant ». Le shunt a une épaisseur moyenne de 200 nm et possède une faible résistivité pour faciliter l'injection du courant dans la couche supraconductrice. De manière générale, il est composé de métaux nobles comme l'or ou l'argent.

## g. Les différentes méthodes de dépôt utilisées

Différentes méthodes de synthèse de couches minces ont été optimisées pour s'adapter à la fabrication de rubans composites supraconducteurs sur de grandes longueurs avec des qualités cristallines et supraconductrices de plus en plus performantes. Les appareillages de dépôts se sont équipés de systèmes de synthèse en défilement avec des mécanismes de bobinage pour augmenter la surface et la longueur des dépôts.

Les techniques de dépôt opérant à basse pression comme l'ablation laser (PLD : *Pulse Laser Deposition*) et l'évaporation thermique (TE : *Thermal Evaporation*) se sont retrouvées en compétition avec les techniques de dépôt chimique comme la MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) et la MOD (*Metal Organic Decomposition*), Tableau 1.7. Toutes ces techniques ont prouvé qu'elles sont susceptibles de produire des échantillons supraconducteurs de Re-BCO (Re = Y, Sm, Dy) avec de fortes densités de courant critique [Tix95]. Cependant les techniques de dépôt chimique se sont révélées aptes à être extrapolées sur de grandes longueurs avec des vitesses de croissance élevées (jusqu'à 100 fois supérieures aux techniques de dépôts physiques).

Technique de dépôt	Avantages	Inconvénients	Vitesse de croissance ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}^2/\text{h}$ )	$I_c$ (A/cm) sur échantillons courts	$I_c$ (A/cm) sur grande longueur
<b>METHODES DE DEPOT PHYSIQUES</b>					
<b>Ablation Laser</b>	- Vitesse de dépôt - Courant critique	- Coût de l'équipement	25 – 60	> 700 A/cm (BNL)	213 A/cm sur 245 m (ISTEC)
<b>Evaporation Thermique</b>	- Courant critique élevé	- Coût de l'équipement - Vide secondaire - Production à grande échelle difficile	400	422 A/cm (Theva)	120 A/cm sur 37 m (Theva)
<b>METHODES DE DEPOT CHIMIQUES</b>					
<b>MOCVD</b>	- Faible coût de l'équipement - Vitesse de dépôt - Surface de dépôt - Vide primaire	- Stabilité des précurseurs - Température de dépôt élevée - Perte de matière - fort taux de pompage	15000	721 A/cm (SuperPower)	173 A/cm sur 595 m (SuperPower)
<b>MOD</b>	- Faible coût de l'équipement - Surface de dépôt - Pression atmosphérique	- stabilité des précurseurs - Température de cristallisation élevée - Films très minces	> 15000	693 A/cm (ISTEC)	200 A/cm sur 200 m (ISTEC)

Tableau 1.7 *Etat de l'art des principales méthodes de dépôt utilisées pour la synthèse d'YBCO dans la réalisation de conducteurs déposés : avantages et inconvénients*

L'avantage essentiel des méthodes de dépôt chimique est le suivant : le coût final de production des conducteurs est considérablement réduit car elles ne nécessitent pas de vide poussé, et les coûts d'équipement, de production et de maintenance sont faibles en comparaison avec les méthodes physiques.

1. 3. 4. 3 Etat de l'art des différentes architectures de conducteurs

Depuis 15 ans de gros efforts de recherches et de développements ont permis de faire émerger de nombreuses techniques pour la réalisation de câbles supraconducteurs HTS. Quelques-unes comme les méthodes de dépôts chimiques MOD et MOCVD, ainsi que les techniques de dépôt par ablation laser, permettent désormais d'obtenir des longueurs « industrielles » de rubans (Tableau 1.8). Il est intéressant de constater que le record du monde du plus long ruban supraconducteur HTS de seconde génération (près de 600 m pour un courant critique dépassant les 170 A/cm) a été obtenu par voie chimique MOCVD par l'industrie SuperPower-inc. Cette entreprise utilise une architecture complexe de couches tampon déposées par PVD, qui lui permet d'obtenir un support idéal pour la couche supraconductrice d'YBCO (Figure 1.21).

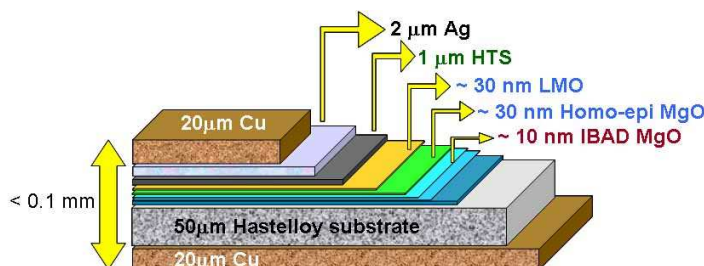


Figure 1.21 Architecture d'un conducteur de SuperPower-inc

Société	Pays	Architecture du conducteur	Sur échantillons courts		Sur grandes longueurs		
			Ic (A/cm)	Jc (MA.cm <sup>-2</sup> )	Ic (A/cm)	Longueur (m)	Ic*L (A/m)
Fujikura	Japon	GdBCO <sub>PLD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD/GZO <sub>IBAD</sub>	540	2,2	305	368	112 166
Chubu	Japon	YBCO <sub>MOCVD</sub> sur GZO <sub>IBAD</sub>	294	1,6	93	203	18 879
SRL-ISTEC	Japon	YBCO <sub>MOCVD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD /GZO <sub>IBAD</sub>	480	1,2	213	245	52 185
		GdBCO <sub>PLD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD /GZO <sub>IBAD</sub>		1,5	215	220	47 300
		YBCO <sub>MOD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD /GZO <sub>IBAD</sub>	735	2,4	250	56	14 000
Sumitomo	Japon	HoBCO <sub>PLD</sub> /NiW <sub>RABITS</sub>	316	1,8	205	200	41 000
SuperPower-inc	USA	YBCO <sub>MOCVD</sub> /LMO <sub>PLD</sub> /MgO <sub>PLD</sub> /MgO <sub>IBAD</sub>	721	2,2	173	595	102 935
					362	103	37 284
AMSC	USA	YBCO <sub>MOD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD/YSZ <sub>PLD</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PLD/NiW <sub>RABITS</sub>	560	4	400	94	32 900
EHTS	Allemagne	YBCO <sub>PLD</sub> /CeO <sub>2</sub> PLD/YSZ <sub>IBAD</sub>	574	3,6	253	100	25 300
Theva	Allemagne	DyBCO <sub>evap</sub> /MgO <sub>evap</sub> /MgO <sub>ISD</sub>	422		120	37	4 440

Tableau 1.8 Etat de l'art des architectures de conducteurs déposés en 2007 – EUCAS 2007

## 1. 4 Vers des rubans supraconducteurs HTS à faibles coûts

Actuellement, un des principaux freins à la production, et donc à l'utilisation de câbles supraconducteurs HTS de seconde génération, est leur coût de fabrication. L'utilisation de techniques physiques onéreuses comme l'IBAD et la PLD, et le recours à des architectures complexes de couches tampon en sont les principales causes. Ce problème pousse certains groupes à trouver des architectures alternatives offrant des performances convenables ( $J_c \sim 10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ ,  $I_c > 100 \text{ A/cm}$ ). Le recours à une architecture des couches minces déposées par voie chimique, combinée à l'utilisation de substrats RABiTS semble être l'approche idéale. L'IFW à Dresden développe des architectures de couches tampon « tout-chimique » mais ont pour l'instant recours à l'ablation laser pour déposer la couche d'YBCO [Eng05]. L'ICMAB à Barcelone, le LMGP et le CRETA/IN soutenu par la Région Rhône-Alpes, se sont focalisés sur l'élaboration de la couche supraconductrice par voie chimique, respectivement par MOD [Obr06] et MOCVD [Don04]. La société SuperPower qui remporte la palme du meilleur ratio longueur-courant a choisi la MOCVD pour déposer la couche supraconductrice, mais utilise une architecture complexe de couches tampon déposées par ablation laser. Aucun groupe n'a jusqu'ici réalisé d'architecture performante n'utilisant aucune technique de dépôt physique.

### 1. 4. 1 Synthèse par MOCVD

Le dépôt chimique en phase vapeur à partir d'un précurseur organométallique MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapour Deposition*) est une variante de la technique CVD (*Chemical Vapour Deposition*). Le dépôt chimique en phase vapeur consiste de façon générale en la dissociation et/ou la réaction de réactifs gazeux, appelés précurseurs, sur un substrat chauffé à une température comprise entre 600 et 850°C (pour nos oxydes), et suivi par la formation d'un produit solide stable. Les dépôts sont effectués dans un dispositif constitué de trois éléments essentiels: un système d'apport du précurseur sous forme gazeuse, un réacteur et un système d'évacuation des gaz. Cette technique a le principal avantage de permettre la maîtrise de la composition, la structure, l'orientation cristallographique et de la morphologie des dépôts en contrôlant les paramètres d'élaboration.

#### a. Formation d'un film mince par MOCVD

Le dépôt d'un film mince par CVD est un procédé hors équilibre. Il constitue un système chimique complexe dans lequel interviennent des réactions en phases gazeuses à la surface d'un substrat. Les principales étapes de la formation d'un film, illustré Figure 1.22, sont les suivantes :

1. Vaporisation du précurseur liquide
2. Transport des espèces gazeuses dans le réacteur
3. Réaction en phase gazeuse des réactifs et formation d'espèces intermédiaires
4. Adsorption des réactifs gazeux à la surface du substrat chauffé, et réaction hétérogène à l'interface gaz-solide, qui produit les espèces déposées et les produits de réaction



5. Diffusion des atomes/monomères sur la surface du substrat pour former des nuclei et entraîner la croissance du film
6. Elimination des produits de réaction de la couche limite par diffusion
7. Transport du précurseur n'ayant pas réagi et des produits de réaction en dehors du réacteur

Le procédé et les paramètres de dépôt influent sur le mode de nucléation, la croissance cristalline, et donc sur la microstructure des films et les propriétés qui en découlent.

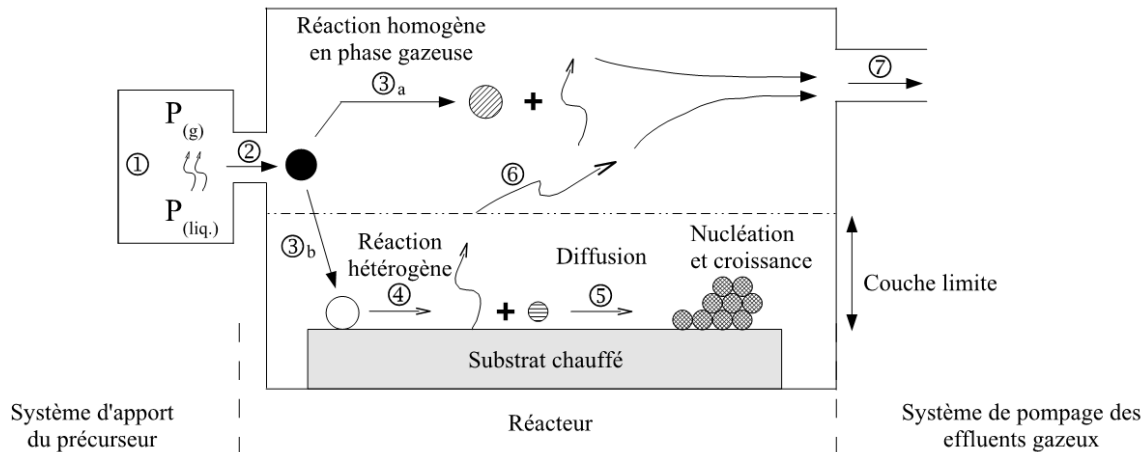


Figure 1.22 Schéma des différentes étapes intervenant lors du dépôt d'un film par CVD [Cho03]

#### b. L'injection : point clef de la MOCVD

La MOCVD à injection, mise au point au LMGP, permet de vaporiser des précurseurs liquides dans le but de déposer des oxydes complexes par CVD. Cette technique a été brevetée par J.P Sénateur en 1993 [Sen93]. Ce procédé [Sen97] repose sur la gestion électronique de plusieurs injecteurs (classiquement des injecteurs *Bosch EV6* (Figure 1.23), utilisée dans l'industrie automobile) connectés à un four tubulaire (appelé évaporateur) chauffé entre 150°C et 300°C suivant la nature des précurseurs et des solvants. Ces injecteurs permettent de pulvériser séquentiellement dans l'évaporateur des microlitres d'une solution liquide de précurseurs. Une fois dans l'évaporateur, les gouttes sont instantanément évaporées et les vapeurs sont transmises jusqu'à la zone de dépôt par un flux de gaz ( $Ar + O_2$ ), où la décomposition thermique des espèces conduit à la croissance des films. Les dépôts sont réalisés à pression réduite (5 Torr) pour favoriser cette évaporation instantanée.



Figure 1.23 Représentation d'un injecteur Bosch EV6

La composition des oxydes est ajustée en modifiant la concentration respective des différents précurseurs en solution. La quantité de matière déposée est ajustée en modifiant la fréquence ( $f_0$ ) et le temps d'ouverture ( $t_0$ ) de l'injecteur.

La synthèse des couches tampon et du film supraconducteur a été réalisée dans deux réacteurs MOCVD basés sur l'utilisation combinée d'injecteurs-évaporateurs. Les deux réacteurs fonctionnent sur le même principe, mais avec des régimes de gaz, température et stœchiométrie de précurseurs différents. Chaque géométrie de réacteur (dimensions de l'évaporateur, distance entre le four et précurseurs vaporisés) implique des conditions de croissance très différentes : les différents précurseurs ne se décomposent pas de la même manière il faut ajuster les différents paramètres pour obtenir le bon matériau avec les propriétés désirées (Figure 1.24). Seul le réacteur du LMGP permet de réaliser des dépôts en continu grâce à un système de défilement.

Les conditions d'élaboration des différentes couches sont détaillées dans les sections 2.6 et 3.2.

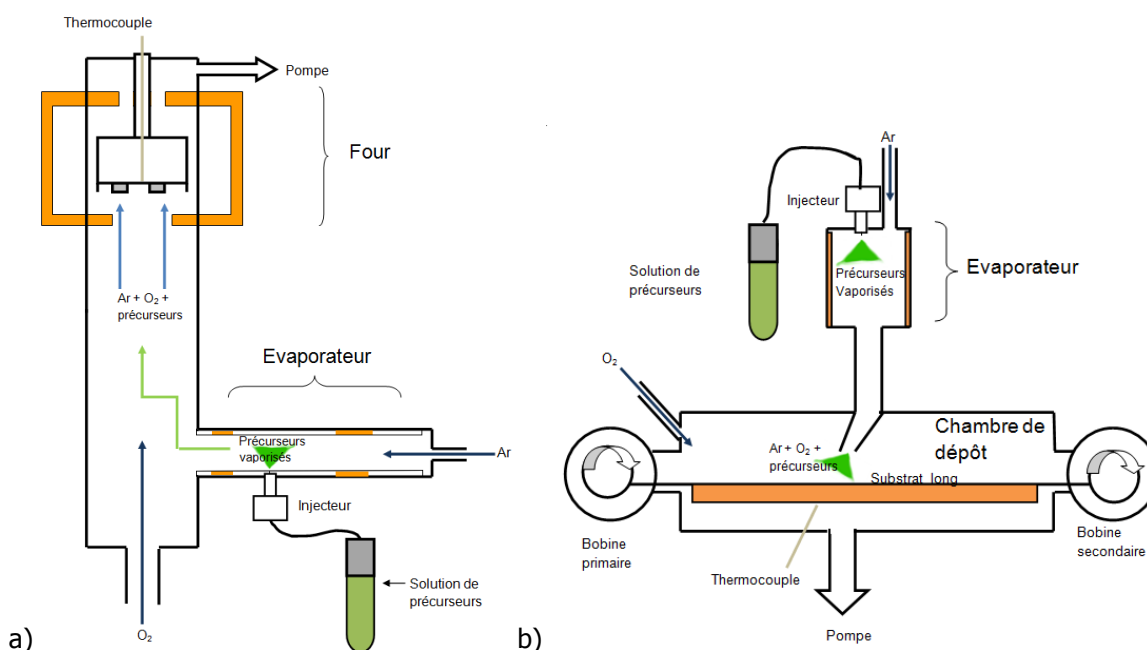


Figure 1.24 Schéma de principe du réacteur statique de l'Université de chimie organique et inorganique de Vilnius (a) et du réacteur en défilement du Laboratoire de Matériaux et du Génie Physique (b)

### c. Les précurseurs

La technique MOCVD diffère de la CVD classique par l'utilisation de précurseurs métalorganiques, constitués d'atomes métalliques liés à des radicaux organiques, tels que les alkoxydes métalliques  $(M(O-R)_x)$ , les  $\beta$ -dicétonates  $M(\beta\text{-dic})_x$  (où  $\beta\text{-dic} = RCOCHCOR'$ ) et les carboxylates métalliques  $(M(O_2C-R)_x)$ . Ces précurseurs ont des températures de décomposition inférieures aux halogénures et hydrures utilisés en CVD classique, ce qui permet d'abaisser considérablement les températures de croissance. Les précurseurs utilisés en MOCVD doivent être solubles dans les principaux solvants organiques, facilement manipulables, non toxiques, avoir une grande volatilité pour atteindre des vitesses de dépôt de quelques  $\mu\text{m/h}$  à relativement basse température, et être non réactifs en cas de

mélange (Y + Ba + Cu dans notre cas). Actuellement la plupart des précurseurs utilisés pour la synthèse de film supraconducteur par MOCVD sont des  $\beta$ -dicétonates (dans notre cas : M(thd), thd = 2,2,6,6-tetraméthyl-3,5-heptanedionate) de part leur grande volatilité. Les différents précurseurs utilisés au cours de cette étude sont répertoriés dans le Tableau 1.9.

Matériaux	Précurseurs
<b>YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	Ba(thd) <sub>2</sub> , Cu(thd) <sub>2</sub> , Y(thd) <sub>3</sub>
<b>SmBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub></b>	Sm(thd) <sub>3</sub> , Cu(thd) <sub>2</sub> , Y(thd) <sub>3</sub>
<b>CeO<sub>2</sub></b>	Ce(thd) <sub>2</sub>
<b>La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	La(thd) <sub>3</sub> , Zr(thd) <sub>4</sub>
<b>YSZ</b>	Y(thd) <sub>3</sub> , Zr(thd) <sub>4</sub>

Tableau 1.9 Récapitulatifs des précurseurs utilisés pour la synthèse des différents matériaux

#### d. Qualités et limitations de la MOCVD

La MOCVD est une technique adaptée à la croissance de couches d'YBCO hautement texturées car elle utilise un mode de croissance étagé qui garantit une croissance épitaxiée [Don01]. De plus grâce à l'utilisation de l'injection, cette technique permet un contrôle total des paramètres d'élaboration (stœchiométrie, vitesse de croissance, température...) et donc de la structure, l'orientation cristallographique et la morphologie des dépôts.

Malheureusement, cette technique ne peut être utilisée telle-quelle sur des substrats de Ni obtenus par laminage. En effet, les conditions de dépôt des différents oxydes (couches tampon et couche supraconductrice) par MOCVD nécessitent une atmosphère oxydante, ce qui provoque l'oxydation des substrats métalliques. Ceci entraîne la destruction de la structure cristalline à l'interface (croissance non texturée de NiO ou NiWO<sub>4</sub>) et empêche toute croissance texturée de couches tampon. Il est donc nécessaire de déposer au préalable une ou plusieurs couches tampon capables de bloquer la diffusion d'O<sub>2</sub> par une autre méthode de synthèse afin de protéger le substrat.

### 1. 4. 2 Synthèse par MOD

#### a. Principe de la MOD, dépôt par trempage

Comme la MOCVD, la MOD (décomposition de composés métal-organiques) est réalisée à partir d'une solution métal-organique. La MOD consiste en la décomposition et/ou la réaction de précurseurs liquides, sur un substrat chauffé à une température élevée (700 et 1100°C), suivie par la formation d'un oxyde stable. Il existe deux techniques de dépôt pour la MOD (Figure 1.25) : le *spin-coating* (dépôt par centrifugation) et le *dip-coating* (dépôt par trempage). Ces deux techniques sont équivalentes en termes de chimie, cependant la méthode de *dip-coating* a été retenue pour notre étude car elle permet de réaliser des dépôts sur de plus grandes surface et d'être extrapolée sur un système en défilement (Figure 1.26).

Cette technique a le principal avantage de se faire à pression atmosphérique et d'utiliser directement les atomes d'oxygène des composés métal-organiques pour la formation de l'oxyde.

Comme pour la MOCVD, la maîtrise des paramètres d'élaboration influe sur la structure, l'orientation cristallographique et la morphologie des dépôts. La pureté des précurseurs et les propriétés de la solution (mouillabilité, rhéologie, stabilité, stœchiométrie, ...) sont des facteurs primordiaux pour obtenir la microstructure optimale des films. La MOD est utilisée dans l'élaboration de nombreux oxydes, majoritairement pour des applications en électronique. Nous pouvons citer par exemple les oxydes ferroélectriques et diélectriques de types pérovskites comme BaSrTiO<sub>3</sub> (BST), PbZrTiO<sub>3</sub> (PZT) [Mal05], mais aussi des matériaux magnétiques comme LaMnO<sub>3</sub> [Wan07], et même des composés supraconducteurs comme YBCO [Ara01] [Obr06] qui ont déjà été préparés par MOD.

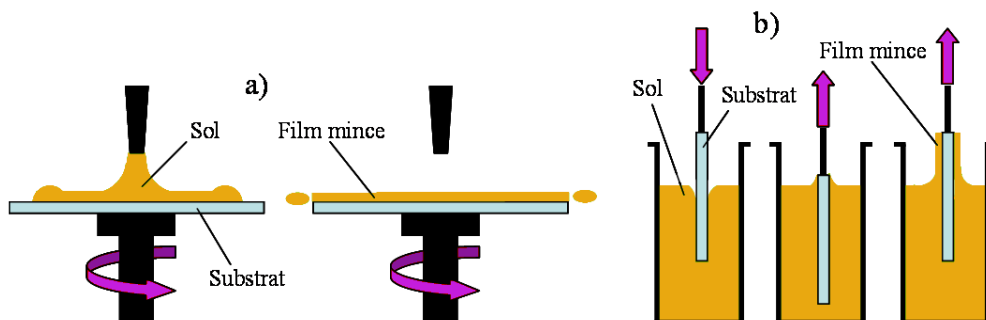


Figure 1.25 Schéma des deux dispositifs de dépôt MOD : *spin-coating* (a) et *dip-coating* (b), le processus est suivi d'un recuit à haute température qui permet la cristallisation du matériau

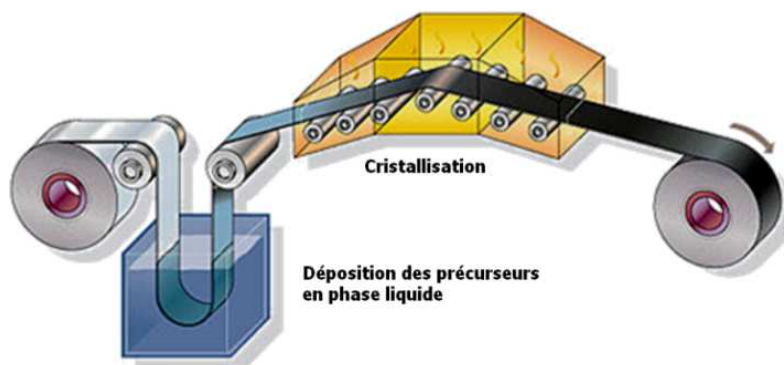


Figure 1.26 Extrapolation du dispositif de *dip-coating* en continu

La technique de *dip-coating* est réalisée généralement en quatre étapes (Figure 1.27):

1. Le substrat, préalablement nettoyé aux ultrasons, est plongé dans la solution contenant les précurseurs dissous dans un solvant approprié.
2. Le substrat est retiré de la solution à vitesse constante. C'est la tension superficielle entre la solution et le support qui permet de « mouiller » correctement le substrat. Si la solution est trop fluide le liquide ne pourra pas recouvrir la surface de l'échantillon. L'épaisseur ( $e$ ) de la couche tampon dépend de la vitesse de remontée ( $v$ ) de l'échantillon et de la viscosité dynamique ( $\eta$ ) de la solution de précurseur selon la loi  $e = \left( \frac{0.94(\eta \cdot v)^2}{\gamma^6(\rho \cdot g)^2} \right)^{\frac{1}{3}}$ , avec ( $\gamma$ ) la tension de surface liquide-vapeur et ( $\rho$ ) la masse volumique de la solution.

3. Le dépôt est ensuite « séché » en évaporant une partie du solvant afin de le solidifier en résine.
4. L'échantillon est recuit ex-situ à haute température pour cristalliser le matériau déposé.

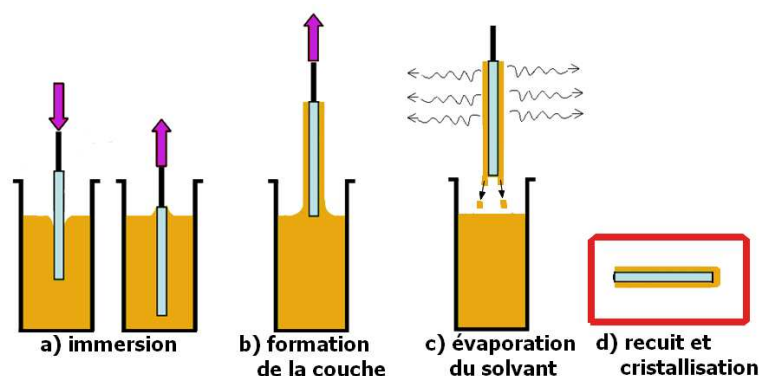


Figure 1.27 Les différentes étapes du dip-coating, de l'immersion dans la solution jusqu'à la cristallisation du film

Les conditions d'élaboration des couches tampon sont détaillées dans la section 2.2.

#### b. Les précurseurs :

Parmi les différentes familles de précurseurs adaptées pour la MOD (carboxylates, alkoxydes, b-dicétonates, ...), les carboxylates présentent de nombreux avantages : ils sont peu sensibles à l'humidité et au vieillissement, ce qui les rend faciles à manipuler par rapport aux alkoxydes. Plusieurs méthodes ont déjà été utilisées pour synthétiser des carboxylates : à partir d'acide carboxylique dans le cas des manganites  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x \text{MnO}_3$  [Has97], ou encore à partir d'alkoxydes dans le cas des composés à base de Zr comme  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  [Sat04].

#### c. Mécanismes de croissance des couches déposées par MOD.

La croissance cristalline des films déposés par dip-coating est séquencée en deux étapes : la pyrolyse des précurseurs et la cristallisation de la couche mince. Lors de la pyrolyse les radicaux carbonés des précurseurs sont éliminés ; ceci permet au film de passer du stade de polymère amorphe à celui d'oxyde amorphe ( $\sim 300^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ). Ensuite, cet oxyde va cristalliser à plus haute température ( $\sim 500^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$ ) ; lors de cette étape des phénomènes de frittage se produisent : croissance granulaire des cristallites, mouvement de joints de grains, formation/élimination de pores. Les deux étapes se produisent généralement à des températures distinctes, mais peuvent se chevaucher. Dans ce cas, la nature des précurseurs influence directement sur la densité et la qualité cristalline de l'oxyde final [Sch97].

La cristallisation de l'oxyde amorphe obtenu après la pyrolyse fait intervenir un procédé de nucléation-croissance. Le formalisme utilisé pour la description théorique de la nucléation et de la croissance cristalline des verres classiques est également utilisé dans le cas des couches minces obtenues par CSD (*Chemical Solution Deposition*). La microstructure des films découle du type de nucléation qui initie la croissance : lorsque la nucléation prend place à l'interface avec le substrat, le film a une structure colonnaire et est texturé, tandis que lorsque la nucléation prend place au sein de

la couche, le film est classiquement polycristallin [Roy69]. Le diagramme suivant, Figure 1.28, représente la différence d'énergie libre entre le film amorphe et le film cristallisé. La force motrice ( $\Delta G_v$ ) joue un rôle important car elle conditionne la nucléation du film à différents endroits (interface avec le substrat, surface, dans la masse), et donc la microstructure de l'oxyde final.

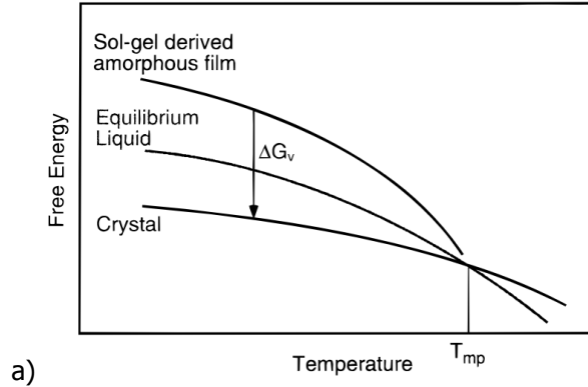


Figure 1.28 (a) Diagramme de l'énergie libre d'un film amorphe, du liquide idéal en surfusion et de la phase cristalline d'une couche réalisée par MOD ;  $\Delta G_v$  est la force motrice de cristallisation [Roy69]

La théorie sur la nucléation et la croissance cristalline décrit deux types de nucléations : la nucléation homogène (1) (dans le volume, sans surface étrangère) et la nucléation hétérogène (2) (nucléation à l'interface du substrat).

$$\Delta G^*_{\text{homo}} = 16\pi\gamma^3/3(\Delta G_v)^2 \quad (1)$$

$$\Delta G^*_{\text{hetero}} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta) \quad (2)$$

$$f(\theta) = (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)/4 \quad (3)$$

Avec  $\gamma$  est l'énergie d'interface,  $\Delta G_v$  la force motrice, et  $f(\theta)$  une fonction liée à l'angle de contact avec l'interface pour une nucléation hémisphérique.

Lorsque la barrière énergétique  $\Delta G_v$  est importante, la nucléation hétérogène et la nucléation homogène sont peu différentes ( $\Delta G^*_{\text{homo}} \approx \Delta G^*_{\text{hétéro}}$ ). Lorsque la barrière énergétique  $\Delta G_v$  est faible (par exemple pour des températures élevées), la nucléation hétérogène (de plus faible énergie,  $f(\theta) < 1$ ) devient dominante. Ensuite il faut associer une croissance épitaxiée à une nucléation hétérogène pour avoir un film texturé.

#### d. Avantages et inconvénients du *dip-coating* MOD

Concernant la croissance de couches minces, les avantages du *dip-coating* face aux autres techniques sont multiples. Le principal avantage étant de loin la simplicité de mise en œuvre et le faible coût des installations (moteur linéaire, système de chauffage par lampe infra rouge et four de recuit) vis-à-vis de la qualité des dépôts obtenus. Les autres qualités sont :

- La vitesse de dépôt élevée par comparaison à d'autres procédés de dépôt
- Le contrôle de la stœchiométrie et la grande pureté des films produits
- L'homogénéité de composition, l'obtention de composés cristallisés complexes
- L'obtention de couches minces de grandes surfaces avec un bon contrôle de l'épaisseur.

De plus, il n'est pas nécessaire d'utiliser une atmosphère oxydante pour la croissance des films par MOD. La décomposition des précurseurs métal-organique aboutit à la formation de composés oxydés stables ( $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  dans le cas particulier des précurseurs de La et Zr pour la synthèse de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) qui réagissent pour former l'oxyde final. La cristallisation des films trempés peut donc se faire dans une atmosphère réductrice (type  $\text{Ar}+\text{H}_2$ ) ce qui permet d'éviter l'oxydation du substrat, contrairement à la MOCVD.

La technique MOD possède cependant des limitations. La croissance cristalline des couches se produit dans la masse et fait intervenir une compétition entre divers mode de nucléation/croissance (homogène et hétérogène) : il faut éviter la nucléation homogène afin d'obtenir un film cristallin texturé par croissance épitaxiée. Il existe aussi des contraintes liées aux phénomènes de frittages lors de la cristallisation du film : retraits, porosité, dilatation, .... De plus l'obtention de couches épaisses requiert un traitement thermique adapté afin de permettre l'évacuation des résidus de pyrolyse sans provoquer de fortes contraintes qui aboutissent à la formation de fissures.

e. Utilisation de la MOD pour pallier aux défauts de la MOCVD

Les conditions de dépôt par MOCVD sur des substrats métalliques à base de Ni provoquent leur oxydation et dégradent leur qualité cristalline. Il est donc quasi impossible de déposer des couches minces d'oxydes texturés sur des substrats de nickel par cette méthode. L'utilisation d'une première couche tampon (par exemple  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) déposée par MOD est une solution pour pallier à ce problème : l'étape de cristallisation à haute température de l'oxyde se fait dans une atmosphère réductrice d'Ar + 5% $\text{H}_2$  ce qui évite l'oxydation du substrat métallique. Il suffit donc de déposer une couche tampon suffisamment perméable à l' $\text{O}_2$  par cette technique pour pouvoir ensuite synthétiser les autres couches tampon et le film supraconducteur d'YBCO par MOCVD. La combinaison de ces deux méthodes de dépôt chimiques MOD et MOCVD n'est pas triviale car les mécanismes de croissance sont très différents.

## 1. 5 Cadre de l'étude : le projet SESUC

La région Rhône-Alpes concentre un grand nombre d'acteurs reconnus (physiciens, chimistes, électrotechniciens) autour des supraconducteurs et de leurs applications, en collaboration avec les industriels du domaine. Des projets fédérateurs, notamment régionaux, ont permis de développer des compétences sur l'élaboration des conducteurs déposés et leur mise en œuvre dans des systèmes électriques.

### 1. 5. 1 Présentation générale du projet

Le projet SESUC représente le principal soutien de ce travail de recherche. Ce projet, dont l'acronyme signifie « Système Electrique SUpraconducteur à courant Continu », porte sur l'étude et l'utilisation de supraconducteurs dans des systèmes électriques DC innovants : ces matériaux sont particulièrement bien adaptés aux courants continus (pertes nulles en régime DC). L'objectif majeur de ce projet est de concevoir et de mettre en œuvre des limiteurs de courants de défauts supraconducteurs en adoptant une approche pluridisciplinaire. L'étude et la qualification des limiteurs

(modélisation, étude électrique) est étudiée par Tung Nguyen et Pascal Tixador, et l'étude de conducteurs déposés originaux à faibles coûts pour la limitation est l'objet de cette thèse.

### 1. 5. 2 Conducteurs déposés à faible coût pour la limitation

Actuellement les conducteurs déposés réalisés au Japon, au Etats-Unis et en Europe sont économiquement peu compétitifs (utilisation de méthode de dépôt physique IBAD et PLD). L'enjeu de ce travail de recherche est de trouver une ou plusieurs architectures alternatives à faible coût offrant des caractéristiques respectables. Grâce à une architecture simple, économique et performante basée sur des méthodes de dépôt chimiques MOD ou MOCVD déposés sur un substrat métallique de type RABITS, nous devons démontrer qu'il est possible de développer des rubans HTS appropriés à des marchés de niche comme la limitation de courant.

### 1. 5. 3 Elaboration d'une maquette de limiteur de courant compétitif

Dans le cadre du projet SECUC, une maquette de limiteur de courant devra aussi être réalisée à partir de rubans supraconducteurs produits lors de ce travail de recherche. Ces rubans doivent être réalisés sur la base d'une architecture à faible coût et doivent être conformes à un cahier des charges spécifique à la conception de limiteur de courant.

## 1. 6 L'architecture choisie

### 1. 6. 1 Cahier des charges du ruban supraconducteur

Dans l'idéal, les nouvelles architectures de ruban doivent permettre de produire des câbles supraconducteurs sur de grandes longueurs avec de bonnes propriétés électriques, le tout à moindre frais. Le marché visé est celui de l'énergie (transport et limitation de courant [Coi07]). Le ruban « idéal » doit respecter le cahier des charges suivant :

#### Elaboration :

- Méthode de dépôt peu onéreuse et extrapolable sur de grandes longueurs : MOD ou MOCVD
- Texturation mécanique du substrat : RABITS
- Nombre de couches tampon minimale : réduit le nombre d'étapes de la fabrication

#### Caractéristiques physiques du ruban :

- Densité de courant critique  $J_c > 10^6 \text{ A.cm}^{-2}$ , pour un courant critique  $I_c$  de l'ordre de  $100 \text{ A.cm}^{-1}$
- Résistance mécanique suffisante : allongement toléré de l'ordre de 30 ‰ pour faciliter la mise en forme
- Le shunt doit pouvoir dissiper des courants de l'ordre de  $5 \cdot J_c$  (la résistance de contact entre le shunt et la couche supraconductrice doit être très faible)

L'architecture, initialement retenue pour cette étude, est la suivante (Figure 1.29) :  $\text{NiW}_{\text{RABIT}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_2\text{MOCVD}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ . Le  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}$  a été choisi pour la qualité de sa texture et ses



propriétés mécaniques, le  $\text{LZO}_{\text{MOD}}$  pour ces qualités de barrière à la diffusion d' $\text{O}_2$  et de Ni, le  $\text{CeO}_2$  pour son faible désaccord de maille et sa stabilité chimique avec la couche supraconductrice, et l'YBCO pour ses qualités supraconductrices.

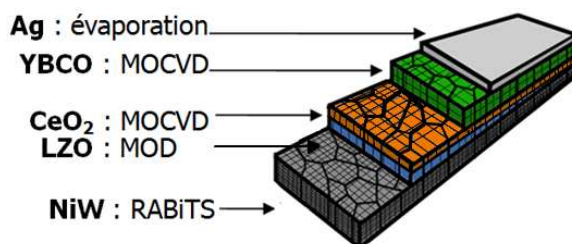


Figure 1.29 Architecture choisie pour cette étude

Outre la réalisation des rubans, il est important de comprendre les phénomènes physiques qui gèrent la compatibilité entre les différentes couches, mais aussi ceux qui génèrent des problèmes de croissance et influencent les caractéristiques supraconductrices.

### 1. 6. 2 Le substrat métallique biaxialement texturé

La technologie RABiTS permet d'obtenir des substrats fortement texturés sur de grandes longueurs pour un coût modeste, c'est pourquoi cette solution a été retenue pour l'élaboration des substrats de nos conducteurs déposés. Le matériau choisi est le  $\text{Ni}_{95}\text{W}_5$  car il possède une bonne résistance mécanique (170 MPa) et parce qu'il est déjà produit industriellement par la société Evico en Allemagne. En parallèle, d'autres matériaux comme le constantan ( $\text{Ni}_{55}\text{Cu}_{45}\text{Mn}$ ), le NiCu [Gir06] et le NiFe [Sou08] ont été étudiés pour leurs caractéristiques spécifiques (respectivement magnétiques et économiques).

### 1. 6. 3 Les couches tampon

Les couches tampon sélectionnées pour nos architectures de conducteurs sont essentiellement  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) et  $\text{CeO}_2$ . De part leurs caractéristiques spécifiques, ces deux couches tampon entrent dans de nombreuses autres architectures de rubans supraconducteurs (Tableau 1.8).

#### 1. 6. 3. 1 La couche tampon de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

##### a. Présentation générale du composé $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Ce composé possède de nombreuses qualités pour la réalisation de conducteurs déposés : son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO ( $|(ε_{\text{YBCO}} - ε_{\text{LZO}}) / ε_{\text{LZO}}| = 1.05 \%$ ), il offre une excellente barrière de diffusion contre le Ni et l' $\text{O}_2$  [SeO03] [Kno06] ce qui permet de protéger efficacement le substrat métallique lors des dépôts suivants par 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 structurale 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.

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  $\text{Ca}_2\text{F}$  – groupe d'espace  $\text{Fm}3\text{m}$ ) ou pyrochlore « ordonné » (de type  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  – groupe d'espace  $\text{Fd}3\text{m}$ ). Seule la phase pyrochlore, qui a le plus haut degré de symétrie, possède les caractéristiques recherchées vis-à-vis de la diffusion d' $\text{O}_2$ .

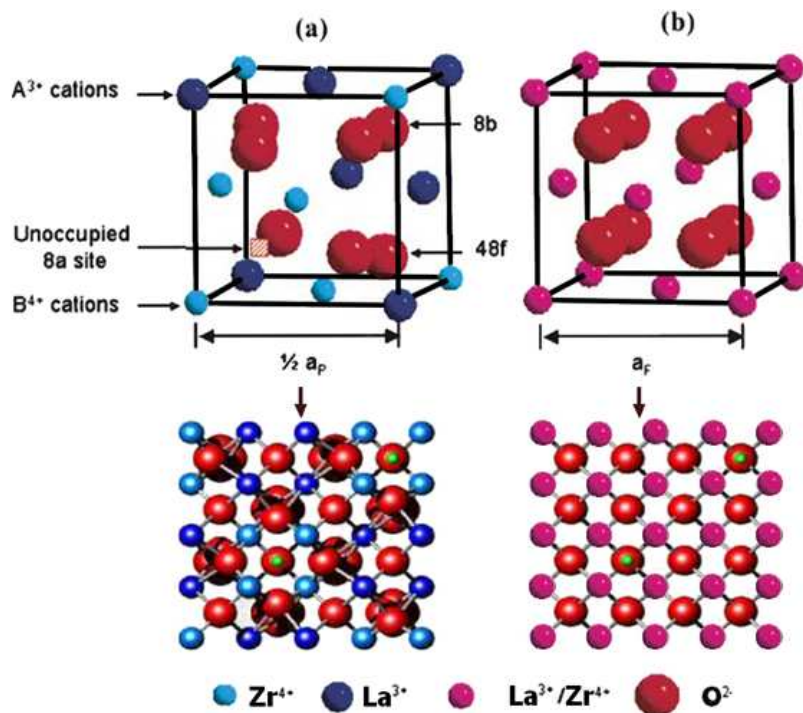


Figure 1.30 Structure de la phase pyrochlore (a) et fluorite (b). (a) Dans la phase pyrochlore le cation  $\text{La}^{3+}$  a une coordinance de 8 et est localisé dans un polyèdre cubique ; le cation  $\text{Zr}^{4+}$  a une coordinance de 6 et est localisé dans un octaèdre déformé. L'oxygène 48 f est coordonné avec 2 cations  $\text{Zr}^{4+}$  et 2 cations  $\text{La}^{3+}$ , tandis que l'oxygène 8b est dans une coordination tétraédrale uniquement avec des ions  $\text{La}^{3+}$ . Un site interstitiel 8a inoccupé est entouré par quatre ions  $\text{Zr}^{4+}$  et les lacunes sont ordonnées. (b) le désordre des cations et anions provoque la transformation de la pyrochlore ordonné vers la phase fluorite. [Lia01]

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 [Sub83]) 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 [Wil99]. Il n'existe actuellement aucune description unique qui explique la structure et les caractéristiques des composés pyrochlores [Lia01].

Les composés pyrochlores sont dérivés de la structure fluorite. Ils ont deux sites distincts pour les cations ( $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$ ) et un anion ( $\text{O}^{2-}$ ) sur huit en moins (Figure 1.30). La structure pyrochlore se désordonne à haute température [Sub83] pour former la fluorite (par exemple vers  $2000^\circ\text{C}$  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 1.31)) [Mic76] [Sub83] [Kur07]. 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) [Lia01]. Ceci expliquerait les résultats obtenus par Kido et al. [Kid91] 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).

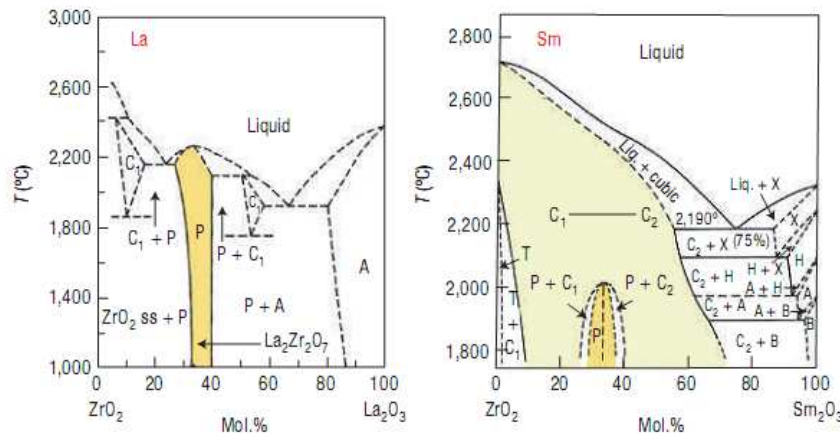


Figure 1.31 Diagrammes de phases T-C des systèmes  $ZrO_2-La_2O_3$  et  $ZrO_2-Sm_2O_3$ . Régions de stabilité pour les structures pyrochlores (P), fluorites (F), et les phases- $\delta$  ( $\delta$ ) [Kur07]

Pour l'instant, les principaux axes de recherche sur les composés pyrochlores portent sur le stockage de déchets radioactifs. Ces composés résistent efficacement aux radiations : sous l'effet des radiations, les composés pyrochlores se désordonnent et deviennent progressivement fluorite, puis se transforment en amorphe avant dégradation.

L'étude des effets de la radiation sur la mobilité des cations (et donc de la transitions ordre/désordre) par Williford et al. [Wil99] a montré que la migration ioniques, et en particulier des ions oxygènes, est moins favorablement énergétiquement dans la phase ordonnée (pyrochlore) que dans la phase fluorite. Cela explique les qualités de la phase pyrochlore du LZO en tant qu'isolant contre la diffusion d' $O^{2-}$  et aussi de  $Ni^{2+}$ . Ce phénomène semble être causé par les lacunes  $O_{8a}$  et la répulsion électrostatique entre cations (Figure 1.30) qui provoque une déformation de la maille. La liaison des cations  $Zr^{4+}$  à travers la lacune en oxygène explique la stabilité de la structure pyrochlore ; et empêche la migration des ions  $O^{2-}$  [Lon69] [Hor81].

### 1. 6. 3. 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 [Bud03] a par ailleurs démontré que la croissance à haute température de  $CeO_2$  sur un substrat multi granulaire comme les  $Ni_{RABITS}$  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  $\text{CeO}_2$  avec de plus faibles 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 [Kno08], et Mawatari et al. [Maw03] ont jusqu'ici obtenu de meilleurs résultats en utilisant une couche supplémentaire de  $\text{CeO}_2$ .

Dans le cadre de cette étude, cette couche tampon est déposée par MOCVD.

#### 1. 6. 4 Le film supraconducteur d'YBCO

Le matériau choisi pour le film supraconducteur est l'YBCO car il possède les meilleures caractéristiques électriques et magnétiques des HTS. L'épaisseur de la couche est limitée à  $1 \mu\text{m}$  pour assurer une densité de courant critique optimum.

Le film d'YBCO est déposé par MOCVD à injection, car cette technique, fleuron du LMGP, est adaptée pour obtenir des couches texturées d'YBCO par voie chimique. En effet, cette méthode est basée sur une croissance par couche qui permet d'obtenir des films minces fortement texturés. Des couches texturées d'YBCO ont déjà été produites avec succès par cette méthode : nous pouvons citer par exemple Donet et al. [Don01], Stadel et al [Sta08] et l'entreprise SuperPower-inc [Sup08].

#### 1. 6. 5 Le shunt

Un shunt en argent est ensuite déposé ex-situ par évaporation thermique sous vide, suivi d'un recuit sous  $\text{O}_2$  à  $500^\circ\text{C}$  afin d'assurer une transmission optimale du courant vers la couche supraconductrice. Ceci permet d'éviter la formation de points chauds au niveau des amenées de courant par effet Joule qui peuvent faire transiter le supraconducteur dans son état normal [Will]. Il est possible de déposer ce shunt par MOCVD [Don04], mais nous avons choisi la technique d'évaporation thermique sous vide pour nous focaliser exclusivement sur la croissance des couches tampon et supraconductrices. Dans une approche à « coûts réduits » pour l'industrie, il faudra envisager la MOCVD pour réaliser le shunt.

### 1. 7 Conclusion

Cette étude se déroule dans un cadre bien défini par le projet SESUC. Le principal objectif est de développer une architecture originale et peu onéreuse pour la limitation de courant. Ce cadre nous a permis de concentrer nos efforts de recherche sur l'élaboration d'une architecture simple et économique, tout en nous souciant de la qualité finale des rubans pour pouvoir concevoir un démonstrateur fonctionnel de limiteur de courant.

Les études détaillées des différentes couches tampon, de la couche supraconductrice, et des essais en conditions réelles d'utilisation font l'objet des prochains chapitres.

## 1. 8 Références

- [Ara01]** T. Araki, Y. Takahashi, K. Yamagiwa, T. Yuasa, Y. Iijima, K. Takeda, S. B. Kim, Y. Yamada, I. Hirabayashi, *IEEE Trans. App. Supercond.* 2001, 11, 2869.
- [Bed86]** J.G.Bednorz, A.Müller, *Possible high  $T_c$  superconductivity in the BaLaCuO system*, Phys. Cond. Matter 64 189, (1986)
- [Ben03]** M.Benmoussa, thèse de l'université Cadi Ayyad (2003).
- [Bru92]** Y.Brunet, J.L.Sabrié, *Machines cryoélectriques, Traité génie électrique* Vol. D3111, (1992).
- [Bud03]** 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.
- [Che97]** M.Chen, T.Baumann, P.Unternährer, W.Paul, "Fabrication and characterisation of superconducting rings for fault current limiter application", *Physica C* 282–287 2639–40, (1997)
- [Cho03]** K. L. Choy, "Chemical vapour deposition of coatings", *Prog. Mater. Sci.*, vol.48, pp. 57-170, 2003
- [Chu03]** K.C. Chung, H.Kim, B.Lee, S.Lim, D.Yuom, « I-V characteristics of grain boundaries in SmBCO thin films", *Physica C* 393 (2003), 221-232
- [Coi07]** Y. Cointe, « *Limiteur supraconducteur de courant continu* », Thèse INPG 2007
- [Dim90]** D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, *Superconducting transport properties in YBCO bicrystals*, *Physical Review B*, Vol. 41, 1990, pp. 4038-4049
- [Don01]** S. Donet, F. Weiss, J.P Sénateur, P. Chaudouet, A. Abrutis, A. Teiserskis, Z. Saltyte, D. Selbmann, J. Eicker, O. Stadel, G. Wahl, C. Jimenez and U. Miller, *J. Phys. IV France AA* (2001), Pr11 319-323
- [Don04]** S. Donet, « *Obtention de supraconducteur texturé sur des substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture pour de grandes longueurs* », thèse INPG 2004
- [Dri04]** J. Driscoll, CCC Workshop à Montabaur (2004)
- [Eng05]** S. Engel, K. Knoth, R. Huhne, L. Schultz and B. Holzapfel, "An all chemical solution deposition approach for the growth of highly textured  $CeO_2$  cap layers on  $La_2Zr_2O_7$  buffered long lengths of biaxially textured Ni-W substrates for YBCO-coated conductors", *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1385–1390
- [Fol93]** S.R. Folyton, P. Tiwiri, R.C. Dye, M.Q. Le, X.D. Wu, *Appli. Phys. Lett.* 63 (13) (1993) 581
- [Gir06]** A. Girard, « *Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique* », Thèse de l'Université de Savoie, 2006
- [Glo02]** B.A. Glowacki, "Texture development in long lengths of NiFe tapes for superconducting coated conductors", *Journal of Material Science* 37 (1) (2002) 157-168
- [Goy96]** A. Goyal, D.P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D. M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, 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 growth of YBCO thick films on biaxially textured metals", *Appl. Phys. Lett.* 69, 12 (1996), 1795-1797, (17 October 1996)
- [Goy96-2]** A. Goyal, J. D. Budai, D. M. Kroeger, D.P. Norton, M E.D. Specht, D.K. Christen, "Structures having enhanced biaxial texture and method of fabricating same", PCT International Patent Classification, Lockheed Martin Energy System

- [Goy02]** A.Goyal, Worksop MRS 2002: "Processing and Applications of superconductors", Gatlinburg
- [Gro94]** R. Gross, B. Mayer, Physica C 180 (1991) 235
- [Has97]** U. Hasenkox, C. Mitze, R. Waser, J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 2709
- [Hil02]** H. Hilgenkamp and J. Mannhart, *grain boundaries in high temperature superconductors*, Rev. Mod. Phys 74, (2002), 485-549
- [Hor81]** Horowitz, J. M. Longo, J. T. Lewandowski, *ibid.*, 16, 489 (1981)
- [Ija04]** A.O. Ijaduola, J.R. Thompson, A. Goyal, C.L.H. Thieme, K. Marken, "Magnetism and ferromagnetic loss in Ni-W textured substrates for coated conductors", Physica C 403 2004 163-171
- [Iji91]** Y. Ijima, N. Tanabee, Y. Keneco, O. Khono, *Biaxially aligned YBCO Thin film tapes*, Physica C, Vol. 185-189, 1991, PP. 1959-1960
- [Iji02]** Y. Ijima, K. Kakimoto, T. Saitoh, T. Kato, T. Hirayama, "Temperature and RE elemental dependence of Zr<sub>2</sub>O-RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxyde film growth by IBAD method", Physica C 378-381 (2002) 960-964
- [Iji06]** Y. Ijima et al. "Development of IBAD/PLD Process for long length Y-123 conductors in Fujikura", Physica C 445-48 52006) 509-514
- [Kat02]** Katsumi Suzuki et al., "Microwave characteristics and Jc distribution of TFA-MOD YBCO", Physica C -372-376, (2002), 623-625
- [Kar91]** G.C.Karady, "Concept of a combined short-circuit limiter and series compensator", IEEE Trans. Pow. Del. 6-3 1031, (1991)
- [Kno06]** K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Detailed investigations on La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition*, Acta Mater, 55(2) (2006), 517-529
- [Kno07]** K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, Acta Mater. 2007, 55, 517 L.
- [Kno08]** K. Knoth, R. Hühne, S.Oswald, L. Molina, O.Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel, Thin Solid Films 516 (2008) 2099-2108
- [Kur07]** 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
- [Lia01]** J. Iian, 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
- [Lau05]** L. Vergnières, « Synthèse de films supraconducteurs par pyrolyse d'aérosol de nitrates : Dépôt d'YBCO sur monocristaux et rubans métalliques », thèse INPG (2005)
- [Lon69]** J. M. Longo, P. M. Raccah, and J. B. Goodenough, Mat. Res. Bull., 4, 191 (1969)
- [Mac98]** J. L. Mac Manus-Driscoll, "Recent developments in conductor processing of high reversibility field superconductor", Annu. Rev. Mater. Sci. 28 (1998), 421-462
- [Mai08]** D. Maier, R. Dommerque, S. Elschner, M. Noe, F. Steinmeyer, M. Stemmler, J. Bock, « First commercial medium voltage current limiters based on BSCCO 2212 bulk components », ASC 2008, 4LB01
- [Mal02]** Malosemoff et al., ICMC, June 2002.
- [Mal05]** B. Malic, M. Kosec, I. Arcon, A. Kodre, J. Eur. Ceram. Soc. 2005, 25, 2241

- [Man01]** J. Mannhart, P. Chaudhari, *High- $T_c$  bicrystal grain boundaries*, Physics Today, Nov. 2001, pp. 48-53
- [Maw03]** Y. Mawatari, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, *Applied Superconductivity*, 13 (2003) 3710 – 3713.
- [Meu01]** E. Menier, *Synthèse par électrophorèse de couches supraconductrices d'YBCO*, thèse INPG (2001).
- [Mic76]** D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues, J. Raman Spectr., 5, 163 (1976)
- [Mol06]** L. Molina, K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel, O. Eibl, Supercond. Sci. Technol 19 (2006) 1200-1208.
- [Nex06]** <http://www.nexans.fr>
- [Obr06]** X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Cool, A. Cavallero, N. Roma, J. Gazquez, J. C. Gonzales, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J. M. Moreto, S. Pinol, D. Isfort, J. Bock, *Supercond. Sci. Technol.* 2006, 19, S13.
- [Ohm01]** K. Ohmatsu, K. Muranaka, S. Hahakura, T. Taneda, K. Fujino, H. Taki, Y. Sato, K. Matsuo, Y. Takahashi, *Development of in-plane aligned YBCO tapes fabricated by inclined substrate deposition*, Physica C, 357-360, 2001, pp. 946-951.
- [Onn11]** H.KOnnes, Further experiments with liquid helium, *Communication from the physical laboratory of the University of Leiden*, (1911).
- [Pal84]** S.Palanichamy, P.Chinnasamy, "Semiconductor fault current limiters", IEEE Proc. 131-3 94 (1984)
- [Pau97]** W.Paul, M.Lakner, J.Rhyner, P.Unternährer, T.Baumann, M.Chen, L.Widenhorn, A.Guérig, "Test of 1.2 MVA high- $T_c$  superconducting fault current limiter", Inst. Phys. Conf. Ser. 158 1173–8, (1997)
- [Pau98]** W.Paul, M.Chen, "Superconducting control for surge currents", IEEE Spectr. 35 49–54, (1998)
- [Par04]** M. P. Paranthaman and T. Izumi, Editors, *High-Performance YBCO-Coated Superconductor Wires*, MRS Bulletin 29, No. 8, August 2004.
- [Pru04]** W. Prusseit, G. Sigl, R. Nemetschek, C. Hoffmann, J. Handke, A. Lümckemann, evaporation route to coated conductor Fabrication Based on ISD, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 15, Issue 2, 2005, pp. 2616
- [Roy69]** Roy, R. J. Am. Ceram. Soc. 1969, 52, 344.
- [Rup03]** M.W. Rupich, U. Schoop, D.T. Verebelyi, C. Thieme, W. Zhang, X. Li, T. Kodenkandath, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, M. Jowett, E. Thompson, J.S. Wang, J. Scudiere, A.P. Malozemoff, Q. Li, S. Annavarapu, S. Cui, L. Fritzemeier, B. Aldrich, C. Craven, F. Niu, R. Schwall, A. Goyal, M. Paranthaman, "YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS process", IEEE Transactions on Applied Superconductivity, ASC2002 13(2) 2003 2458-2461.
- [Sat02]** S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, P.M. Martin and A. Goyal, J. Mater. Res. 17, 2181 (2002).
- [Sat04]** S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H. Y. Zhai, S. Kang, T. Aytug, C. Cantoni, K. J. Leonard, A. E. Payzant, H. M. Christen, A. Goyal, J. Mater. Res. 2004, 19, 2117.
- [Sch94]** R. W. Schwartz, J. A. Voigt, C. D. Buchheit, T. Boyle, J. Ceram. Trans. Ferroic Mater. Design, Prepr. Char. 1994, 43, 145.

- [Sch97]** Robert W. Schwartz, "Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films", Chem. Mater. 1997, 9, 2325-2340
- [Sen97]** J.P. Sénateur, F. Felten, S. Pignard, F. Weiss, A. Abrutis, V. Bigelyte, A. Teiserskis, Z. Saltyte, B. Vengalis, Journal of Alloys and Compounds, 251 (1997), 288
- [Sen99]** J.P. Sénateur, R. Madar, F. Weiss, O. Thomas, A. Abrutis – Brevet Français FR2707671 (1993), brevet européen EP 730671 (1994), brevet américain US 945162 (1999)
- [Se003]** J.W. SeO, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegwart, J.P. Locquet, J.W. SeO, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegwart, J.P. Locquet, *Interface formation and defect structures in epitaxial La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin films on (111) Si*, Appl. Phys. Letter (85) 5211-3 (2003)
- [Sou08]** Soubeyroux Jean-Louis, Chaudouët Patrick, Girard Antoine, Odier Philippe, Ortega Luc, Waeckerle Thierry, "Industrial Fe-Ni alloys for HTS coated conductor tapes", *Journal of Physics: Conference Series*, 97 (2008) 012069
- [Sta08]** O. Stadel, R. Muydinov, H. Keune, J. Schmidt, A. Blednov, G. Dosovitsky, S. Samoylenkov, O. Gorbenko, A. Kaul, G. Kotzyba, R. Nast, W. Goldacker, "MOCVD of Coated Conductors on RABiTS", *Journal of Physics, Conference Series* 97 (2008) 012158
- [Sub83]** M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. S. Rao, Prog. Solid. State. Chem, 15, 55 (1983)
- [Sup08]** AMSC : <http://www.amsc.com/products/htswire/HTSCables.html>
- [Tix95]** P.Tixador, Les Supraconducteurs, *Edition Hermès Paris*, 39, (1995)
- [Ued03]** K.Ueda, K.Yasuda, K.Inoue, A.Kikuchi, K.Iwadate, "R&D of HTS power cable and fault current limiter in Super-ACE project", *Physica C* 392-396 1171-9, (2003)
- [Vla07]** Vladimir Matias, Brady J. Gibbons, and D. Matthew Feldmann, "coated conductors textured by IBAD", *physica C* 460-462 (2007) 312-315
- [Wan07]** Z. J. Wang, H. Usuki, T. Kumagai, H. J. Kokawa, *Sol-Gel Sci. Technol.* 2007, 42, 375
- [Will]** M.N. Wilson, "Superconducting Magnets", Clarendon Press, Oxford, (10-11), 233-278.
- [Wil99]** R. E. Williford, W. J. Weber, and R. Devanathan, *Effects of Disorder on Oxygen Vacancy Migration in Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, *Journal of Electroceramics*, 3:4, 409-424, 1999
- [Wum87]** M.K.Wu and coll., *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase YBaCuO compound system at ambient pressure*, *Phys. Rev. Lett.* 58 908, (1987)
- [Yas05]** K.Yasuda, "Research & development of superconducting fault current limiter in Japan », *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 15 1978-81, (2005)
- [Yos99]** T. Yoshimura, E. Ban, Y. Matsuoka, *Thin Solid Film* 345 (1999) 248-291



## Chapitre 2 Croissance et propriétés des couches tampon

*"C'est avec la logique que nous prouvons et avec l'intuition que nous trouvons."*

Henri Poincaré

## Table des matières

<b>Chapitre 2</b>	<b>Croissance et propriétés des couches tampon.....</b>	<b>45</b>
<b>2. 1</b>	<b>Introduction : le choix de la simplicité.....</b>	<b>46</b>
<b>2. 2</b>	<b>Elaboration de la première couche tampon de LZO par MOD .....</b>	<b>48</b>
2. 2. 1	Problèmes liés aux mécanismes de croissance sur substrats métalliques. ....	48
2. 2. 2	Conditions expérimentales : élaboration des précurseurs et dépôt MOD .....	48
2. 2. 3	Etude détaillée des précurseurs et de leur décomposition .....	50
2. 2. 4	Elaboration des films minces de LZO .....	52
<b>2. 3</b>	<b>Analyse détaillée du substrat et de sa surface.....</b>	<b>55</b>
2. 3. 1	Texturation des substrats .....	55
2. 3. 2	Nucléation à la surface du substrat métallique .....	56
2. 3. 3	Morphologie de la surface du substrat .....	56
2. 3. 4	Qualité cristallographique du substrat .....	57
<b>2. 4</b>	<b>Etude structurale des couches de LZO cristallisées .....</b>	<b>59</b>
2. 4. 1	Observation optique des couches de LZO sur substrat métallique.....	60
2. 4. 2	Etude de la texture des couches de LZO par diffraction de rayons X.....	61
2. 4. 3	Microstructure des couches de LZO .....	65
<b>2. 5</b>	<b>Influence des conditions de recuit sur la qualité cristalline .....</b>	<b>77</b>
2. 5. 1	Compétition entre nucléation homogène, croissance cristalline et cavités .....	77
2. 5. 2	Etude TEM de la cristallisation de la couche de LZO .....	77
<b>2. 6</b>	<b>Dépôt d'une couche supplémentaire de CeO<sub>2</sub> par MOCVD .....</b>	<b>80</b>
2. 6. 1	Conditions expérimentales.....	80
2. 6. 2	Caractérisation structurale de la couche de CeO <sub>2</sub> .....	81
2. 6. 3	Caractérisation alternative de la qualité de la couche de CeO <sub>2</sub> .....	83
<b>2. 7</b>	<b>Oxydation du substrat métallique protégé par des couches tampon .....</b>	<b>84</b>
2. 7. 1	Généralité et théories de l'oxydation .....	84
2. 7. 2	Exploitation des courbes d'analyse thermogravimétrique .....	87
2. 7. 3	Implications pour la MOCVD .....	89
<b>2. 8</b>	<b>Conclusions .....</b>	<b>90</b>
<b>2. 9</b>	<b>Références.....</b>	<b>91</b>

## 2. 1 Introduction : le choix de la simplicité

Nous avons utilisé une technique de synthèse simple et robuste, le dépôt en phase liquide MOD, pour la croissance de couches tampon sur un substrat métallique de NiW. L'utilisation du LZO comme première couche tampon nous a permis d'avancer d'un grand pas dans la réalisation finale des conducteurs. En effet ce composé possède les majeures caractéristiques requises par l'ensemble des couches tampon (compatibilité structurelle et chimique avec Ni et YBCO), il est donc possible d'envisager une architecture épurée à faible coût en utilisant une seule couche tampons de LZO :  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  (Figure 2.1).

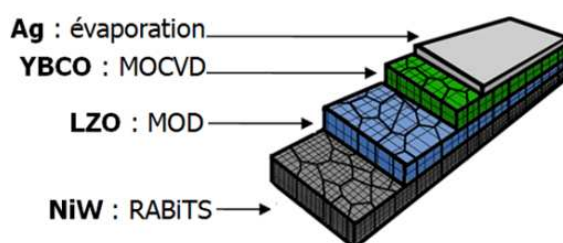


Figure 2.1 Architecture épurée choisie pour cette étude

Cette architecture simplifiée entre dans une optique de production de masse à coûts réduits, au même titre que l'utilisation exclusive de méthodes de dépôt chimique. D'excellents résultats confortent le choix de cette couche tampon quant à son utilisation future dans la production de conducteurs : des entreprises comme Nexans et Trithor s'y intéressent déjà. Plusieurs équipes de recherche, notamment l'IFW-Dresden, ont réalisé des études systématiques sur ces couches tampon en vue de leur utilisation dans les conducteurs déposés [Kno06] [Kno07] [Kno07b] [Kno08]. Cependant jusqu'ici peu d'études ont cherché à comprendre en détails les facteurs influant sur les caractéristiques et les propriétés de ce matériau déposé en couche mince ; c'est ce que nous proposons de faire dans la première partie de ce chapitre. Après avoir tenté de comprendre les principaux phénomènes qui entrent en jeu dans la croissance cristalline des couches de LZO, nous avons étudié la décomposition des précurseurs dans les conditions standard de recuit des couches, puis nous nous sommes intéressés au transfert de texture du substrat de NiW vers la couche de LZO et à l'influence des différents paramètres du recuit (vitesse de montée en température, température de palier, temps de palier, atmosphère) sur la nucléation et la croissance des couches de LZO afin d'optimiser le procédé.

Dans un second temps nous avons élaboré une hétérostructure plus complexe en ajoutant une couche supplémentaire de  $\text{CeO}_2$ , déposée par MOCVD, afin de confronter les résultats avec ceux obtenus sur une architecture « épurée » NiW/LZO.

## 2. 2 Elaboration de la première couche tampon de LZO par MOD

### 2. 2. 1 Problèmes liés aux mécanismes de croissance des couches déposée par *dip-coating* sur substrats métalliques.

Le substrat, la chimie employée, les matériaux utilisés et les conditions de recuit peuvent tous avoir des effets significatifs sur la microstructure et l'orientation des films. Les phénomènes qui gèrent la cristallisation sont complexes car la croissance se fait dans la masse et fait intervenir une compétition entre nucléation homogène, nucléation hétérogène, croissance cristalline et des phénomènes de frittage.

Outre les problèmes liés à la décomposition des précurseurs lors de la pyrolyse (dégagement gazeux, rejet de matière carbonée, ...), il est donc important de comprendre les mécanismes qui régissent la cristallisation des couches déposées par trempage afin de cerner globalement la croissance des films par MOD, et en particulier dans le cas du  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Une étude ATD-TG de la décomposition des précurseurs a été réalisée par Morlens et al. [Mor08] afin de prédire les réactions qui se produisent lors du recuit de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Ensuite une autre étude, basée sur des observations TEM, nous a permis de cerner les phénomènes physiques qui gèrent la nucléation des couches d'oxydes LZO.

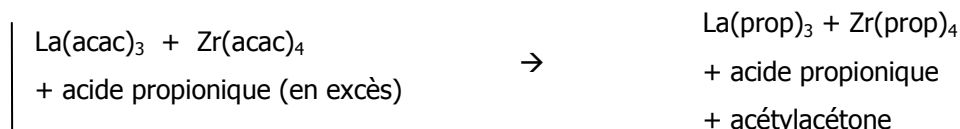
En plus de ces problèmes de croissance, viennent s'ajouter ceux liés au substrat métallique. Idéalement la surface du substrat doit être parfaitement lisse et posséder une orientation cristalline unique pour favoriser la reprise d'épitaxie de la couche tampon, ce qui n'est pas le cas des substrats métalliques obtenus par laminage : ils ont une forte mosaïcité en surface, ont une rugosité de l'ordre de 6 nm, et les joints de grain forment des sillons. De plus, la croissance épitaxiée d'une couche tampon sur ces substrats fait intervenir une interaction physico-chimique complexe car les deux surfaces sont de nature très différente (métal et oxyde céramique). C'est pourquoi il est important d'avoir une bonne connaissance des mécanismes qui gèrent la texturation du substrat, la nucléation d'un oxyde sur substrat métallique et connaître toutes ses caractéristiques (rugosité, texture, microstructure).

### 2. 2. 2 Conditions expérimentales : élaboration des précurseurs et dépôt MOD

#### 2. 2. 2. 1 Les précurseurs

La structure des précurseurs a un impact sur leur décomposition durant la pyrolyse, elle a donc aussi un impact sur la composition locale et la microstructure de l'oxyde final en MOD. Or jusqu'ici, peu d'efforts ont été portés pour établir une corrélation entre la nature des précurseurs et l'obtention de l'oxyde final. Dans cette étude nous nous sommes intéressés à comprendre le rôle des précurseurs sur de l'élaboration de films minces de LZO par MOD. Nous avons préparé des propionates de La et Zr, et étudié leur décomposition thermique en utilisant des outils classiques d'analyse et de spectroscopie (analyse élémentaire, ATD-TG et spectroscopie de masse).

Quelques équipes de recherche utilisent actuellement des propionates de zircon et de lanthane pour la préparation de couches minces de LZO par MOD [Kno07] [Eng07] [Yu06] : la solution de précurseur est un simple mélange stœchiométrique de La et Zr 2,4-pentadionates ( $\text{La}(\text{acac})_3$  et  $\text{Zr}(\text{acac})_4$ ) dans un excès d'acide propionique ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ).



Les propionates obtenus peuvent être utilisés tels quels en solution, mais nous avons choisi de les récupérer d'abord sous forme d'une poudre pure afin d'éliminer les produits de la réaction en solution (acétylacétone) car ils sont susceptibles de libérer du carbone lors de leur combustion pendant le recuit [Mor08]. Le carbone a tendance à se stocker au niveau des joints de grains de l'oxyde pendant la cristallisation [Cav06], et par la même occasion inhiber la croissance épitaxiée.

Les précurseurs, propionates de lanthane et de zircon, sont obtenus à partir de 2,4-pentanedionate de zircon (IV) et de lanthane (III) (Aldrich). Ces réactifs sont très peu solubles dans des alcools simples (méthanol, éthanol, 2-n-propanol, ...) ou dans des solvants organiques comme le toluène, l'hexane ou l'acétylacétone, mais se dissolvent bien dans l'acide propionique (jusqu'à des concentrations de 300 – 400 g/L).

#### a. Caractéristiques structurales

L'étude en diffraction de rayons X de monocristaux de précurseurs de lanthane et de zircon a été réalisée par S. Morlens [Mor08], et a permis de déterminer la structure moléculaire des précurseurs. Il s'avère que le précurseur de Zr est en réalité un cluster stable Zr<sub>12</sub> (Figure 2.2) et non pas un  $\text{Zr}(\text{prop})_4$  comme il l'était envisagé au début des expériences, et celui de La est une chaîne instable dérivée des propionates  $\text{La}(\text{prop})$  (Figure 2.2) qui se décompose rapidement en propionate de lanthane  $\text{La}(\text{prop})_3$ .

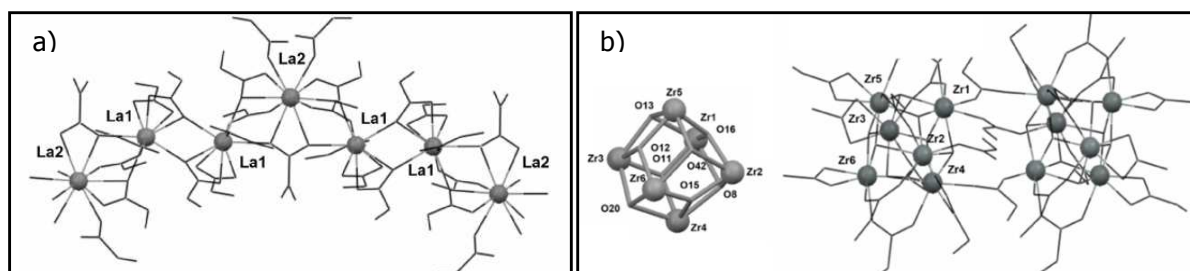


Figure 2.2 Structure moléculaire du la chaîne  $\text{La}(\text{prop}) : [\text{La}_3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_9(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_4]_n$  (a) et du cluster Zr<sub>12</sub> :  $[\text{Zr}_6(\text{O})_4(\text{OH})_4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2)_{10}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]_2$  (b) [Mor08]

#### b. Solution des précurseurs de LZO : $\text{La-Zr}(\text{prop})$

La solution de précurseurs, de couleur jaune-orange, est obtenue en mélangeant en quantité stœchiométrique les précurseurs de lanthane et de zircon 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  $0.3 \text{ mol.L}^{-1}$  pour chaque cation : une solution plus concentrée mène à la formation d'un précipité blanc. Ce précipité, également observé par Knoth et al. [Kno07], peut être identifié comme étant le propionate de lanthane car il est moins soluble que celui de zircon.

### 2. 2. 3 Etude détaillée des précurseurs et de leur décomposition

La décomposition des propionates de lanthane et de zircon a été étudiée à l'aide d'outils comme l'analyse élémentaire, l'ATD-TG et la spectrométrie de masse afin de prédire les réactions qui se produisent lors du recuit de LZO, de corrélérer la nature des précurseurs avec la cristallisation de l'oxyde final, et tenter de comprendre les différentes étapes de pyrolyse, nucléation et croissance cristalline qui régissent le recuit de LZO.

#### 2. 2. 3. 1 Analyse thermique

Le comportement thermique des précurseurs solides a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG) avec un ATG SETARAM TAG 16 couplé avec un système d'analyse thermique différentielle (ATD) par S. Morlens [Mor08]. Les conditions opératoires sont similaires à celles du recuit de LZO (température variable de 25 à  $1600^\circ\text{C}$ , montée en température de l'ordre de  $600^\circ\text{C/h}$  sous un flux d'Ar+5% $\text{H}_2$  (10 L/h)).

Les données ATD-TG ont été complétées par une analyse chimique systématique de la composition des produits résiduels par ICP (C, H, Zr, La) au centre d'analyse du CNRS à Solaize (France).

##### a. Analyse élémentaire

Les produits résultant de la décomposition thermique des propionates de lanthane et de zircon obtenus à différentes températures ont été analysés par ICP. Les précurseurs ont été recuits sous un flux d'Ar+5% $\text{H}_2$  à une vitesse de  $800^\circ\text{C/h}$  pour des températures de 500, 700, 900 ou  $1100^\circ\text{C}$  pendant 30 min. La décomposition de chaque précurseur a été étudiée séparément afin de déterminer la proportion de carbone résiduel produit par chacun d'eux. Le précurseur de Zr a été identifié comme étant le principal responsable du carbone résiduel : après un traitement thermique à  $1100^\circ\text{C}$ , la quasi-totalité du carbone résiduel est présent dans ce précurseur (12% en masse, contre seulement 1,2% pour le précurseur de lanthane). Il est intéressant de noter que la quantité de carbone résiduel présent dans  $\text{La}(\text{prop})_3$  décroît avec la température, alors que celle de Zr12 est constante au-delà de  $500^\circ\text{C}$ . Ceci traduit des comportements très différents entre la décomposition du précurseur de lanthane et celui de zircon [Mor08].

Malgré la présence de cette quantité non négligeable de carbone résiduel dans les précurseurs, l'oxyde final de LZO obtenu après traitement thermique est pur et texturé. Ceci prouve que l'utilisation des propionates permet d'obtenir films d'oxydes de bonne qualité, même dans une atmosphère réductrice (une atmosphère oxydante aidant à l'élimination des carbonés :  $\text{CO}_{2\text{gaz}}$ ).

b. Analyse thermogravimétrique

L'étude thermogravimétrique des poudres de La(prop) et Zr12 a été réalisée sous flux d'Ar + 5%H<sub>2</sub> pour reproduire les conditions utilisées pendant la synthèse des films par S. Morlens [Mor08].

Comme décelée par l'analyse élémentaire à différentes températures, la décomposition de La(prop)<sub>3</sub> et celle de Zr12 sont régies par des étapes très différentes. L'étude ATD-TG de La(prop)<sub>3</sub> (Figure 2.3.a) montre en effet que sa décomposition se passe en cinq étapes distinctes. La première, une perte de masse de 11% (25 - 125°C), correspond à la perte de molécule d'H<sub>2</sub>O. Le produit séché reste alors stable jusqu'à 270°C. Un pic endothermique à 260°C (sans perte de masse) traduit la fusion du produit séché avant sa décomposition. La seconde perte de masse, accompagnée d'un léger pic endothermique (270-350°C) correspond à la décomposition de l'acétate de lanthane. Il a été démontré par Poncelet et al. [Pon90] que l'acétate de lanthane se décompose en méta-acétate de lanthane à cette température :  $2 \text{La}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_3 \rightarrow 2 \text{LaO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5 + \text{CO}$ .

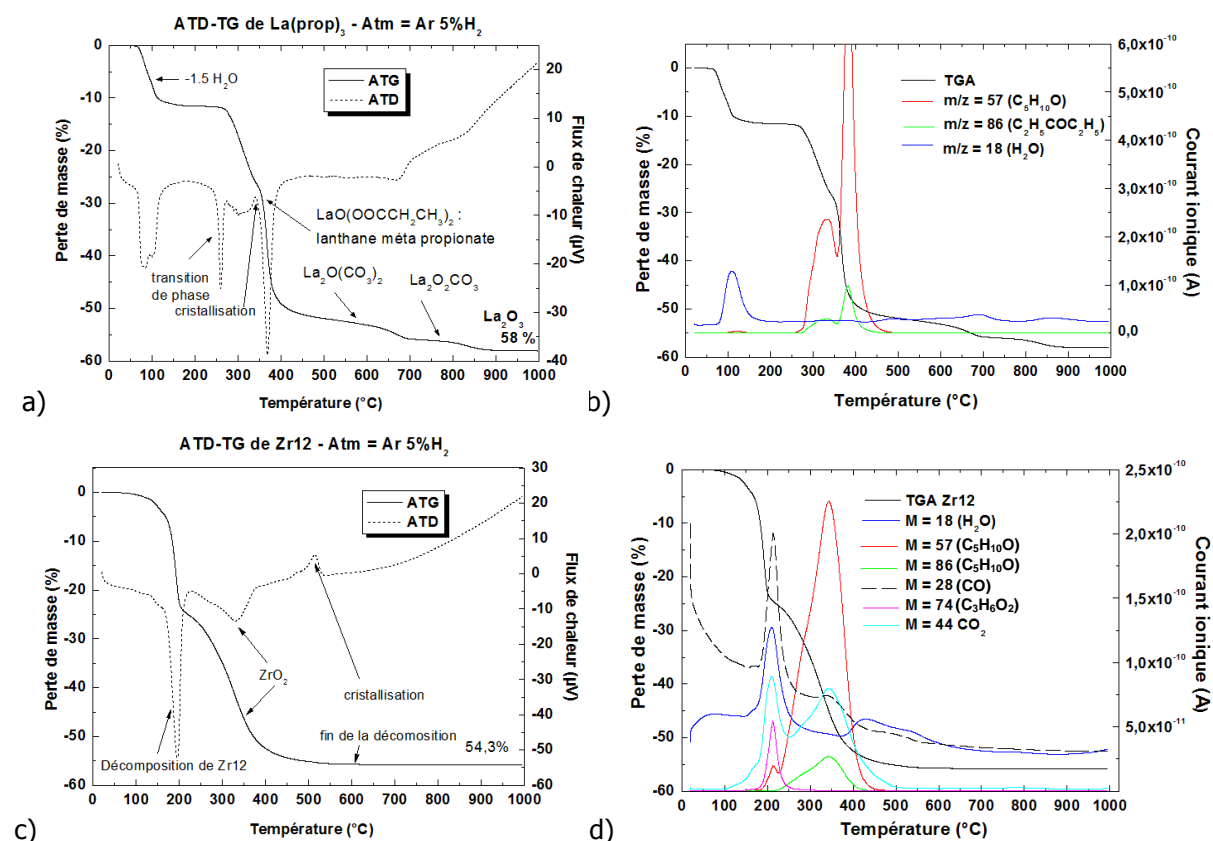
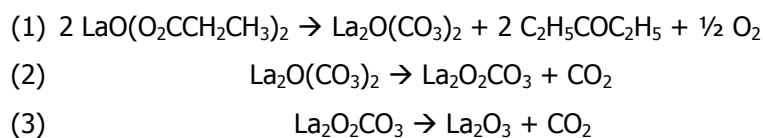


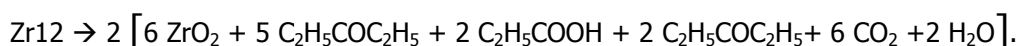
Figure 2.3 ATD-TG spectrométrie de masse (b) de cristaux de La(prop)<sub>3</sub> (a,c) et de Zr12 (b,d) sous un flux d'Ar + 5%H<sub>2</sub>, montée en température 600°C/h [Mor08]

La troisième perte de masse correspond à une succession de trois decarboxylations pour finalement former La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Mor08]:



Chacune de ces trois décompositions est marquée par un pic endothermique à 375°C, 670°C et 825°C. Ces observations sont confirmées par spectrométrie de masse (Figure 2.3.b).

La décomposition thermique de Zr12 a aussi été étudiée par thermogravimétrie couplée avec un spectromètre de masse. Contrairement au La(prop), il n'est pas aisé de trouver directement le mécanisme exact de décomposition du cluster Zr12 correspondant aux deux pertes de masses successives (25 % jusqu'à 200°C et 30,7 % entre 200 et 600°C). L'analyse réalisée à l'aide du spectromètre de masse a permis d'identifier les différents produits éliminés pendant la décomposition thermique de Zr12 (Figure 2.8.d). Cette décomposition peut être schématisée par l'équation suivante :



Il est intéressant de noter que la décomposition de Zr12 se produit à plus basse température : ce précurseur est totalement décomposé en  $\text{ZrO}_2$  vers 600°C contre 825°C pour celui de lanthane en  $\text{La}_2\text{O}_3$ .

### 2. 2. 3. 2 Hypothèses sur le mode de synthèse des couches de LZO

Au vu des résultats précédents, obtenus sur des poudres de La(prop) et Zr12, nous pouvons ébaucher un mécanisme de formation des couches de LZO lors du processus MOD. Les couches de LZO semblent se former de la façon suivante : la matrice de  $\text{ZrO}_2$ , formée vers 600°C, contient des nano-inclusions de  $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$  qui se décomposent en  $\text{La}_2\text{O}_3$  puis  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Ensuite vers 825°C les oxydes de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  réagissent pour former  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Figure 2.4).

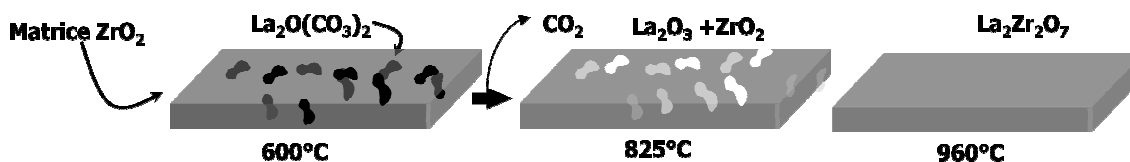


Figure 2.4 Mécanisme de formation des couches de LZO durant le recuit des précurseurs

### 2. 2. 4 Elaboration des films minces de LZO

Les couches tampon de LZO ont été déposées sur des substrats de NiW et sur des monocristaux de  $\text{LaAlO}_3$  pour comparaison. Les substrats sont préalablement nettoyés aux ultrasons dans de l'acétone et de l'iso-propanol pendant 10 min. Les films sont ensuite déposés par dip-coating à température ambiante dans une boîte à gant afin de contrôler l'hygrométrie, et éviter les effets turbulents de l'air et la poussière, qui peuvent affecter l'homogénéité du dépôt. Les substrats sont immergés dans la solution pendant 30 s, puis retirés à une vitesse constante de  $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  : cette vitesse de retrait de l'échantillon mène classiquement à des épaisseurs de 80-100 nm d'oxyde. L'épaisseur après recuit des couches de LZO déposées sur NiW a été évaluée en fonction de leur réflectivité (Tableau 2.1). Le calibrage des épaisseurs a été réalisé par Nexans par réflectométrie infrarouge. L'estimation des épaisseurs a été ensuite confirmée par des observations TEM (section 2.4.3).




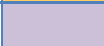






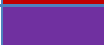



Epaisseur	Ordre	Couleur	
10-20 nm	1		Marron clair
50 nm	2		Violet clair
70 nm			Indigo
80 nm			Bleu
100 nm			Bleu clair
120 nm			Jaune
130 nm			Orange
150 nm			Rouge
160 nm	3		Violet
180 nm			Indigo
200 nm			Bleu
250 nm			Vert

Tableau 2.1 *Tableau des couleurs des couches de LZO sur NiW en fonction de leur épaisseur (Nexans)*

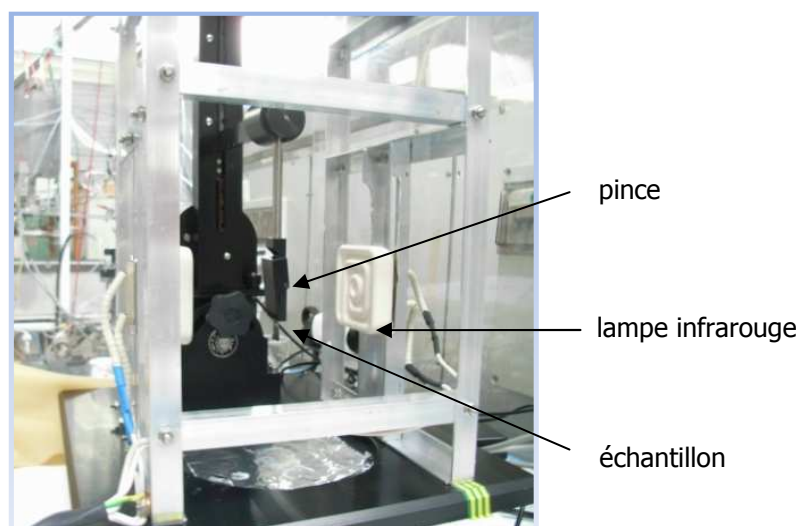


Figure 2.5 *Dip-coater utilisé pour l'élaboration des films de LZO (Nima technology)*

Après trempage, les échantillons sont immédiatement séchés à 80°C entre des lampes infrarouges pendant 100 s à l'intérieur de la boîte à gant (Figure 2.5). La procédure utilisée pour le recuit des couches de LZO est la suivante (Figure 2.6) : une triple purge sous vide primaire, suivie d'un remplissage à (Ar + 5% H<sub>2</sub>), est réalisée dans le four afin d'éliminer en grande partie l'oxygène présent dans le four. La montée en température se fait sous flux d'(Ar + 5% H<sub>2</sub>). Au palier de température de recuit, l'échantillon est balayé par ce même flux de gaz. Ensuite, le four est refroidi par sa propre inertie thermique sous un flux d'(Ar + 5% H<sub>2</sub>) réduit.

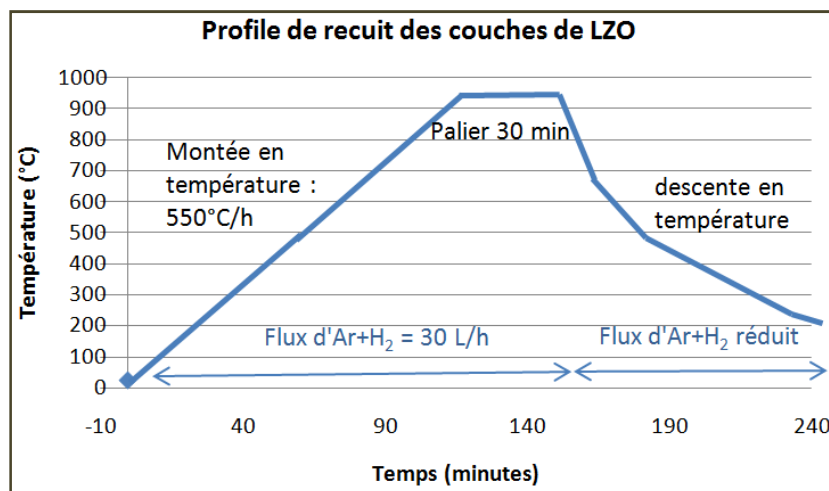


Figure 2.6 *Profil de recuit standard des couches de LZO sous flux d'(Ar + 5% H<sub>2</sub>)*

Pendant le recuit ex-situ, la vitesse de montée en température est classiquement de  $550^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ . Des essais à diverses vitesses de montée en température ont été effectués afin de comprendre l'influence de celle-ci sur la nucléation des films de LZO. Les films sont recuits à  $960^{\circ}\text{C}$  pendant 30 min sous flux argon hydrogéné (5% H<sub>2</sub>) avec une vitesse des gaz de  $v_{\text{gaz}} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La vitesse des gaz est mesurée à l'aide d'un débitmètre gazeux calibré à l'air ; la densité de l'Ar + 5% H<sub>2</sub> étant équivalente à celle de l'air ( $d(\text{Ar} + 5\% \text{H}_2) = 1,002 \cdot d(\text{air})$ ) la vitesse moyenne des gaz dans l'enceinte est simplement  $v_{\text{gaz}} = \frac{\text{flux gaz}}{\text{Pi}\cdot\text{Rfour}^2}$ . La vitesse du gaz porteur joue un rôle prépondérant dans la croissance des couches de LZO : le gaz porteur aide au transport et à l'élimination des produits issus de la pyrolyse, principalement constitués de carbone. Pour des vitesses inférieures à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  la qualité cristalline des couches de LZO décroît fortement (Figure 2.7) et la couche devient polycristalline avec des croissances de grains orientés (111) [Yu08].

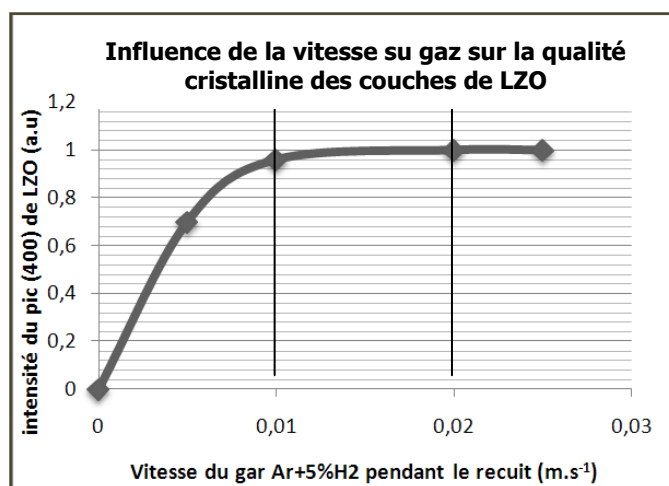


Figure 2.7 *Influence de la vitesse des gaz porteurs (Ar+5%H<sub>2</sub>) sur la qualité cristalline des couches tampon de LZO lors de leur recuit à haute température [Yu08]*

## 2. 3 Analyse détaillée du substrat et de sa surface

La technologie RABiTS permet d'obtenir des substrats fortement texturés sur de grandes longueurs pour un coût modeste, c'est pourquoi cette solution a été retenue pour l'élaboration des substrats de nos conducteurs déposés. Etant donné l'importance de la texture et de la surface du substrat, il est nécessaire de bien connaître les caractéristiques de ce substrat et de cerner les points clefs liés à la croissance de couches tampon.

### 2. 3. 1 Texturation des substrats

Lors du procédé d'élaboration des substrats métalliques, ce sont le laminage et le recuit qui déterminent les principales caractéristiques du ruban : son état de surface et sa texture. Ceci impose de choisir des rouleaux de laminage adaptés (petits 50-70 mm et polis miroir  $R_a = 20$  nm). Le traitement thermique a pour objectif de transformer la texture de laminage en texture cube  $\{100\} \langle 001 \rangle$ . A haute température (au-delà de  $1000^\circ\text{C}$ ), la plupart des défauts se réorganisent pour former des sous grains délimités par des dislocations [Gir06]. Cette recristallisation permet ainsi d'obtenir des substrats métalliques texturés sous forme de mosaïque de grains (Figure 2.8).

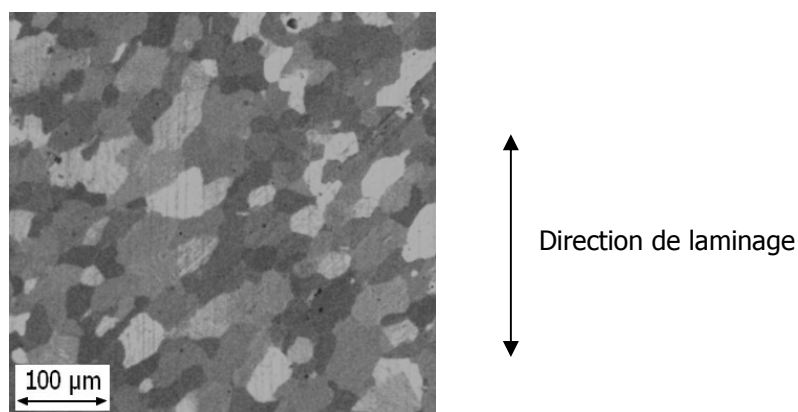


Figure 2.8 Image optique d'un substrat de NiW en lumière polarisée

La mosaïcité (grains non parfaitement alignés) étant transmise de couche en couche, elle risque de perturber la percolation du courant dans le film supraconducteur si la désorientation entre deux grains adjacents est trop importante. Mais la percolation du courant est peu influencée par la mosaïcité si le ruban contient plus de 100 grains par centimètre de large [Goy02].

Au dessus d'une température, appelée température de recristallisation (environ  $1000^\circ\text{C}$  avec un palier d'une heure pour  $\text{Ni}_{95}\text{W}_5$ ), de petits domaines se développent dans les zones les plus écrouies puis croissent jusqu'à arriver au contact des grains texturés. Dans l'absolu, cette croissance aboutit à l'apparition de gros grains et conduit à de fortes désorientations entre grains [Gir06]. C'est pourquoi il est important de ne pas dépasser cette deuxième recristallisation afin de ne pas former de gros grains désorientés qui réduiraient le chemin de percolation du courant dans la couche d'YBCO. Ensuite, pour améliorer l'état de surface des rubans après recuit, il est possible de réaliser des polissages. L'électro-

polissage est préférable à un polissage mécanique qui induira des défauts de texture en surface [Glo02]. Un polissage post-recuit permet d'obtenir des rugosités de l'ordre de 6 nm hors joints de grains [Sou08].

### 2. 3. 2 Nucléation à la surface du substrat métallique

La croissance par épitaxie d'une couche tampon sur ces substrats n'est pas triviale. En effet, le procédé fait intervenir une interaction entre deux surfaces qui ont des propriétés chimiques et électriques très différentes. La nucléation des couches tampon est favorisée par la ségrégation en surface du soufre présent dans les divers alliages, ou lors d'un traitement de sulfuration sous  $H_2S$ . Une fine sur-structure  $c(2 \times 2)$  de soufre se forme spontanément à la surface du substrat métallique lors du traitement de texturation. Cette sur-structure de soufre favorise les liaisons S-O avec la couche d'oxyde et donc la nucléation du film de LZO. La qualité de la couche tampon dépend fortement de cette couche de soufre. Si le traitement de sulfuration est incomplet et que la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte ( $< 40\%$ ), la couche a tendance à croître suivant des directions cristallographiques non souhaitées [Can02]. Cette sur-structure favorise donc fortement la nucléation de la couche tampon (Figure 2.9).

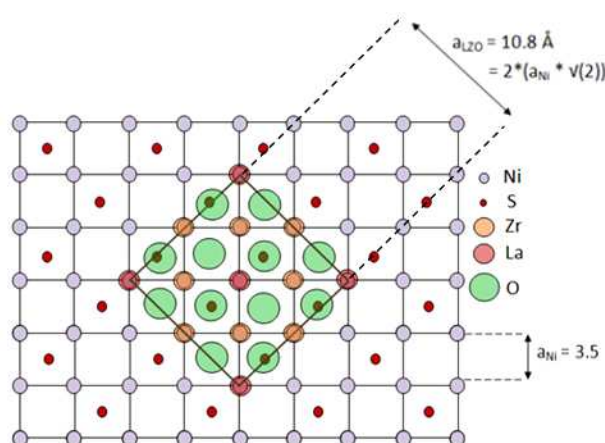


Figure 2.9 Représentation du modèle de nucléation de LZO sur la surface du Ni avec la sur-structure de soufre  $c(2 \times 2)$

### 2. 3. 3 Morphologie de la surface du substrat

Le substrat de Ni-5at. %W<sub>RABIT</sub>, utilisé dans le cadre de cette étude, est produit industriellement par la société Evico GmbH (Dresden). Il est obtenu par le procédé RABITS<sup>®</sup> qui lui confère une texture biaxiale. La rugosité obtenue après laminage et électro-polissage est faible :  $R_{rms} < 5 \text{ nm}$ . La taille des grains est de l'ordre de 50-100  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur du substrat est de 150  $\mu\text{m}$ . L'ensemble des joints de grains forment de profonds sillons (de 20 à 40 nm), Figure 2.10, et sont généralement transmis aux couches tampons.

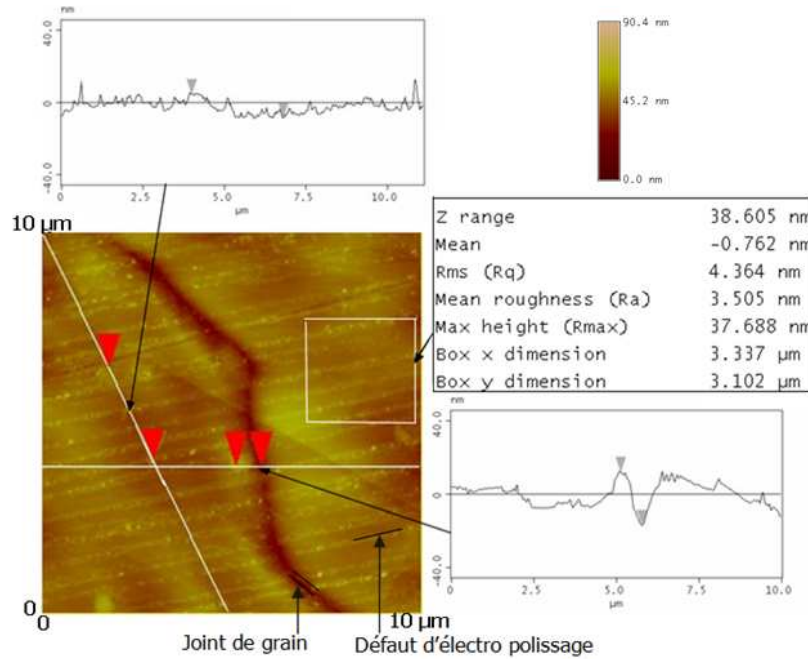


Figure 2.10 Etude AFM d'une portion de 10 μm \* 10 μm d'un échantillon de NiW au niveau d'un joint de grain, la rugosité hors joint de grain est de l'ordre de 4,5 nm, et la profondeur du joint de grain est de 25 nm

### 2. 3. 4 Qualité cristallographique du substrat

#### 2. 3. 4. 1 Dans le volume : étude par diffraction de rayons X

##### a. La diffraction de rayon X

La diffraction de rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier la qualité cristalline des différents substrats, des couches tampon et de la couche supraconductrice. Cette technique permet à la fois de déterminer la nature des phases cristallines et de quantifier la texture des différentes phases. Une présentation détaillée de cette technique de caractérisation est présentée en Annexe 2.1.

##### b. Etude DRX du substrat

La texture des substrats a été quantifiée par diffraction de rayons X avec un diffractomètre quatre-cercles Siemens D5000 (source monochromatique de Cu Kα, λ = 0.15418 nm). La désorientation dans le plan φ<sub>FWHM</sub> été déterminée à l'aide des « φ-scans » du pic (111) du NiW, et la désorientations hors du plan ω<sub>FWHM</sub> à l'aide des « ω-scans » du pic (002) en distinguant la désorientation transversale (TD) et longitudinale (RD) à la direction de laminage du substrat (Figure 2.11).

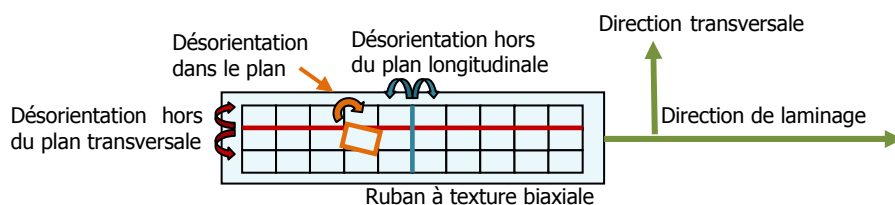


Figure 2.11 Schéma des différentes désorientations possibles dans un ruban à texture biaxiale

La désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  est de  $9^\circ \pm 0,3^\circ$  dans la direction transversale, de  $5.5^\circ \pm 0,2^\circ$  dans la direction de laminage et la désorientation dans le plan est de  $6^\circ \pm 0,5^\circ$ . Les différentes valeurs de texture du substrat de NiW sont résumées dans le Tableau 2.2, correspondant à l'étude globale en diffraction de rayons X des différents échantillons réalisés. L'étude DRX, Figure 2.12, montre que la majorité des grains de Ni ont une orientation (00l) : il n'y a pas de pics correspondant à d'autres orientations sur le diagramme  $\theta$ - $2\theta$ .

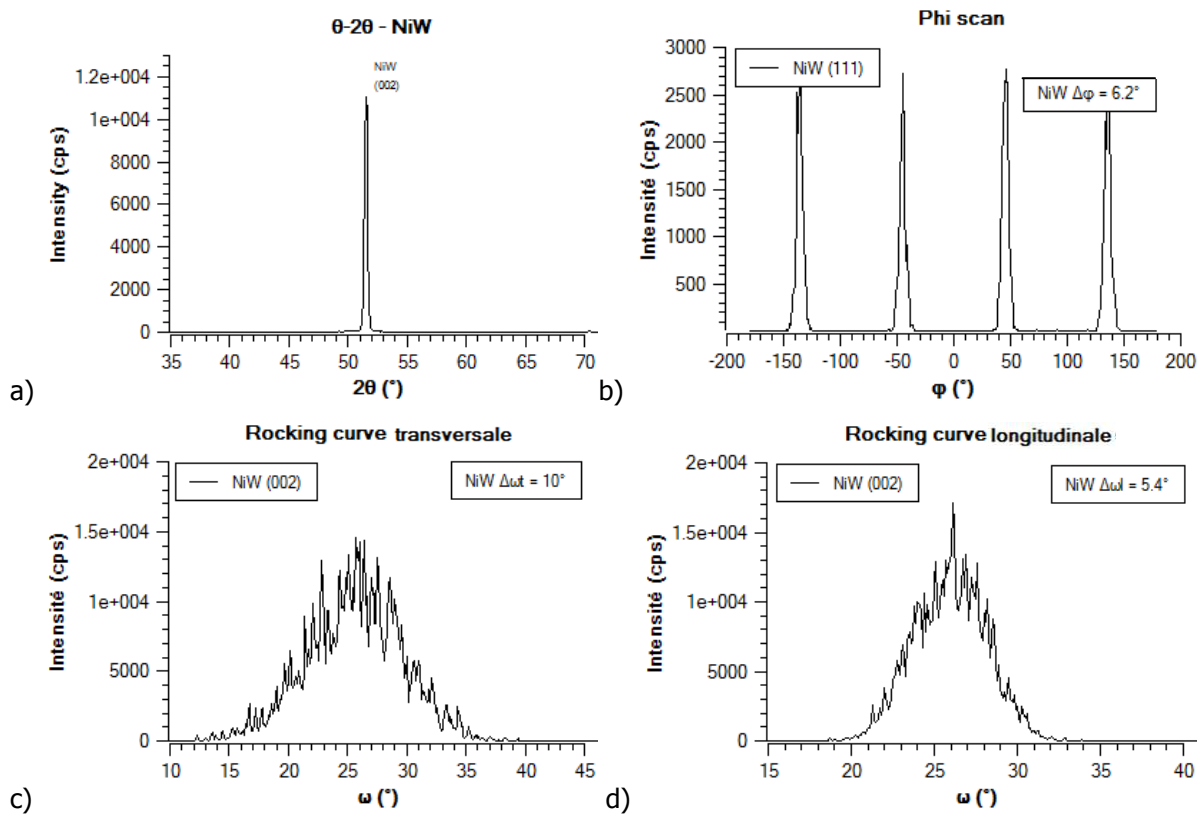


Figure 2.12 *Etude complète de la texture d'un échantillon de NiW par diffraction X, a)  $\theta$ - $2\theta$ , b)  $\phi$ -scan et  $\omega$ -scan dans les directions transversale et longitudinale, échelles linéaires*

#### 2. 3. 4. 2 Structure cristalline en surface : étude EBSD

L'étude cristalline de la surface des substrats de NiW a été réalisée par EBSD (Figure 2.13.a) car cette technique sonde uniquement les quelques premiers nanomètres de l'échantillon (5 - 20 nm), contrairement à la diffraction de rayons X qui sonde les premiers  $\mu\text{m}$  des échantillons. Les cartographies EBSD ont été réalisées sur une zone représentative de l'ensemble de l'échantillon.

##### a. La technique EBSD

La diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD *Electron Back-Scattered Diffraction*) est une technique d'analyse cristallographique locale. Ce mode d'imagerie utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. L'EBSD

permet de connaître l'orientation cristalline à l'échelle du microscope électronique à balayage (MEB) : orientation des grains, désorientations entre grains adjacents, ... Une présentation détaillée de cette technique de caractérisation est présentée en Annexe 2.2.

#### b. Etude EBSD du substrat

Afin de mieux connaître les qualités et défauts des substrats, ils ont été caractérisés par la technique EBSD. Les cartographies obtenues sont représentées en Figure 2.13. Le triangle coloré (Figure 2.13.a) est une figure de pôle inversée et représente les trois principales orientations des cristallites dans trois couleurs. L'orientation souhaitée  $\langle 001 \rangle$  a été arbitrairement représentée en bleu sur les cartographies EBSD. Ce gradient de couleur illustre la désorientation hors du plan d'un grain par rapport à la direction normale à la surface de l'échantillon  $[001]$ . Comme nous l'avons déjà constaté en diffraction X (diagramme  $\theta$ - $2\theta$ , Figure 2.16.a), la majorité des grains de Ni ont une orientation  $\langle 001 \rangle$  : la proportion de grains ayant une désorientation inférieure à  $15^\circ$  par rapport à la normale est très importante (99% de la totalité des grains). Quelques rares grains désorientés (rouge, vert ou blanc) sont détectés à la surface du substrat. Cette étude prouve que les substrats de NiW obtenus par le procédé RABiTS sont texturés en surface (l'EBSB ne sondant que les quelques premiers nm en surface), ce qui est essentiel pour une croissance texturée par épitaxie de la couche tampon.

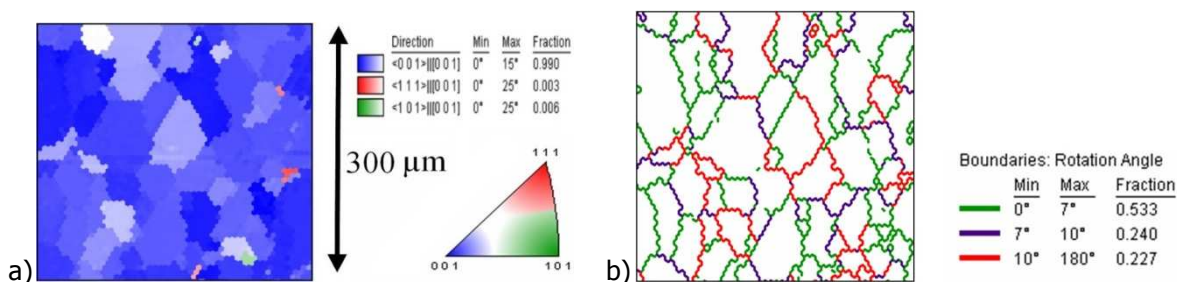


Figure 2.13 Cartographies EBSD (a) et des joints de grains du substrat de NiW (b)

Nous avons également étudié la distribution des joints de grains (Figure 2.13.b) en réalisant un post traitement des données EBSD, afin de visualiser le chemin de percolation entre les différents grains ou groupe de grains. Nous avons choisi trois fenêtres correspondant à des valeurs critiques : jusqu'à  $7^\circ$  (vert), entre  $7^\circ$  et  $10^\circ$  (pourpre), et au-delà de  $10^\circ$  (rouge). Cette étude montre qu'il existe une proportion non négligeable de joints de grains où la désorientation entre deux grains adjacents est supérieure à  $7^\circ$  (environ 50% de la totalité des joints de grains). Ceci pourrait être très néfaste pour la transmission du courant dans les couches d'YBCO, en prenant l'hypothèse que les couches tampon et la couche supraconductrice reproduisent exactement la microstructure du substrat.

## 2. 4 Etude structurale des couches de LZO cristallisées

Des couches LZO ont été déposées sur NiW (Figure 2.14) et monocristal pseudo-cubique (100) de  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) dans les conditions standard décrites en section 2. 2. 4 .



Figure 2.14 *Echantillon de NiW (20 mm \* 5 mm) recouvert d'une couche bleu-jaune de 80-100 nm de LZO (voir correspondance couleur/épaisseur Tableau 2.1)*

Des études systématiques de la texture, de la morphologie et de la microstructure ont été réalisées afin de cerner les principales caractéristiques de cette couche tampon de LZO. L'essentiel des caractérisations concernent des échantillons déposés sur substrats métalliques car les applications futures de ces rubans requièrent ce substrat. D'autres échantillons ont été réalisés sur monocristal de LAO dans le but de confronter une structure de faible mosaïcité (sur monocristal) aux échantillons obtenus sur une structure à forte mosaïcité (substrats métalliques laminés). Ces échantillons ont aussi permis d'isoler et comprendre certains phénomènes fondamentaux concernant la croissance des couches de LZO car les substrats monocristallins permettent de faire abstraction de certains paramètres comme l'oxydation, les défauts liés à la mosaïcité, et de se concentrer sur les paramètres qui influent réellement sur la croissance cristalline (section 2. 5. 2 , Etude TEM).

#### 2. 4. 1 Observation optique des couches de LZO sur substrat métallique

Une première étude réalisée à l'aide d'un microscope optique en lumière polarisée montre clairement que la couche de LZO reproduit les motifs initiés par les joints de grains du substrat (Figure 2.15).

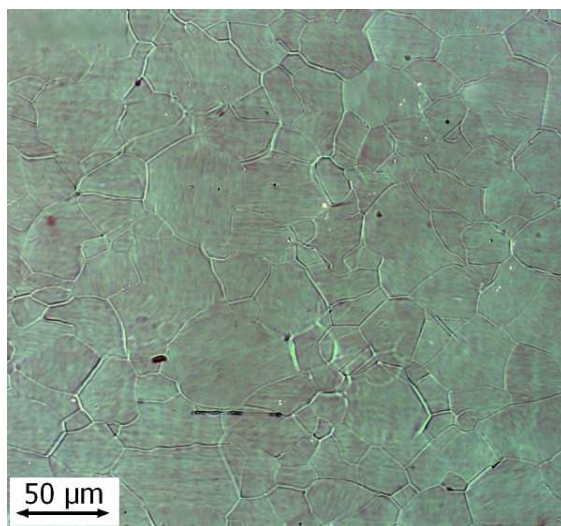


Figure 2.15 *Images optiques de LZO sur NiW (b)*

Cette observation a ensuite initié des recherches plus approfondies par EBSD afin de comprendre la croissance des couches de LZO au niveau de ces joints de grains (section 2. 4. 3. 2 )



## 2. 4. 2 Etude de la texture des couches de LZO par diffraction de rayons X

## 2. 4. 2. 1 Quantification de la texture des couches de LZO

La texture des couches de LZO a été quantifiée par diffraction de rayons X dans la géométrie de Shultz avec un diffractomètre quatre-cercles Siemens D5000 (source monochromatique de Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm). La désorientation dans le plan  $\phi_{FWHM}$  été déterminée à l'aide des «  $\phi$ -scans » du pic (222) de LZO, et la désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  à l'aide des «  $\omega$ -scans » du pic (004) en distinguant la texture transversale (TD) et longitudinale (RD) à la direction de laminage du substrat, Figure 2.16. La désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  est de  $8^\circ \pm 0,3^\circ$  dans la direction transversale, de  $5.3^\circ \pm 0,2^\circ$  dans la direction de laminage et la désorientation dans le plan est de  $7^\circ \pm 0,3^\circ$  dans le plan. Les différentes valeurs de textures de la couche de LZO et du substrat de NiW sont résumées dans le Tableau 2.2, et correspondent à l'étude globale de diffraction de rayons X des différents échantillons réalisés.

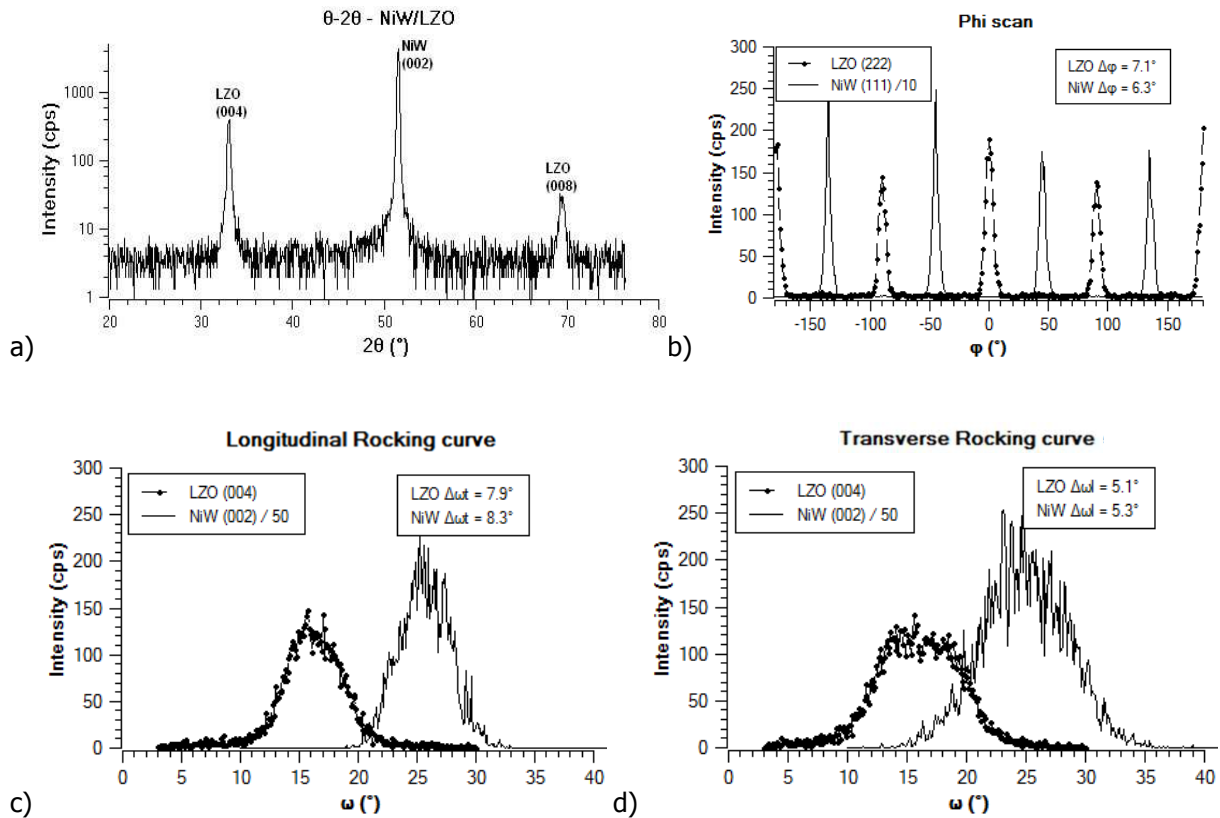


Figure 2.16 Etude complète de la texture d'un échantillon de NiW/LZO par DRX, (a)  $\theta$ - $2\theta$  échelle logarithmique, (b)  $\phi$ -scan et  $\omega$ -scan dans les directions longitudinale (c) et transversale (d), échelles linéaires ; la direction transversale est représentée par Ni(100)

L'étude DRX (Figure 2.16) démontre que la majorité des grains ont une orientation (00 $l$ ) : il n'y a pas de pics correspondant à d'autres orientations sur le diagramme  $\theta$ - $2\theta$ . Cette étude montre aussi que le film de LZO a nucléé sur le substrat avec une texture biaxiale tournée à  $45^\circ$ , comme le prédit le

modèle correspondant à l'arrangement le plus favorable énergétiquement (minimisation du désaccord de paramètres de maille, Figure 2.9). On voit clairement sur les  $\phi$ -scans (Figure 2.16.d) et les figures de pôles (Figure 2.9) que les structures sont décalées de  $45^\circ$  suivant l'angle d'Euler  $\phi$ .

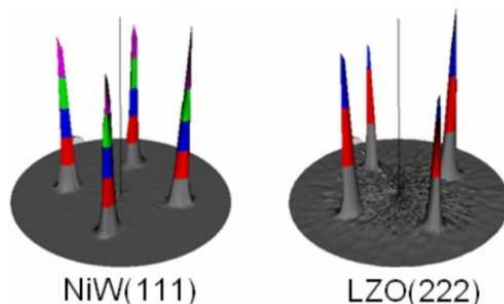


Figure 2.17 Figures de pôle réalisées par diffraction de rayons X sur un échantillon de NiW/LZO : NiW suivant la réflexion (111) et LZO suivant la réflexion (222)

substrat	Texture dans le plan		Texture hors du plan		
	NiW	LAO	Ni RD	Ni TD	LAO
LZO	(222) $7^\circ \pm 0.3^\circ$	(222) $1^\circ$	(004) <sub>RD</sub> $5.3^\circ \pm 0.2^\circ$	(004) <sub>TD</sub> $8^\circ \pm 0.3^\circ$	(004) $0.7^\circ$
NiW	(111) $6^\circ \pm 0.5^\circ$	-	(002) <sub>RD</sub> $5.5^\circ \pm 0.2^\circ$	(002) <sub>TD</sub> $9^\circ \pm 0.3^\circ$	-

Tableau 2.2 Valeurs de largeurs des pics à mi hauteur (FWHM) correspondant à la texture dans le plan  $\phi_{FWHM}$  et à celle hors du plan  $\omega_{FWHM}$  pour des échantillons de NiW/LZO

Les couches de LZO ont une mosaïcité bien plus faible lorsqu'elles sont déposées sur un monocristal de LAO : la texture dans le plan  $\phi_{FWHM}$  est de l'ordre de  $1^\circ$ , et de  $0.7^\circ$  hors du plan  $\omega_{FWHM}$ . Ces résultats démontrent que la texture cristallographique de la couche de LZO dépend essentiellement de la qualité du substrat, et que la texture de LZO est de même ordre que celle du substrat choisi.

#### 2. 4. 2. 2 Structure des couches de LZO

La détermination de la structure (fluorite ou pyrochlore) des couches de LZO a été réalisée dans un premier temps par diffraction de rayons X (Figure 2.18), puis dans un second temps par diffraction d'électrons dans un microscope électronique en transmission.

Nous avons détecté la présence de la phase pyrochlore dans nos échantillons à l'aide des réflexions (111) et (313), correspondant respectivement aux distances inter-réticulaires de  $6.24 \text{ \AA}$  et  $2.48 \text{ \AA}$ , qui n'existent pas dans la structure fluorite. Le  $\phi$ -scan (111), mesurée à  $2\theta = 14.2^\circ / \chi = 54.7^\circ$ , montre quatre réflexions et le  $\phi$ -scan (313), mesuré à  $2\theta = 36.2^\circ / \chi = 46.5^\circ$ , montre huit réflexions. Ces résultats correspondent au modèle théorique de la structure Fd3m décrit par Sleight [Sle68], et aux simulations effectuées sur le logiciel Carine<sup>®</sup>. L'existence de ces réflexions prouve la présence de la

structure pyrochlore dans nos couches de LZO, mais pas nécessairement dans le volume entier : la coexistence des 2 structures est envisageable [Kno06].

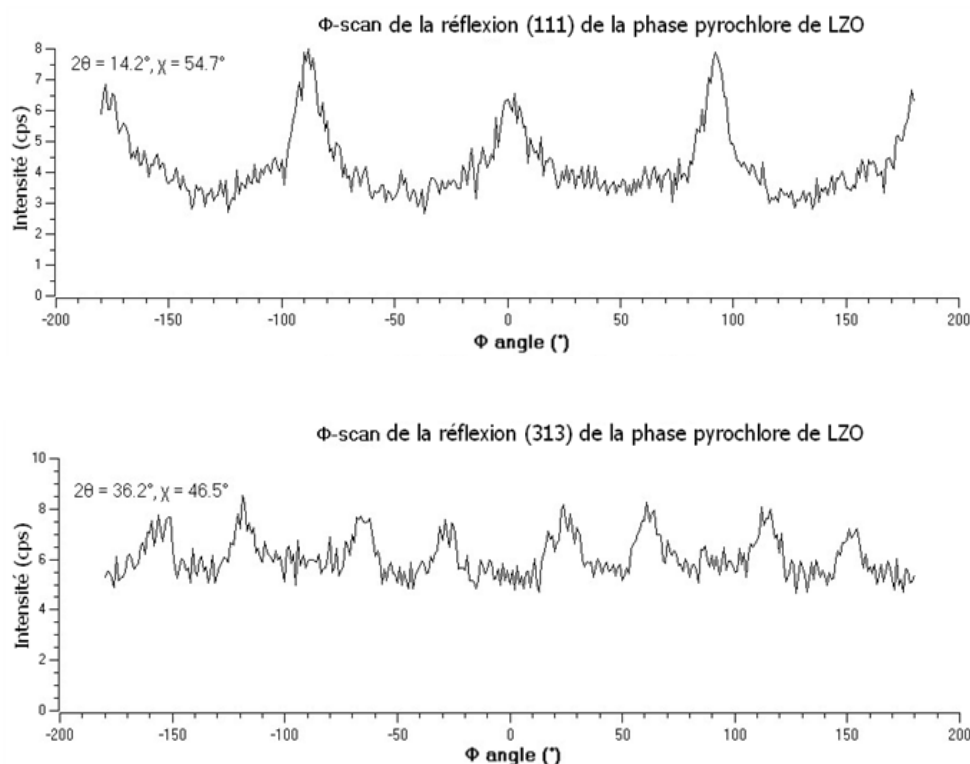


Figure 2.18  $\phi$ -scans des réflexions (111) et (313) de la structure pyrochlore, respectivement à  $2\theta = 14.2^\circ/\chi = 54.7^\circ$  et  $2\theta = 36.2^\circ/\chi = 46.5^\circ$

#### 2. 4. 2. 3 Influence de l'épaisseur sur la qualité cristalline

Nous avons déposé des couches de LZO de différentes épaisseurs sur des substrats de NiW afin d'étudier l'influence de l'épaisseur sur la qualité cristalline des couche tampons et ensuite sur les qualités structurales et supraconductrices des couches d'YBCO (section 3.6).

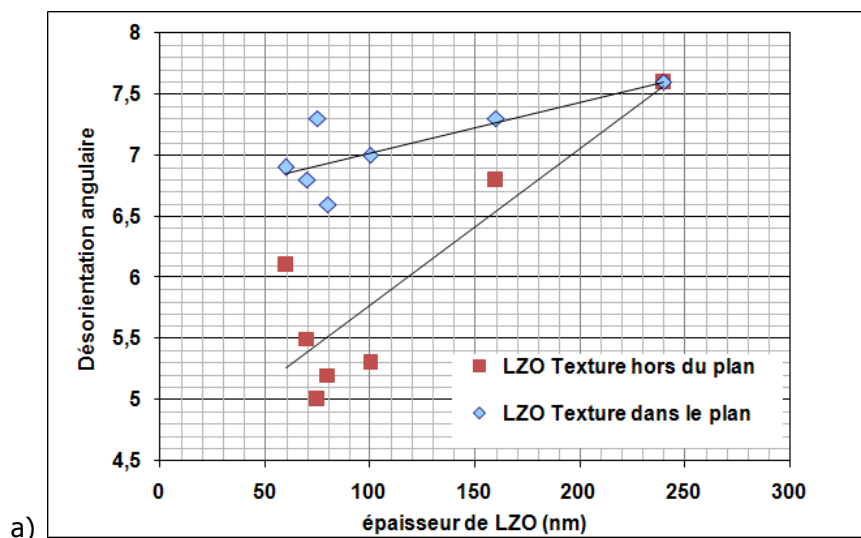
Les épaisseurs inférieures à 80 nm ont été obtenues en utilisant une faible vitesse de retrait des substrats de la solution de précurseur, et les fortes épaisseurs ( $e \gg 80$  nm) en déposant deux ou trois couches successives de LZO. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 2.3. Les multicouches ont été réalisées en utilisant un recuit de cristallisation entre chaque couche. La couche de 100 nm a été déposée en utilisant une solution plus froide (20°C au lieu de 45°C), et donc plus visqueuse. Lors des dépôts de LZO par MOD, la solution de précurseurs est chauffée à 45°C par le système de séchage des films (lampes IR). Cependant il est possible de réaliser le premier dépôt d'une série à plus basse température (20°C) afin d'augmenter l'épaisseur de la couche déposée. Ce défaut de chauffage de la solution est un réel problème : il est préférable de ne pas faire varier la température de la solution pour éviter qu'elle ne précipite. L'épaisseur des couches a été estimée à l'aide de la table de couleur des couches tampon de LZO (Tableau 2.1).

Epaisseur de la couche	Vitesse de retrait	Concentration de la solution	Nombres de couches	Température de recuit
60 nm	25 mm/min	0.7 M	1	960°C
70 nm	35 mm/min	0.7 M	1	960°C
80 nm	55 mm/min	0.7 M	1	960°C
90 nm	66 mm/min	0.7 M	1	960°C
100 nm	66 mm/min avec une solution froide	0.7 M	1	960°C
160 nm	66 mm/min	0.7 M	2	960°C
240 nm	66 mm/min	0.7 M	3	960°C

Tableau 2.3 Conditions opératoires de réalisation des couches de LZO de différentes épaisseurs

L'analyse des résultats de diffraction (Figure 2.19) sur les différentes couches montre une augmentation de l'intensité du pic (004) de LZO avec l'épaisseur. Cette augmentation suit une loi quasi linéaire. Ce résultat suggère qu'il y a une reprise d'épitaxie dans le cas de la croissance de couches multiples (dans le cas inverse l'intensité diffractée n'évoluerait pas) et donc que la surface des couches de LZO possède une bonne qualité cristalline.

Cependant cette analyse montre aussi qu'il y a une perte de texture sur les couches les plus épaisses. Cette perte évolue linéairement avec l'épaisseur. Au-delà le 150 nm d'épaisseur, la qualité des couches est globalement réduite : la désorientation moyenne dans le plan est supérieure à 7° et celle hors du plan atteint les 7°, seuil au-delà duquel la couche supraconductrice risque d'être trop désordonnée pour transmettre de grandes quantités de courant. Il n'est donc pas pensable de réaliser des couches tampon dont l'épaisseur est supérieure à 150 nm.



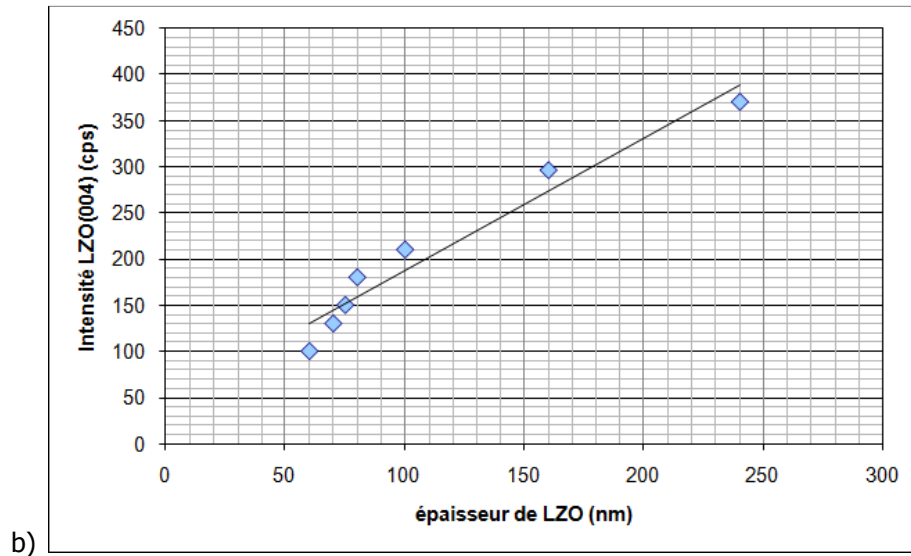


Figure 2.19 Etude XRD de l'influence de l'épaisseur sur la qualité cristalline des couches de LZO : quantification de la texture dans le plan et hors du plan (a) de couches de LZO, et variation de l'intensité du pic (004) de LZO (b): la perte de texture évolue linéairement avec l'épaisseur et la valeur de l'intensité du pic (004) suit une loi logarithmique

### 2. 4. 3 Microstructure des couches de LZO

#### 2. 4. 3. 1 Etude de la couche de LZO

La couche de LZO, déposée par MOD dans des conditions standard (couche de 80 – 100 nm cristallisée à 960°C), reproduit les motifs initiés par les grains du substrat, Figure 2.15 . La distribution des grains de LZO (grains de 30-50 nm, cf Figure 2.20) sur un même grain de NiW est homogène. Cette couche absorbe les défauts topologiques de la surface de NiW : la rugosité est plus faible (rugosité hors joint de grain  $R_{rms} = 1.1$  nm contre 4,5 nm pour le NiW, Figure 2.10).

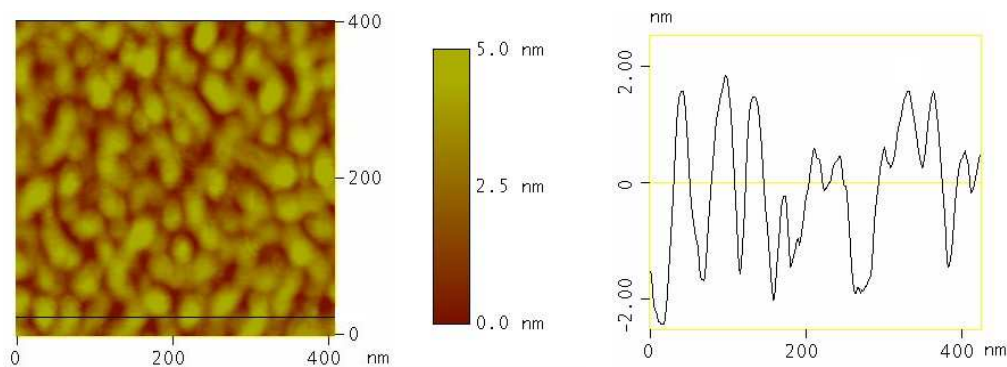


Figure 2.20 Image AFM à fort grossissement d'une couche de LZO sur NiW : la rugosité de la couche est de l'ordre du nm (hors sillon de NiW)

Ces résultats sont meilleurs que ceux obtenus par Sathyamurthy et al. ( $R_{rms} = 5.4$  nm) [Sat04] ou Knoth et al. ( $R_{rms} = 3$  nm) [Kno06] pour des échantillons traités à plus haute température (1100°C). Il

paraît clairement que la température de recuit a une influence non négligeable sur la qualité de la surface. Il est donc difficilement envisageable de traiter les couches tampon de LZO à des températures supérieures à 1000°C, sachant que l'obtention d'une surface lisse est essentielle pour garantir une bonne reprise d'épitaxie de la couche supraconductrice ou d'une couche tampon supplémentaire.

### 2. 4. 3. 2 Etude EBSD

L'étude cristalline de la surface des couches de LZO a été réalisée par EBSD. Les images obtenues sur NiW et sur NiW/LZO n'ont pas été réalisées sur les mêmes échantillons, mais sont représentatives de l'ensemble des échantillons.

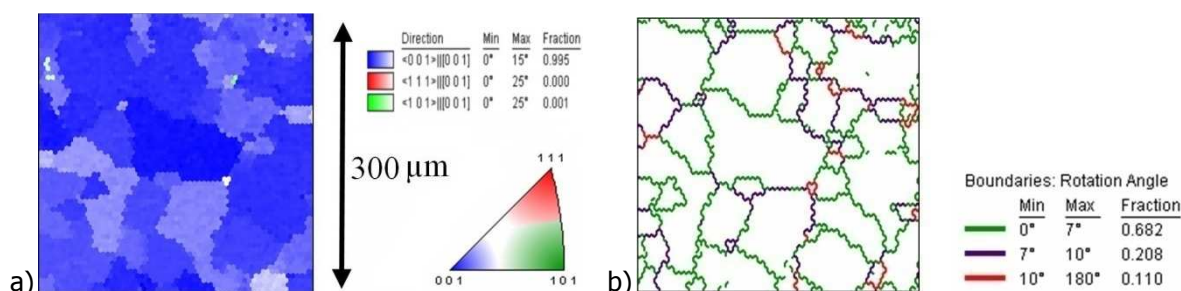


Figure 2.21 Cartographies EBSD (a) et des joints de grains de la couche de LZO (b)

Comme nous l'avons déjà constaté en DRX (diagramme  $\theta$ - $2\theta$ , Figure 2.16.a), la majorité des grains de LZO sont préférentiellement orientés selon l'axe  $\langle 001 \rangle$  : la proportion de grains ayant une désorientation inférieure à 15° avec la normale de l'échantillon est proche de 100 % (99,5% pour la couche tampon, contre 99% pour le substrat). Quelques très rares grains désorientés (rouge, vert ou blanc) peuvent être détectés à la surface des couches de LZO. Cette étude prouve que les couches de LZO sont texturées en surface, ce qui est essentiel pour une croissance texturée des films supraconducteurs. La qualité de la surface a été validée par la croissance de couche multiple de LZO.

Nous avons également étudié la distribution des joints de grains (Figure 2.21.b) afin de visualiser le chemin de percolation entre les différents grains ou groupe de grains de LZO. Nous avons gardé les mêmes fenêtres que celles choisies pour l'étude du substrat. La couche de LZO reproduit la microstructure des grains du substrat : des ensembles de cristallites de LZO (de 30 - 50 nm, Figure 2.20) suivent l'orientation donnée par un grain de NiW (50 - 100 μm) sous-jacent. Une étude comparative des cartographies des joints de grains de NiW et de LZO montre cependant que la couche de LZO ne reproduit pas parfaitement la microstructure du substrat : la désorientation intergranulaire est plus faible dans le film de LZO que dans le substrat. La proportion des joints de grains marquant une désorientation entre 2 grains inférieure à 7° est de l'ordre de 70% pour la couche de LZO contre 50% pour le substrat (Figure 2.21.b en vert).

## 2. 4. 3. 1 Mécanisme de croissance de LZO sur substrat métallique texturé

## a. Modèle de croissance de Budai

La rectification de la désorientation au niveau des joints de grains pourrait être due à un mécanisme de croissance à haute température décrit par Budai et al. dans le cas d'une couche de  $\text{CeO}_2$  déposée par PLD sur un substrat métallique de Ni obtenu par laminage [Bud03].

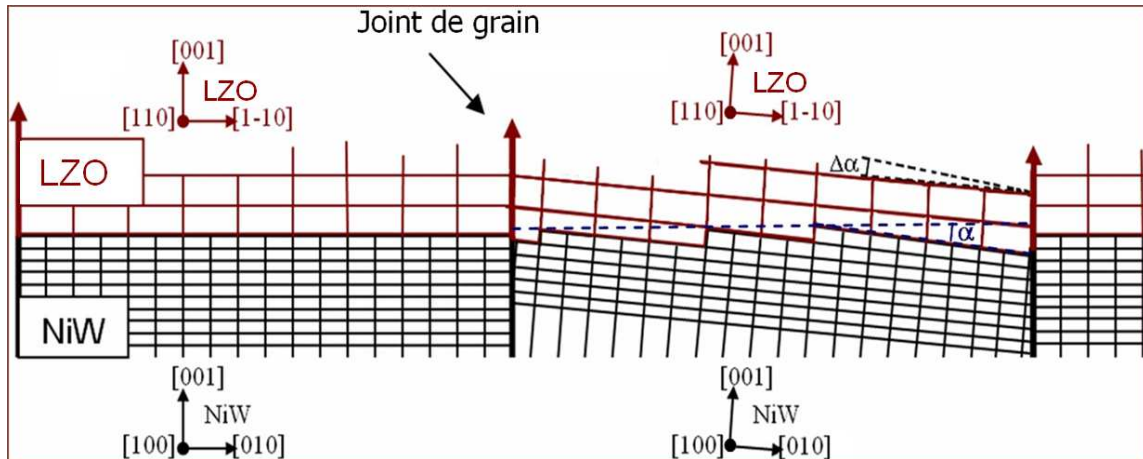


Figure 2.22 *Modèle de croissance de LZO sur les grains de NiW : la couche de LZO a tendance à croître normalement au plan vicinal moyen de la surface du substrat plutôt que de respecter parfaitement l'orientation normale au grain sur lequel elle croît*

Ce mécanisme est géré par l'angle de désorientation locale ( $\alpha$ ) d'un grain par rapport à la surface de l'échantillon (ou plus simplement de ses proches voisins) qui induit un angle ( $\Delta\alpha$ ) entre la surface du substrat et la direction de croissance de LZO. Afin de minimiser l'énergie requise pour la croissance, au-delà d'une certaine épaisseur (50 nm), la couche de LZO a tendance à se relaxer et croît perpendiculairement à la surface vicinale du substrat plutôt que normalement aux différents grains de NiW sous-jacents. Il a été démontré par Budai et al. que plus l'angle de désorientation entre un grain de Ni et la surface du substrat est important, plus la relaxation de la couche de  $\text{CeO}_2$  est importante. Cela explique pourquoi la couche tampon ( $\text{CeO}_2$  ou LZO) déposée à haute température sur un substrat métallique de NiW gomme les désorientations majeures au niveau des joints de grains et améliore la texture en surface. Une telle rectification de la surface permet d'avoir un chemin de percolation de meilleure qualité pour la couche d'YBCO.

D'après ce modèle, la désorientation devrait diminuer pour des couches plus épaisses, car la variation de  $\Delta\alpha$  est linéaire avec l'épaisseur des couches. Cependant ce n'est pas notre cas : les couches de  $\text{LZO}_{\text{MOD}}$  présentent une plus forte désorientation angulaire (dans le plan et hors du plan) pour des couches épaisses. Ceci indique que d'autres paramètres comme la taille des grains, et leur mobilité lors du frittage, interviennent lors du processus MOD.

## b. Nouveau modèle de croissance

Dans le cas de nos couches de LZO, la rectification de la désorientation angulaire au niveau des joints de grains du NiW par les cristallites de LZO pourrait être liée à la différence de taille entre les grains de LZO ( $\approx 50$  nm) et ceux de NiW ( $\approx 50$   $\mu$ m).

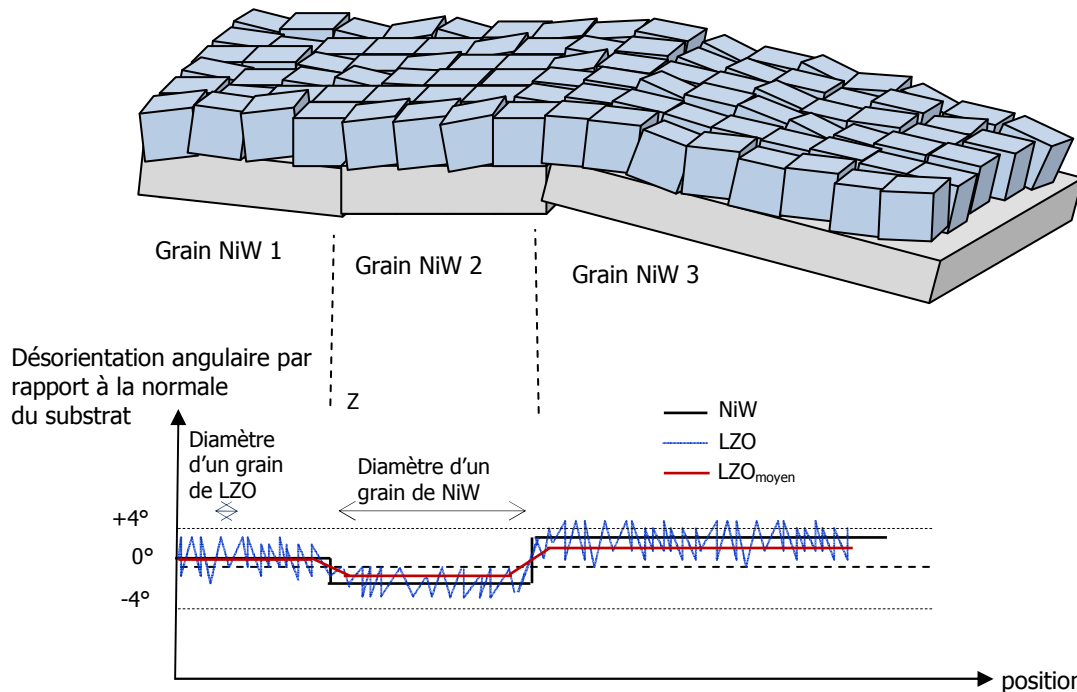


Figure 2.23 *Modèle de croissance des grains de LZO sur les grains de NiW : la statistique de désorientation des grains de LZO moyenne celle des grains de NiW*

Prenons l'hypothèse que la désorientation des grains de LZO soit de type gaussienne suivant l'orientation donnée par les différents grains du substrat, Figure 2.23. Elle peut alors être représentée comme un bruit haute-fréquence de faible amplitude sur un signal basse fréquence (désorientation angulaire des grains de NiW). Ce bruit fait alors ressortir l'information globale de l'orientation de la surface du substrat et estompe celle des joints de grains. Ce modèle est une analogie avec le traitement de l'image : en appliquant un faible bruit sur une image, certains détails (taches, points blancs, lignes parasites) s'estompent au profit de l'information générale contenue dans l'image. Ce modèle pourrait expliquer comment la couche de LZO « gomme » les désorientations provenant des joints de grains du substrat.

De plus, nous avons précédemment observé que pour de fortes épaisseurs de LZO la désorientation des cristallites est plus importante (cf section 2.4.2.4). Il se pourrait alors que cette augmentation de la désorientation de la couche de LZO estompe d'autant plus l'information provenant des différents grains du substrat au profit de l'orientation définie par la surface moyenne du substrat. Dans ce cas, les désorientations de la couche de LZO provenant des joints de grains du substrat deviendraient négligeables. Dans le cadre de ce mode de croissance, il semblerait alors nécessaire de trouver une épaisseur qui offre un compromis entre la perte de texture et l'absorption des désorientations causées par les grains du NiW (voir section 3.6). En effet, si la désorientation des



couches de LZO est trop importante, la reprise d'épithaxie de la couche d'YBCO sera de mauvaise qualité.

#### 2. 4. 3. 2 Etude nano-structurale : Imagerie TEM

##### a. La microscopie électronique en transmission (TEM)

L'étude HRTEM (TEM haute résolution) a été réalisée par L. Rapenne et al. [Rap08] sur des couches de LZO déposées sur des monocristaux de LAO par MOD. Les substrats monocristallins ont été utilisés pour 2 principales raisons : l'amincissement des échantillons est plus aisé que sur des substrats ductiles comme le NiW et ils représentent un modèle cristallographique parfait, ce qui facilite l'observation à haute résolution et l'interprétation des résultats. Les résultats obtenus sont applicables aux conducteurs déposés sur substrats métalliques uniquement si l'on prend l'hypothèse que les mécanismes de croissances sont indépendants du substrat. Cette hypothèse sera confirmée plus tard par l'étude TEM d'un conducteur déposé sur NiW.

L'étude de microscopie électronique en transmission couplée à la diffraction d'électrons a été menée sur un microscope électronique en transmission JEOL 2011 opérant à 200 kV avec une résolution de 0.19 nm. Les coupes transverses d'échantillons ont été réalisées par la méthode tripode. Les échantillons ont été polis des deux cotés avec des disques imprégnés de poudre de diamant (de 15  $\mu\text{m}$  à 0,5  $\mu\text{m}$ ) jusqu'à obtenir une épaisseur de l'ordre de 15  $\mu\text{m}$ , puis pour finir un amincissement ionique à bas angle a été utilisé pour obtenir une épaisseur finale inférieure au  $\mu\text{m}$ .

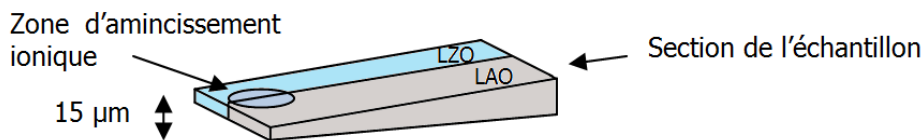


Figure 2.24 Schéma d'un échantillon préparé pour une étude TEM en coupe transverse

L'amincissement ionique engendre des diffusions atomiques dans la couche d'YBCO, c'est pourquoi la partie supraconductrice des échantillons n'a pas été étudiée par cette technique.

##### a. Observation TEM de couche de LZO déposée par MOD sur LAO

La Figure 2.25 présente une image TEM à faible grossissement d'un échantillon de LAO/LZO obtenu dans des conditions standard de dépôt (550°C/h à 980°C). Cette image laisse entrevoir une couche homogène de LZO de 80 nm d'épaisseur. Cette observation confirme les mesures effectuées par réflectométrie et la relation établie entre l'épaisseur et la réflectivité des couches obtenues (Tableau 2.1).

Une observation à plus fort grossissement en HRTEM permet de distinguer les plans atomiques du substrat et de la couche de LZO (Figure 2.26). L'analyse des clichés de diffraction montre que la couche de LZO croît à 45° sur LAO : lorsque le substrat est en axe de zone [100], la couche de LZO est en axe de zone [110]. L'indexation complète du cliché de diffraction prouve que la couche de LZO croît selon la structure pyrochlore (Fd3m) : les points correspondant aux plans (1-11) et (3-3-1)

n'existent pas dans la structure fluorite. De plus, sur l'image haute résolution il est possible de distinguer la sur-structure correspondant à la maille pyrochlore ( $a_{\text{pyrochlore}} = 2 \cdot a_{\text{fluorite}}$ , Figure 2.26.a).

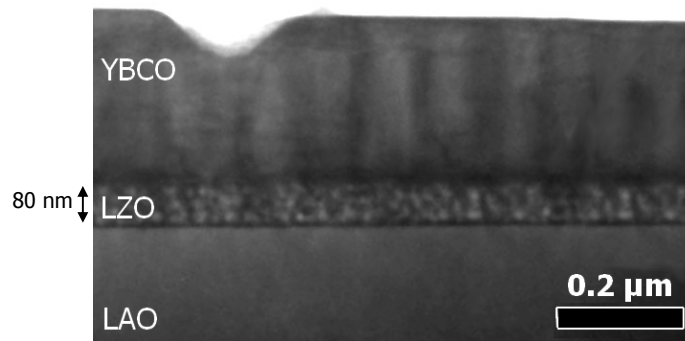


Figure 2.25 Image TEM à faible grossissement de l'hétérostructure LAO/LZO obtenue dans des conditions standard de synthèse - axe de zone  $[100]$  de LAO

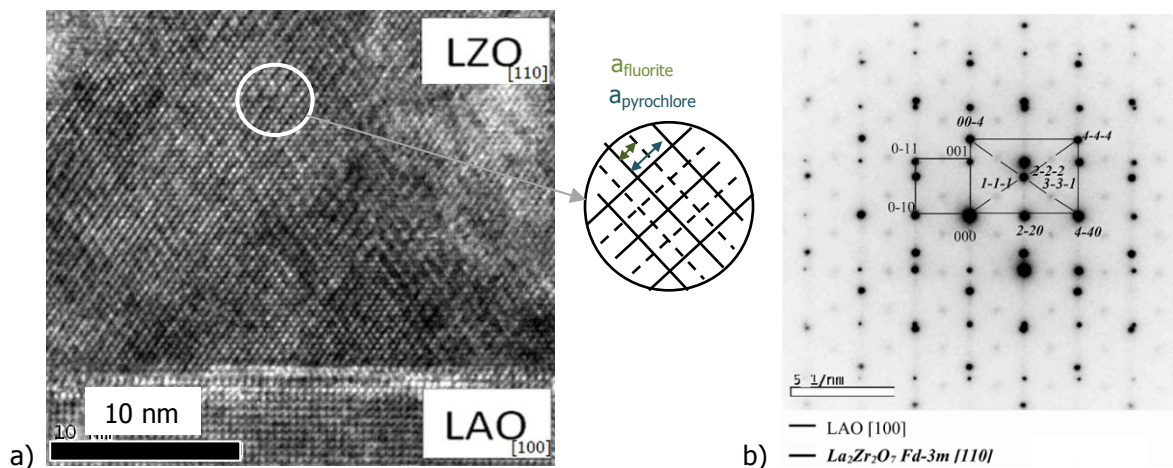


Figure 2.26 (a) Image HRTEM à fort grossissement de l'hétéro-structure LAO/LZO obtenue dans des conditions standard de synthèse, et (b) clichés de diffractions indexés de LZO et LAO

En observant la couche de LZO dans son ensemble (Figure 2.27.a), on constate qu'elle présente des zones fortement contrastées.

Ce contraste a trois origines possibles :

- Un contraste cristallographique
- Un contraste de numéro atomique
- Un contraste de densité

Cette morphologie pourrait, à première vue, être interprétée comme étant due à une couche polycristalline. Cependant, le cliché de diffraction réalisé sur la totalité de la couche (Figure 2.26.b) ne présente pas d'anneau (caractéristique d'un matériau polycristallin) et les transformées de Fourier (FFT, Figure 2.27.b), réalisées sur différentes zones (claires et sombres), prouvent que la totalité de la couche est texturée sous la forme pyrochlore. De plus, la continuité des plans atomiques à travers les

différentes zones de contrastes prouve que la couche de LZO est quasi monocristalline. Seule la présence de quelques Moirés indique l'existence de grains légèrement désorientés.

L'hypothèse d'un contraste cristallographique n'est pas compatible avec les clichés de diffraction et FFT précédents : la totalité de la couche est composée de LZO pyrochlore. Le contraste causé par le numéro atomique serait associé d'une composition inhomogène de la couche, ce qui n'est pas non plus compatible avec le cliché de diffraction.

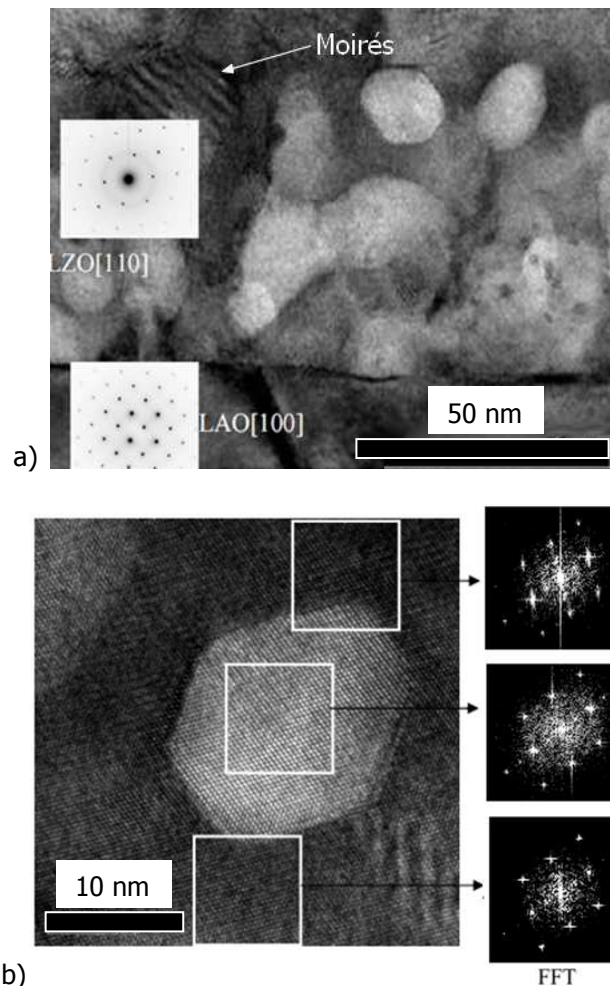


Figure 2.27 (a) image TEM et clichés de diffraction de l'hétéro-structure LAO/LZO, et (b) image HRTEM d'une zone fortement contrastée de la couche de LZO avec des clichés FFT sur différentes zones contrastées : il n'y a pas de discontinuité cristallographique entre les deux zones et les 3 clichés FFT correspondant sont équivalents - axe de zone [100] de LAO

Nous avons travaillé dans un autre axe de zone de LAO pour voir si cela influence le contraste de la couche de LZO (Figure 2.28). Nous avons incliné l'échantillon d'un angle de  $18.44^\circ$  autour de l'axe [001] pour être orienté selon l'axe de zone [3-10] de LAO. Les conditions de diffraction ayant changées, les cristallites de LZO qui ne seraient pas orientés selon cet axe de zone devraient alors disparaître, et le contraste de la couche de LZO devrait changer. Aucune différence significative n'est

visible dans ces deux images. Ceci prouve, encore une fois, que le contraste observé ne correspond pas à un contraste cristallographique.

A priori le contraste serait donc dû à une différence de densité de la couche, qui peut être expliquée par une épaisseur inégale de la couche (présence de trous, cavités). Dans ce cas, les zones claires correspondraient à des pores présents à différentes profondeurs de la section observée. C'est d'ailleurs l'explication que propose Molina et al. dans son étude TEM des couches de LZO déposées par MOD sur des substrats métalliques à base de Ni [Mol06].

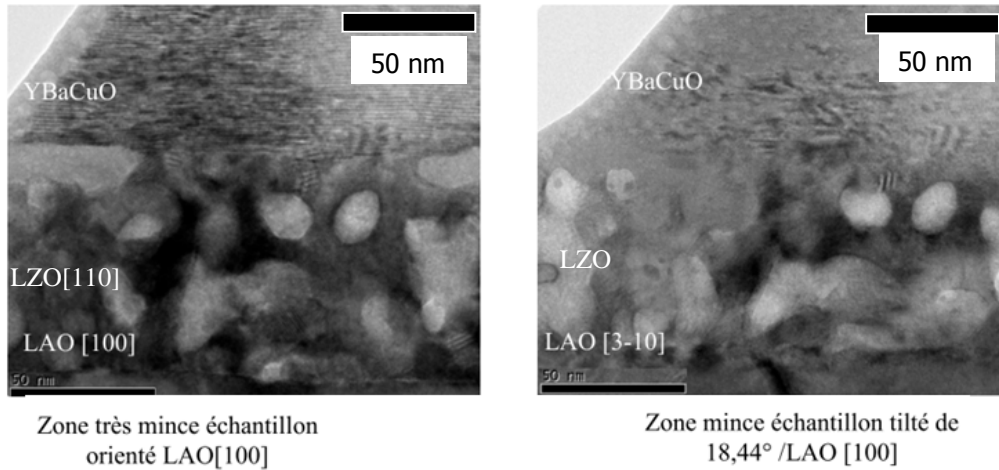


Figure 2.28 Images TEM d'une coupe transverse de l'hétéro-structure LAO/LZO obtenues en travaillant sur deux axes de zone de LAO différents : (1) axe de zone LAO [100], et (2) axe de zone [3-10] pour une rotation de 18,44°

La présence de cavités au niveau des zones claires a été démontrée par l'apparition de franges de Fresnel (Figure 2.29) lors d'une dé-focalisation volontaire de l'image (sous-focalisation et sur-focalisation). Les franges de Fresnel indiquant la présence d'une frontière ou d'un bord, ceci corrobore l'hypothèse de cavités présentes dans la couche de LZO.

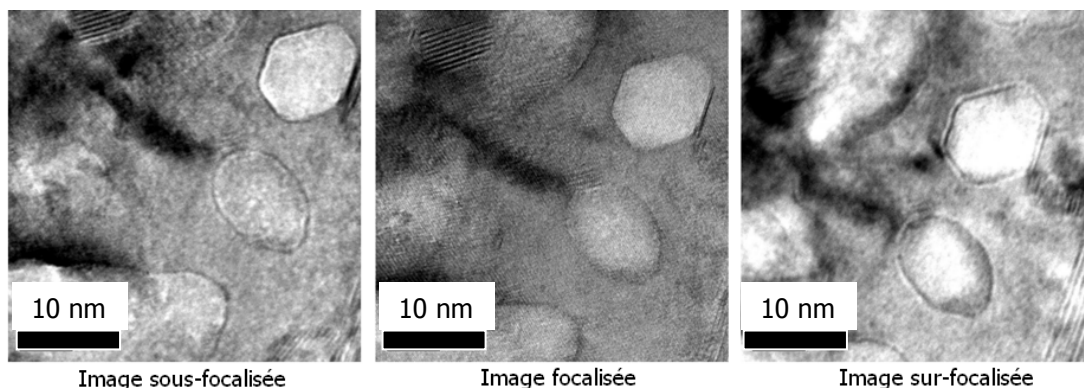


Figure 2.29 Comparaisons d'images TEM de la couche de LZO pour différentes focalisations (image sous-focalisée, focalisée et sur-focalisée) ; les franges de Fresnel autour de la zone claire indiquent la présence d'un bord - axe de zone [100] de LAO

En raison d'une distribution aléatoire des pores dans l'épaisseur et le volume de la couche, il n'est pas aisé de caractériser leur forme. De façon générale les pores ont une forme sphéroïdale, et quelques uns ont une forme hexagonale qui correspond à un front de croissance (111). Le diamètre des cavités est de l'ordre de 10-20 nm.

Nous avons aussi préparé un échantillon par grattage (Figure 2.30) afin de récolter des particules de LZO pour l'observer par TEM. L'échantillon a été observé selon l'axe de zone [001] de LAO. La présence de porosités dans ces particules de LZO prouve que la morphologie observée de la couche de LZO n'est pas due aux effets indésirables de l'amincissement ionique lors de la préparation des échantillons.

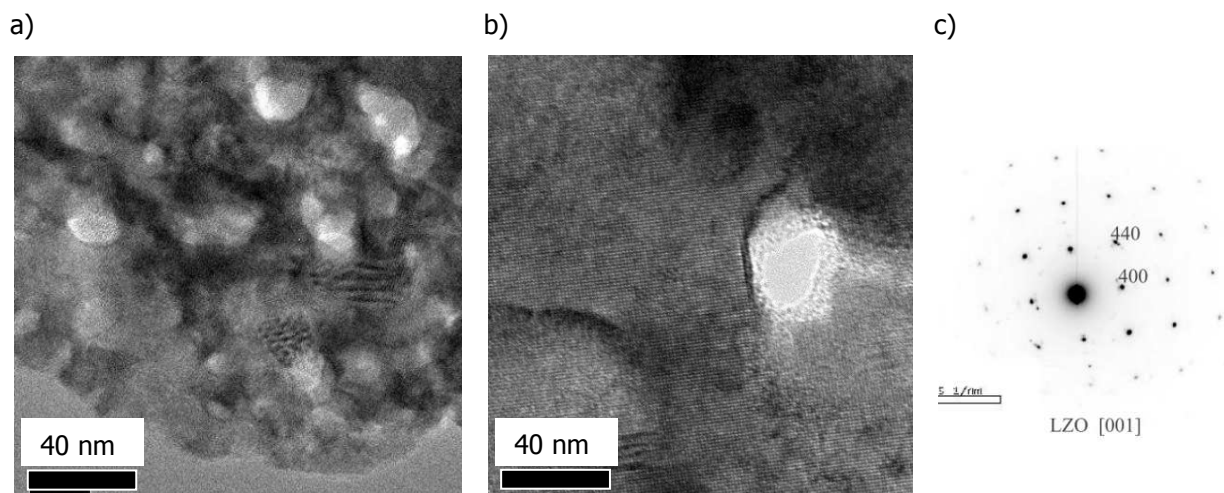


Figure 2.30 Images TEM et cliché de diffraction d'un échantillon préparé par grattage - axe de zone [001] de LAO

#### b. Observation TEM d'une couche mal texturée de $\text{LZO}_{\text{MOD}}$ sur LAO

Parfois certains échantillons de LZO, préparés dans des conditions standard de MOD, ne se forment pas correctement. Si l'on ne tient compte que des résultats obtenus par diffraction de rayons X (Figure 2.31.a) l'échantillon observé semble correctement cristallisé : seul une infime contribution (222) peut être détectée par DRX ( $I(222)/I(002) < 10^{-3}$ ). Cependant, l'observation TEM d'une coupe transverse de ce même échantillon révèle une texturation imparfaite. La couche de LZO est divisée en deux zones ayant un contraste cristallographique différent. La partie proche du substrat a cru par épitaxie de LZO sur LAO, et celle proche de la surface est le résultat d'une croissance polycristalline de LZO (Figure 2.31.b). Il semble donc qu'il y ait une compétition entre nucléation homogène à partir de la surface de LZO et nucléation hétérogène à partir de l'interface avec LAO dans les conditions standard de cristallisation.

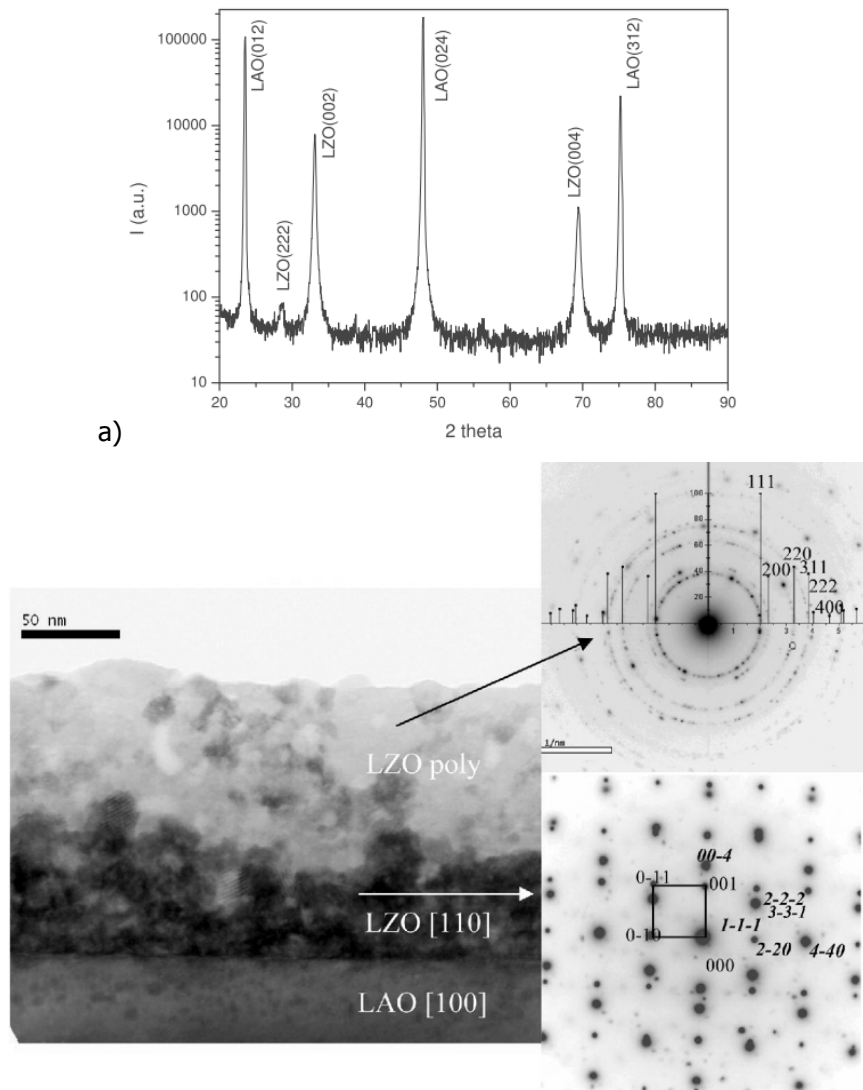


Figure 2.31 Etude d'un « mauvais » échantillon de LAO/LZO : (a) diffraction X, et (b) TEM - axe de zone [100] de LAO

La force motrice ( $\Delta G_v$ ) détermine la probabilité d'obtenir une nucléation dans le volume (nucléation homogène) ou à l'interface (nucléation hétérogène) [Bhu06], cf section 1.4.2.c. La force motrice de cristallisation dépend de l'énergie libre des états des deux matériaux et de la température à laquelle la cristallisation se produit. Dans le cas d'une faible force motrice l'abaissement de barrière liée à la nucléation hétérogène est significatif. Dans le cas contraire, la différence est marginale et les deux processus risquent de se produire. Pour favoriser la différence il est intéressant d'augmenter la température à laquelle la nucléation se produit. L'augmentation de la vitesse de montée en température permet de décaler la température de nucléation vers une plus haute température. Dans une telle configuration, la nucléation se produit préférentiellement à l'interface entre le LZO et le NiW. La croissance cristalline peut alors s'étendre à toute l'épaisseur de la couche de LZO pour former une structure cristalline dont la texture est initiée par celle du substrat.

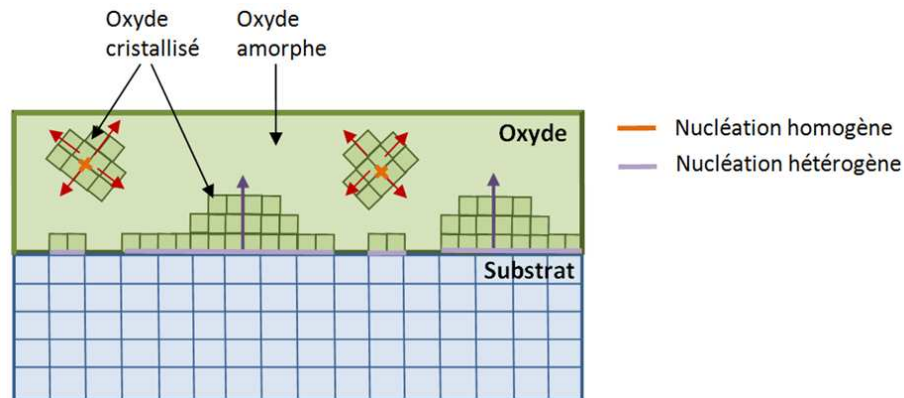


Figure 2.32 Les différents mécanismes de croissance lors de l'étape cristallisation d'un oxyde par MOD

Si un site de nucléation homogène apparaît quelque part dans le volume de la couche, une phase non texturée va cristalliser car il n'y a pas de direction préférentielle de croissance (Figure 2.32). Il est donc important de maximiser la vitesse de montée en température pour favoriser exclusivement la nucléation hétérogène à l'interface LZO/NiW.

c. Observation TEM d'une couche de LZO déposée par MOD sur NiW

Malgré les difficultés rencontrées pour préparer des coupes transverses avec des échantillons ductiles comme les rubans de NiW, nous avons réussi à observer une section de NiW/LZO/YBCO au TEM. La couche de LZO a été déposée et recuite dans des conditions standard (épaisseur 80 nm, recuit à 960°C avec une vitesse de montée en température de 550°C/h).

Les observations effectuées par TEM, Figure 2.33, montrent que les couches de LZO présentent les mêmes porosités lorsqu'elles sont déposées sur des substrats de NiW ou des monocristaux de LAO. De même, la qualité cristalline est identique : les plans atomiques sont continus sur toute la largeur de la couche. Cela démontre que les mécanismes de croissance sont indépendants du substrat.

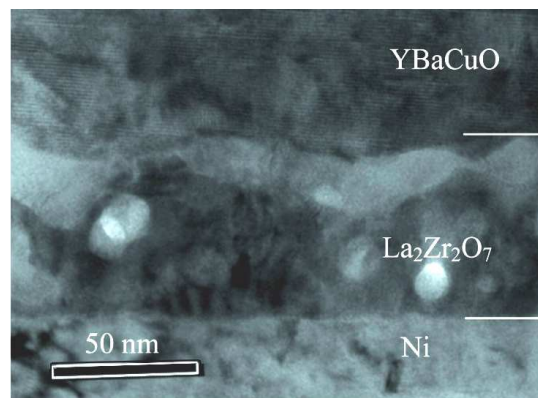


Figure 2.33 Etude TEM d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO - axe de zone [100] de Ni

Nous avons également observé la présence d'oxydes de nickel NiO à l'interface avec le NiW. Ceci démontre que l'oxygène a diffusé au travers de la couche de LZO pendant le dépôt d'YBCO sous atmosphère oxydante. Ce résultat ne semble pas compatible avec les propriétés de barrières de diffusion du LZO. Les porosités présentes dans le film peuvent en être la cause: la densité des films de

LZO et le chemin de diffusion de l'oxygène s'en trouvent réduits. Dans des conditions standard de recuit, il est donc nécessaire d'augmenter l'épaisseur des films de LZO pour augmenter le chemin de diffusion de l'oxygène.

d. Observation TEM d'une couche de LZO déposée par MOCVD sur LAO

Nous avons réalisé plusieurs couches de LZO préparées par MOCVD sur un substrat de LAO afin de déterminer si la présence de porosités est intrinsèque au matériau LZO, ou si cette morphologie est due à la méthode d'élaboration des couches MOD. La solution de précurseur a été préparée à partir de  $\beta$ -dicétones  $\text{La}(\text{tmhd})_3$  et  $\text{Zr}(\text{tmhd})_4$  dissous dans du monoglyme avec un ratio molaire  $\text{La}/\text{Zr} = 1$ . La solution a été vaporisée à  $280^\circ\text{C}$  et la synthèse de la couche est réalisée à  $700^\circ\text{C}$  sous une atmosphère contrôlée de (60% Ar + 40%  $\text{O}_2$ ) à une pression réduite de 5 Torr.

Nous avons au préalable caractérisé l'échantillon par diffraction de rayons X pour confirmer la croissance cristalline de LZO. Nous avons observé la présence des réflexions (331) qui correspondent à la structure pyrochlore. Une coupe transverse de l'échantillon a ensuite été préparée pour une observation TEM à haute résolution.

Une vue générale de la section montre une structure colonnaire de LZO de 400 nm d'épaisseur (Figure 2.34.a). La structure est très compacte sur les 300 nm à partir de l'interface, puis des cristaux colonnaires apparaissent sur les 50 derniers nm. Un cliché haute résolution de l'interface (Figure 2.34.b) laisse entrevoir une croissance épitaxiée à  $45^\circ$  par rapport au substrat. Le cliché de diffraction (Figure 2.34.c) confirme que la couche de LZO est sous la forme pyrochlore. Aucune porosité n'a été observée dans les trois couches MOCVD caractérisées par TEM. Ceci permet d'affirmer que les cavités sont causées par la méthode de synthèse des films, et qu'elles apparaissent lors du recuit MOD.

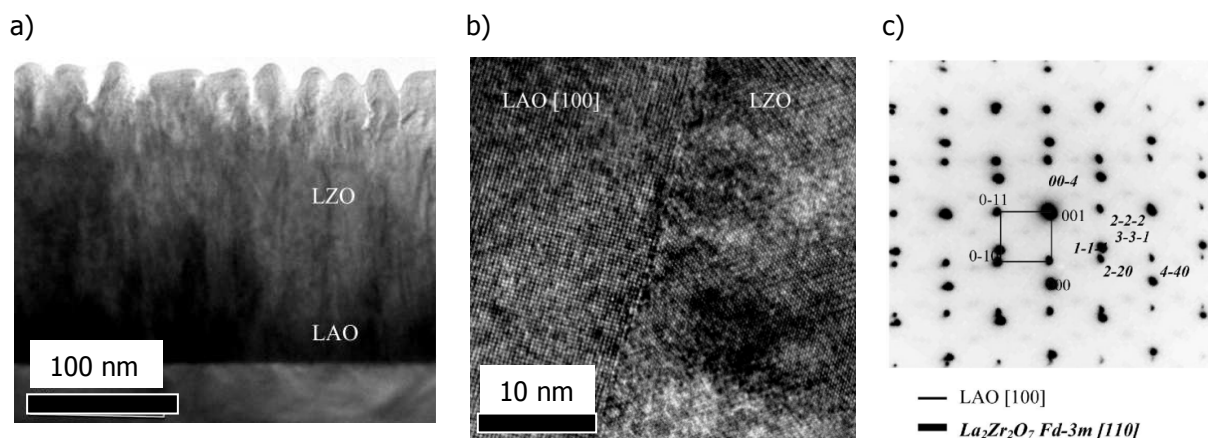


Figure 2.34 Images TEM et cliché de diffraction d'un échantillon de LZO synthétisé par MOCVD sur LAO - axe de zone [100] de LAO

La MOD se produit dans un volume et fait intervenir des phénomènes liés à la décomposition des précurseurs et au frittage lors de la cristallisation. La combinaison de ces phénomènes aboutit à la formation de pores. Le dépôt MOCVD fait intervenir une croissance étagée qui évite l'interférence entre la décomposition des précurseurs et la croissance de la couche.



## 2. 5 Influence des conditions de recuit sur la qualité cristalline de la couche de LZO

### 2. 5. 1 Compétition entre l'apparition des pores et la croissance cristalline

L'apparition des cavités ne peut être expliquée que par les mécanismes qui régissent le procédé MOD, à savoir la pyrolyse et la cristallisation. Il semble que la pyrolyse des précurseurs soit à l'origine de la formation des porosités dans le film de LZO.

En effet nous avons observé, par analyse ATD-TG, que les poudres de La(prop) et de Zr12 finissent de se décomposer après leur cristallisation respective. Les produits relâchés lors de la pyrolyse des précurseurs de La et de Zr, devraient donc former des cavités dans le film amorphe après la fusion des précurseurs. Ces cavités devraient ensuite se trouver piégés dans le film au moment de la cristallisation des précurseurs sous la forme de pores.

### 2. 5. 2 Etude TEM de la cristallisation de la couche de LZO

#### 2. 5. 2. 1 Images à différents instants du recuit

Afin de mieux comprendre les phénomènes qui interviennent lors de la croissance cristalline, nous avons effectué des trempes à différentes températures lors d'un recuit standard de cristallisation de LZO sur LAO: 500°C, 700°C, 850°C et 960°C. La vitesse de montée en température est de 550°C/h. Chaque échantillon a été observé au TEM en coupe transverse, Figure 2.35.

Il apparaît qu'à 500°C et 700°C, la couche de LZO est amorphe (pas de cliché de diffraction), mais contient déjà des pores. Il semble donc que les produits de décomposition des précurseurs soient rapidement piégés dans le film amorphe.

Contrairement aux hypothèses de départ sur la croissance des films de LZO, obtenue pas le biais des mesures ATD-TG (section 2.2.3), au delà de 600°C l'oxyde de zirconium ne forme pas une matrice cristalline qui contient des nano-inclusions de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$ , mais les deux composés cohabitent sous forme amorphe, même au-delà de 700°C. Ensuite après la décomposition de  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_2$  vers 825°C, les cations  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{La}^{3+}$  s'ordonnent, et le film amorphe de LZO se cristallise à partir de l'interface avec LAO. Les porosités restent alors piégées dans le film cristallin de LZO. Leur forme de losange traduit une croissance cristalline suivant un front de croissance (111).

A 850°C, la couche de LZO est dans une phase qui peut être assimilée à la structure fluorite (les points correspondant au plans (1-11) et (331) sont absents des clichés de diffraction). Ensuite, vers 950°C, le film prend sa forme cristalline ordonnée et stable : la phase pyrochlore. Ces résultats sont conformes aux études menées par Kido et al. [Kid91] sur des couches de LZO déposées par PLD : en dessous de 900°C,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  cristallise sous une forme partiellement ordonnée (assimilable à la phase fluorite), tandis qu'au dessus de 1000°C, il cristallise sous sa phase stable et ordonnée (pyrochlore).

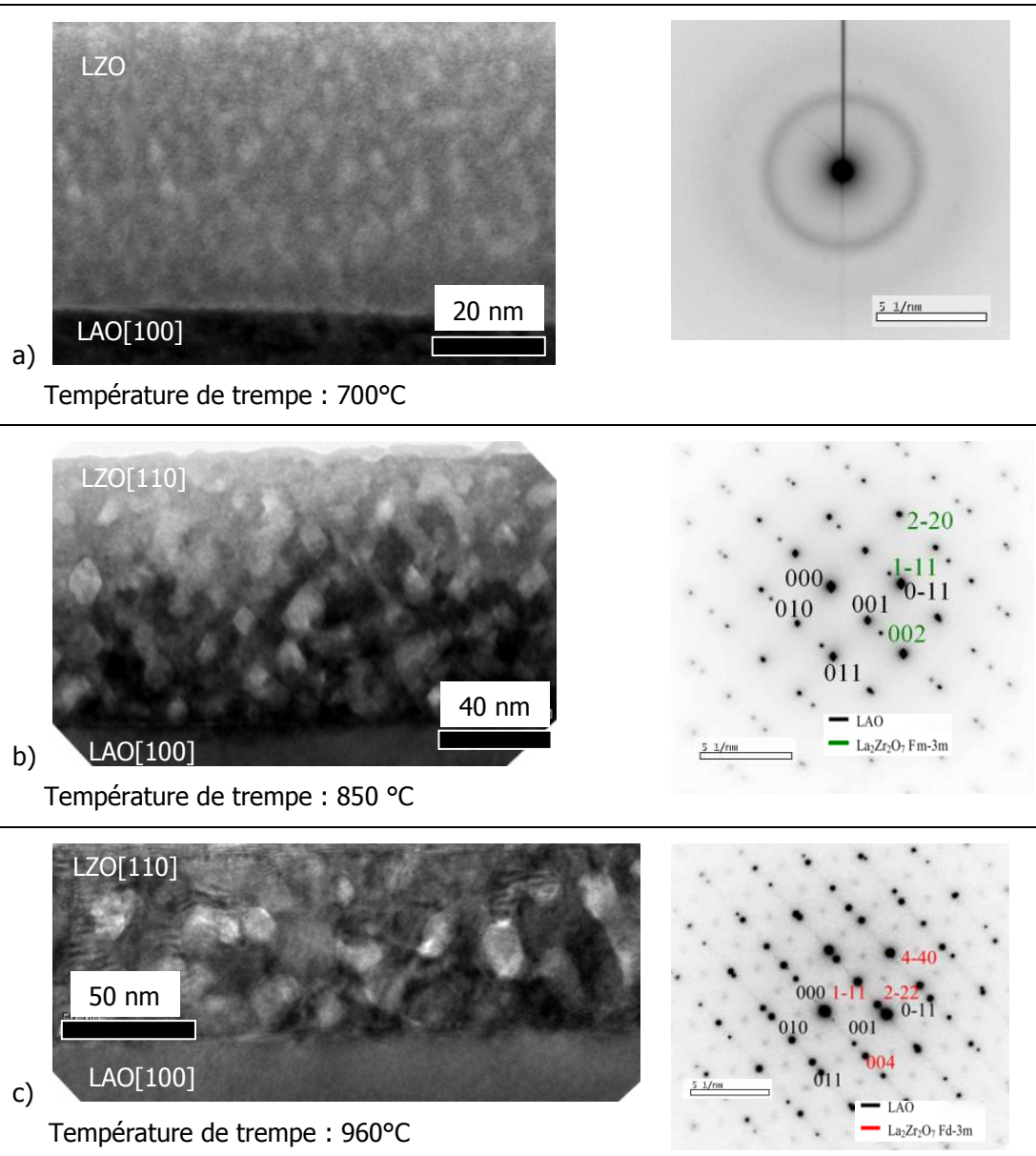


Figure 2.35 Images TEM et clichés de diffraction associés pour des couches de LZO trempées à différents instants du recuit de cristallisation: (a) 700°C, (b) 850°C, et (c) 960°C

### 2. 5. 2. 2 Rampe de montée en température

Grâce aux modèles établis pour la nucléation homogène et hétérogène dans un film mince nous avons constaté que la vitesse de montée en température a une influence majeure sur la cristallisation. L'augmentation de la vitesse de montée en température favorise la nucléation hétérogène et donc une croissance texturée des films. Nous avons réalisé plusieurs échantillons de LAO/LZO<sub>MOD</sub> avec différentes vitesses de montée en température, de 100°C/h à 1500°C/h (vitesse maximale de notre four), pour observer l'influence de ce paramètre sur la morphologie des couches de LZO, Figure 2.36. Les recuits ont été effectués à 960°C pendant 30 min.

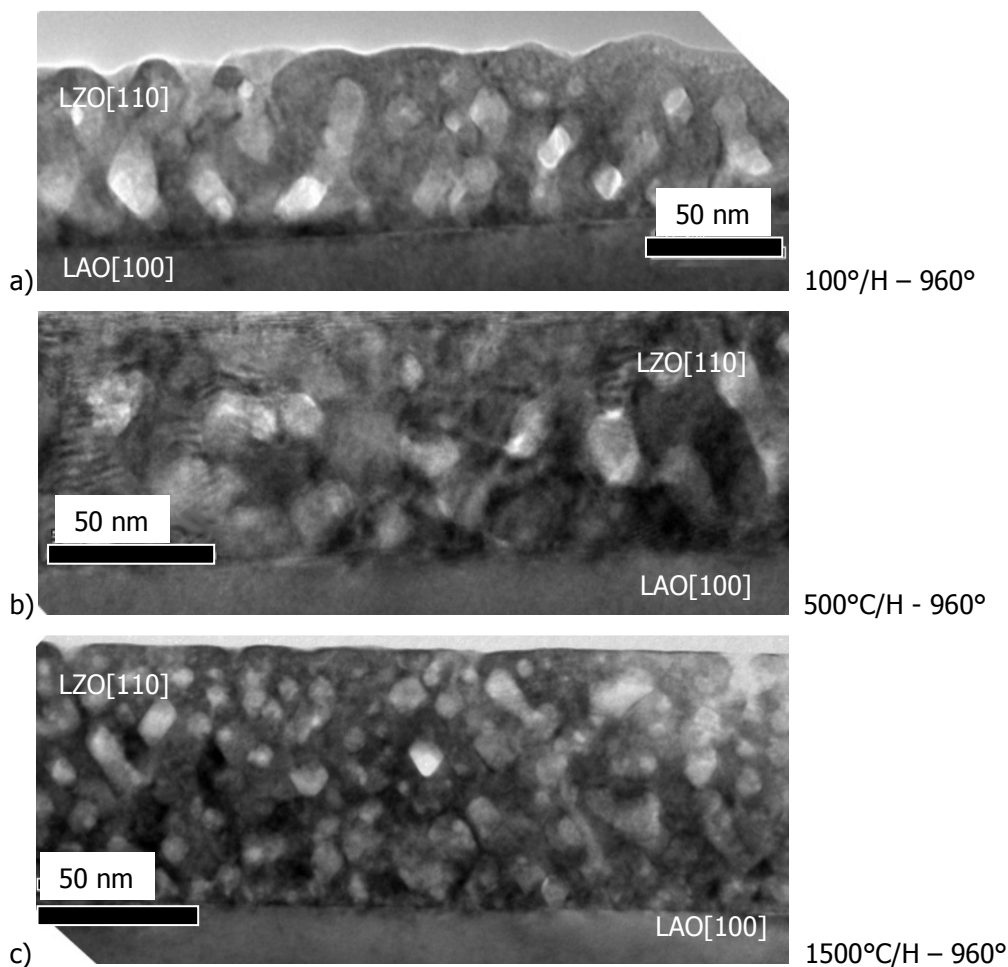


Figure 2.36 Images TEM de LAO/LZO en coupe transverse pour différentes vitesses de montée en température lors du recuit de cristallisation de la couche de LZO : (a) 100°C/h, (b) 550°C/h, et (c) 1500°C/h

Si la vitesse de montée en température est lente (100°C/min), la nucléation et la croissance cristalline se produisent à plus basse température. Pour de telles rampes de recuit, il n'est pas garanti qu'aucun site de nucléation homogène ne se forme à la surface du film et détériore la texture de la couche ; mais nous n'avons pas observé de tel phénomène sur l'échantillon analysé. Nous avons cependant constaté qu'à cette vitesse de montée en température, les cavités coalescent et forment des canaux qui pourraient faciliter la percolation de l'O<sub>2</sub> vers le substrat lors des dépôts par MOCVD. La période durant laquelle les précurseurs se décomposent dans le film en fusion est plus longue, ce qui permet aux cavités de migrer vers la surface du film.

Pour des vitesses de montée en température plus importantes (1500°C/min), la température de cristallisation est décalée vers les hautes températures et le front de cristallisation se propage rapidement : ceci garantit une croissance épitaxiée du film de LZO. De plus, il apparaît que les pores sont piégés rapidement après leur formation, lors de la solidification du film. Les cavités obtenues sont disjointes et de taille nanométrique. Le chemin de diffusion de l'O<sub>2</sub> est alors plus grand ; les films ainsi

obtenus devraient donc mieux limiter la diffusion d'O<sub>2</sub>. Dans le cas de recuits standard (550°C/h), les cavités ont légèrement coalescé, mais ne forment pas de canaux jusqu'en surface.

Ceci démontre qu'il est important d'augmenter la vitesse de montée en température, non seulement pour favoriser la croissance hétérogène, mais aussi pour réduire au maximum la coalescence des pores afin de minimiser la migration de l'oxygène dans la couche de LZO.

## 2. 6 Dépôt d'une couche additionnelle de CeO<sub>2</sub> par MOCVD

La couche tampon de CeO<sub>2</sub> a déjà fait ses preuves et est utilisée dans de nombreuses architectures comme couche réceptrice pour le film d'YBCO. Leurs paramètres de maille sont proches (-0.52% de désaccord de maille) et CeO<sub>2</sub> est chimiquement stable vis à vis d'YBCO. Plusieurs équipes de recherche ont obtenus des films d'YBCO de très bonne qualité sur cette couche tampon [Par07]. C'est pourquoi nous avons déposé une couche supplémentaire de CeO<sub>2</sub>, à titre de comparaison avec les résultats obtenus sur une unique couche tampon de LZO.

### 2. 6. 1 Conditions expérimentales

Les couches tampon de CeO<sub>2</sub> ont été déposées par MOCVD à injection sur des substrats de NiW protégés par une couche de 80 nm de LZO<sub>MOD</sub> et sur des monocristaux de LAO recouvert d'une couche de LZO pour comparaison. Les échantillons sont préalablement nettoyés aux ultrasons dans le l'iso-propanol pendant 10 min afin d'éliminer les impuretés présentes en surface. La solution de précurseurs est préparée à partir de β-dicétonates Ce(tmhd)<sub>2</sub> dissous dans du n-heptane avec une concentration de [Ce(tmhd)<sub>2</sub>]=0.02 M. La solution est vaporisée à 240°C et la synthèse de la couche est réalisée à 800°C à une pression réduite de 5 Torr, sous une atmosphère contrôlée de (80% Ar + 20% O<sub>2</sub>). Les autres paramètres de dépôt sont résumés dans le Tableau 2.4. Après dépôt, les échantillons sont refroidis sous Ar.

T(°C) de dépôt / d'évaporation	Précurseurs	Concentration	fréquence d'injection / temps d'ouverture	Flux de Gaz	Pression
800 °C / 240 °C	Ce(tmhd) <sub>2</sub>	[Ce] = 0.02 M	2 Hz 2 ms	Ar = 800 sccm O <sub>2</sub> = 200 sccm	5 Torr

Tableau 2.4 Condition de dépôts des couches de CeO<sub>2</sub> par MOCVD à injection

2. 6. 2 Caractérisation structurale de la couche de  $\text{CeO}_2$ 

## 2. 6. 2. 1 Etude par diffraction de rayons X

Nous avons réalisé une étude DRX de l'hétérostructure NiW/LZO/ $\text{CeO}_2$  afin de déterminer la qualité structurale de la couche de  $\text{CeO}_2$ . Les paramètres de maille de LZO et  $\text{CeO}_2$  sont très proches ( $a_{\text{LZOpyro}} \approx 2 \cdot a_{\text{CeO}_2}$ ). C'est pourquoi il est quasiment impossible de différencier la couche de  $\text{CeO}_2$  de celle de LZO par DRX avec une anticathode au cuivre car leurs réflexions se superposent, même pour de relativement grands angles. Cependant, il est possible d'observer une augmentation de l'intensité de la famille de pics ( $\text{LZO-CeO}_2(00l)$ ) lorsque l'on ajoute une couche de  $\text{CeO}_2$  :  $I_{2\theta(004)} \text{LZO}_{80\text{nm}} = 200$  cps et  $I_{2\theta(004)} \text{LZO}_{80\text{nm}}/\text{CeO}_2\text{-}100\text{nm} = 500$  cps dans les mêmes conditions de mesure. Ceci prouve que la couche de  $\text{CeO}_2$  a une croissance texturée sur LZO, car dans le cas contraire l'intensité des pics ne changerait pas et il serait possible de distinguer des pics correspondant à d'autres réflexions de  $\text{CeO}_2$  (typiquement  $\text{CeO}_2(111)$  à  $2\theta = 28.55^\circ$ ).

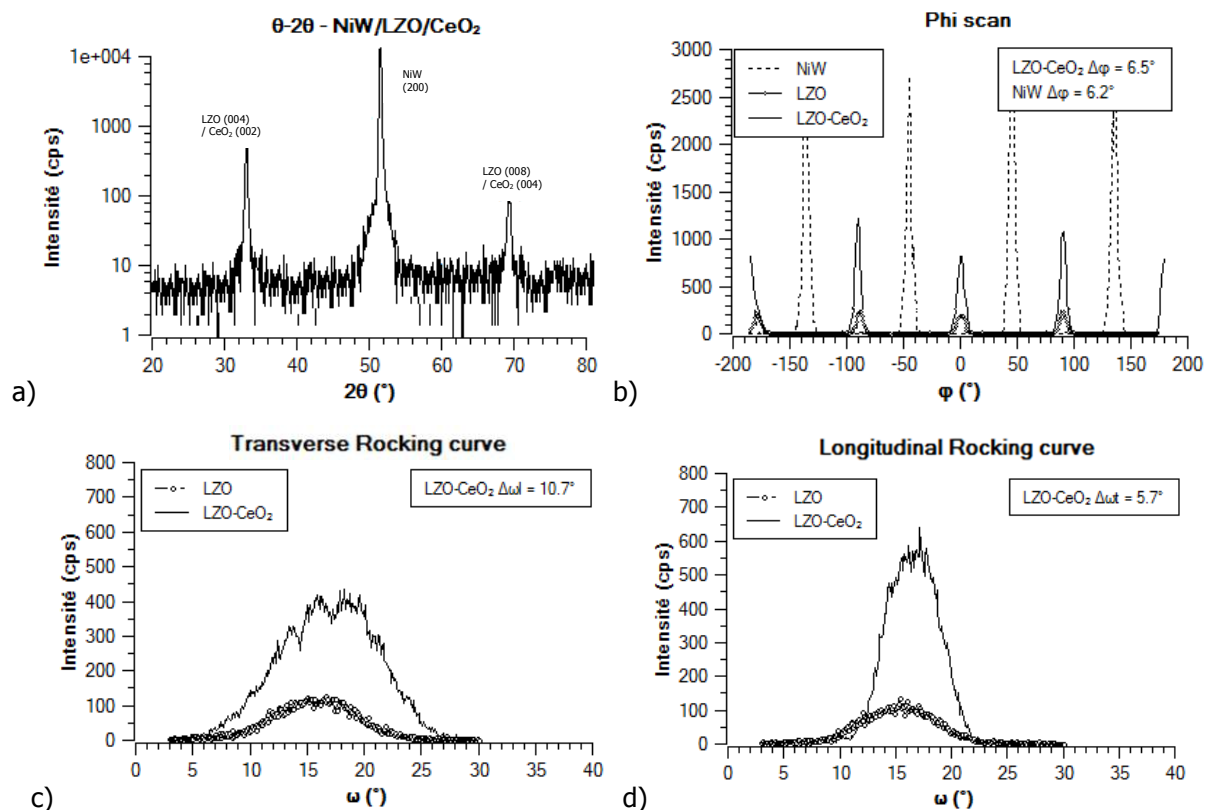


Figure 2.37 Etude complète de la texture d'un échantillon de NiW/LZO/ $\text{CeO}_2$  par DRX, (a)  $\theta$ - $2\theta$ , (b)  $\phi$ -scans et  $\omega$ -scan dans les directions transversale (c) et longitudinale (d) pour la couche de LZO et l'hétérostructure LZO/ $\text{CeO}_2$

Comme pour la couche de LZO, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de  $\text{CeO}_2$  sur sa qualité structurale, Figure 2.38. En deçà de 60 nm, la couche de  $\text{CeO}_2$  n'est pas correctement texturée ( $\phi_{\text{FWHM}} = 9^\circ$ ). Au delà de cette épaisseur critique, la qualité de texture des couches de  $\text{CeO}_2$  est

identique à celle de la couche sous jacente de 80 nm de LZO et tend même à s'améliorer avec l'épaisseur. En vue d'optimiser la qualité de l'interface avec YBCO, il est donc préférable d'utiliser des couches relativement épaisses de CeO<sub>2</sub> (de l'ordre de 100 nm).

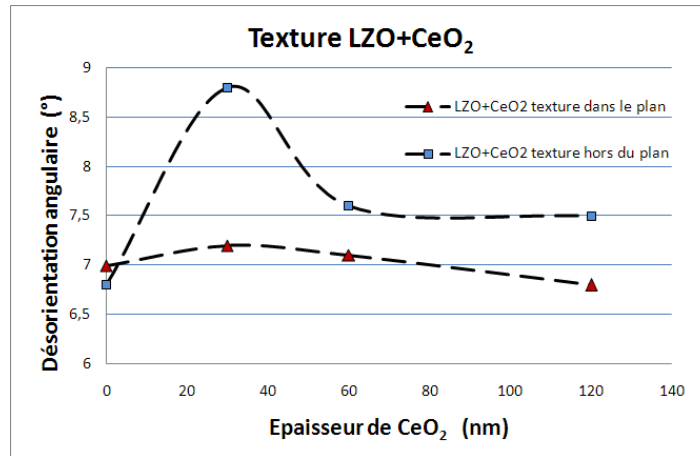


Figure 2.38 Influence de l'épaisseur de la couche de CeO<sub>2</sub> sur sa qualité structurale : texture dans le plan et hors du plan

2. 6. 2. 1 Etude TEM

Une coupe transverse d'un échantillon LAO/LZO/CeO<sub>2</sub> a été préparée pour une observation TEM à haute résolution, Figure 2.39. Une vue générale de la section montre une structure dense (sans porosité) de 30 nm d'épaisseur. L'image haute résolution montre que la couche de CeO<sub>2</sub> a une croissance épitaxiée sur LZO : il y a continuité des plans atomiques au niveau de l'interface LZO/CeO<sub>2</sub>.

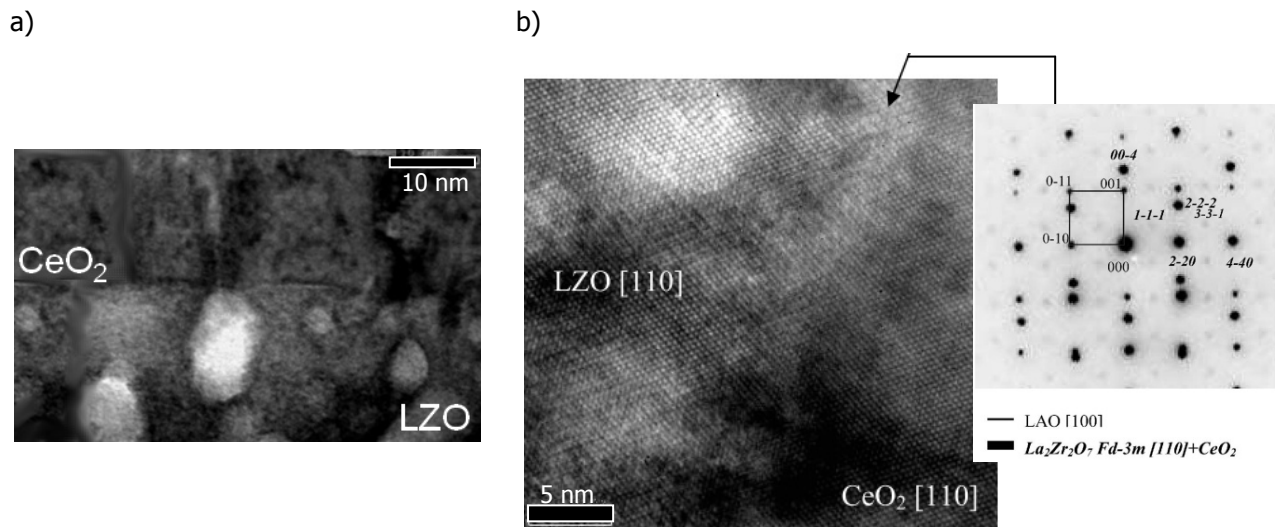


Figure 2.39 Images TEM et cliché de diffraction d'un échantillon de LAO/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2</sub><sub>MOCVD</sub> - axe de zone [100] de LAO : les réflexions de LZO et CeO<sub>2</sub> se superposent

### 2. 6. 3 Caractérisation alternative de la qualité de la couches de CeO<sub>2</sub>

La technique TEM est très puissante et permet d'étudier la qualité structurale des différentes couches tampon. Cependant, cette technique est très lourde à mettre en œuvre (préparation des échantillons, observation, ...) et est destructrice. Il est donc intéressant de trouver une méthode non destructive pour valider la qualité structurale de cette couche tampon. C. Jimenez - LMGP [Jim08] s'est intéressée à une méthode alternative pour étudier cette couche tampon par spectroscopie Raman en vue d'une caractérisation en ligne lors de la production industrielle de ruban. L'étude complète est présentée en Annexe 3.

Le mode Raman  $F_{2g}$  de CeO<sub>2</sub> peut être quantifié en utilisant deux configurations de polarisation (parallèle ou croisée) ou deux angles de rotation (0° et 45°) pour obtenir des informations sur la qualité structurale et la texture de l'échantillon. La texture de l'échantillon peut alors être déterminée via un facteur de qualité RIR (Ratio d'Intensité Raman) qui consiste à calculer le ratio de l'intensité des pics des modes  $F_{2g}$  de CeO<sub>2</sub> à 0° et à 45° en polarisation parallèle. Ce facteur a été corrélé avec les performances supraconductrices de l'ensemble des échantillons NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO et LAO/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO, Figure 2.40.

Globalement, il apparaît que le RIR doit être supérieur à 1 pour assurer une qualité suffisante de la couche de CeO<sub>2</sub> et pour y déposer une couche supraconductrice d'YBCO.

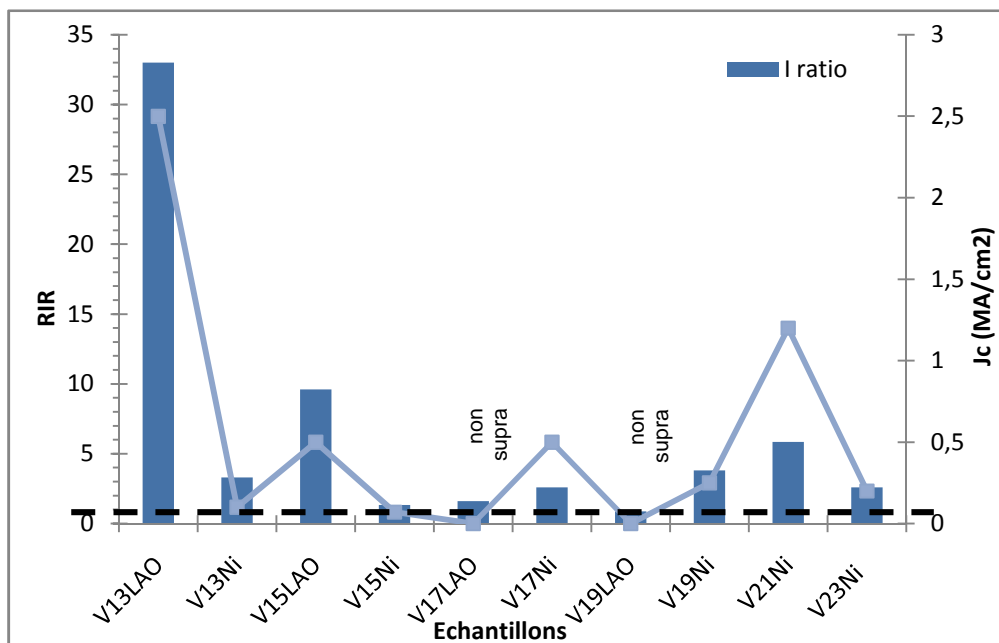


Figure 2.40 Diagramme de corrélation entre  $RIR = (I(0^\circ) / I(45^\circ))$  et les valeurs de  $J_c$  obtenus sur les échantillons de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO et LAO/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO. Le nom des échantillons représente le substrat utilisé et le numéro du dépôt d'YBCO [Jim08]

## 2. 7 Oxydation du substrat métallique protégé par des couches tampon

Nous avons volontairement oxydé des substrats de NiW recouverts ou non de couches tampon de LZO et CeO<sub>2</sub> dans des conditions similaires au dépôt d'YBCO (à 800°C sous oxygène) afin de comprendre l'influence de ces couches tampon sur la cinétique d'oxydation du substrat métallique. Nous nous sommes focalisés sur l'étude de la première heure d'oxydation afin de tirer des conclusions sur la protection du substrat par les couches tampons lors d'un dépôt MOCVD.

### 2. 7. 1 Généralité et théories de l'oxydation

Le processus d'oxydation est gouverné soit par un mécanisme de nucléation/croissance ou par diffusion des réactants. La théorie de l'analyse cinétique est décrite dans [Ses84], [Bro80] et [Jon08]. Par définition, la partie expérimentale de l'étude cinétique consiste à déterminer le taux de transformation ( $\alpha$ ) en fonction du temps. Dans le cas d'une oxydation, ce dernier peut être déterminé par thermogravimétrie. Le taux de transformation est alors défini par le ratio de la masse gagnée sur la masse d'oxyde à la fin de la réaction :  $\alpha = \frac{m(t) - m_0}{m_\infty - m_0}$  où  $m(t)$ ,  $m_0$  et  $m_\infty$  sont les masses de l'échantillon à l'instant  $t$ , au début de l'expérience, et quand la réaction est terminée.

L'équation fondamentale des études cinétiques est :

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) * k(T)$$

ou, sous sa forme intégrale pour des mécanismes isothermes:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) * t$$

avec  $f(\alpha)$  et  $g(\alpha)$  les fonctions caractéristiques du mécanisme limitant [Kha05].

Quelle que soit la loi isotherme qui lui correspond, la constante de vitesse  $k(T)$  peut s'écrire sous la forme d'une loi d'Arrhenius [Gal95]:

$$k(T) = A * \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right).$$

où  $Ea$  est l'énergie d'activation associé à l'étape limitante

$A$  une constante proportionnelle aux « tentatives d'oxydations »

$T$  la température en Kelvin

La valeur de  $k(T)$  est obtenue à partir de la courbe du taux de transformation en fonction du temps, et la constante de vitesse  $kp(T)$  est alors obtenue par  $kp(T) = k(T) * \left(\frac{(m_\infty - m_0)^2}{(\text{surface de échantillon})^2}\right)$ . La valeur des  $kp$  est intéressante pour comparer plusieurs échantillons car elle tient compte de la surface de ceux-ci.



### 2. 7. 1. 1 Les différentes lois

Les lois de l'oxydation, en condition isotherme et à pression constante, peuvent s'écrire :  $\alpha = f(t)$ . Les principales lois sont :

- La loi linéaire :  $\alpha = k * t$ . Le film d'oxyde ne recouvre pas complètement la surface du métal et l'oxygène a toujours un accès direct au métal. La couche d'oxyde se forme alors en continu.
- La loi parabolique :  $\alpha^2 = k * t$ . Il y a formation d'une couche protectrice d'oxyde compacte et continue. L'oxydation ne peut se poursuivre que si le métal et l'oxygène sont susceptibles de diffuser au travers de cette pellicule. Dans ce cas, plus la couche d'oxyde est épaisse, plus le temps nécessaire pour que les ions la traversent augmente [Ber00]. Cette loi est observée sur de nombreux métaux usuels tels que Ni, Fe et Cu.
- La loi cubique :  $\alpha^3 = k * t$ . Elle est observée lors de l'oxydation de Cu, Ni et Zr à des températures de l'ordre de 200°C - 400°C (elle peut aussi être détectée en tout début d'oxydation).
- La loi logarithmique :  $\alpha = k * \log(D * t + E)$ , avec D et E des constantes. Cette loi est observée lors de l'oxydation du Zinc. Il s'agit d'une diffusion interstitielle du métal et résulte de boursouflures dans la pellicule d'oxyde.

A des températures de l'ordre de 800°C, les lois cinétiques de l'oxydation du nickel sont de type parabolique quelle que soit la pureté du métal : l'oxydation du nickel est donc contrôlée par la diffusion à l'état solide des réactants et est essentiellement limitée par la diffusion du Ni dans NiO pour des couches compactes d'oxyde [Glu58][Cze58][Kof88].

### 2. 7. 1. 2 Mécanisme de la corrosion sèche

#### a. Mécanisme d'oxydation du nickel

Lorsqu'un métal est au contact d'un gaz ( $O_2$ ), une certaine quantité de ce gaz se fixe à la surface du métal soit par absorption physique (ex : Force de Van de Waals, à basse température) ou par absorption chimique. Lors de l'absorption chimique, il y a mise en commun d'électrons entre le gaz et le métal. L'énergie mise en jeu est grande et au-delà de ce stade d'absorption, l'oxydation exige une certaine énergie d'activation ( $E_a$ ) pour qu'il puisse y avoir une diffusion des réactants. Ensuite, le passage de l'état chimisorbé à l'état oxydé se fait par un processus de germination croissance, Figure 2.41. Généralement, les germes apparaissent sur les défauts structuraux ou les impuretés du métal.

Le film d'oxyde alors généré constitue une barrière entre le métal et l'atmosphère gazeuse. La cinétique de la corrosion est alors liée à la diffusion des réactants dans cette couche. La vitesse de la réaction diminue lorsque le film d'oxyde est plus épais. Dans le cas que nous étudions, c'est la diffusion du métal Ni qui limite la cinétique : il s'agit d'une diffusion de lacune et la réaction se produit à l'interface oxyde-gaz.

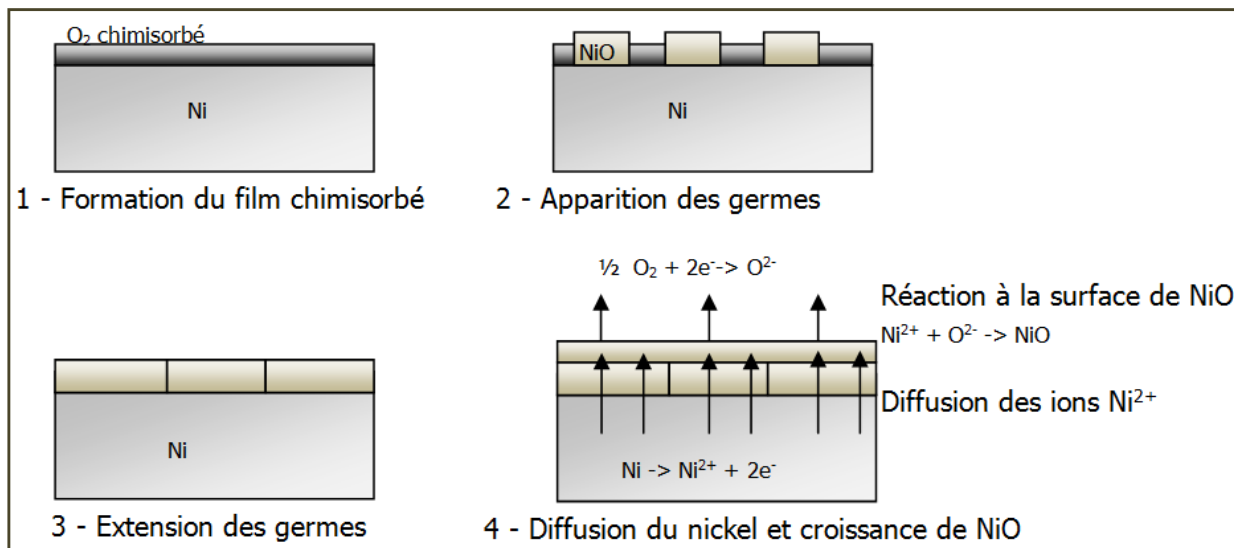


Figure 2.41 Mécanisme de croissance d'un film d'oxyde sur Ni

b. Sur Ni recouvert d'une couche protectrice de LZO

Ne connaissant pas le coefficient de diffusion de l'oxygène dans LZO, il est difficile de prévoir le mécanisme limitant d'oxydation du substrat, Figure 2.42. L'oxygène va diffuser au travers de la couche de LZO pour venir former un film d'oxyde à l'interface Ni/LZO. Ensuite, c'est la diffusion la plus lente qui va limiter la vitesse de formation de l'oxyde : soit la diffusion de Ni dans NiO (on obtiendrait alors des taux de transformation similaires à celui du substrat nu), soit la diffusion de l'oxygène dans LZO.

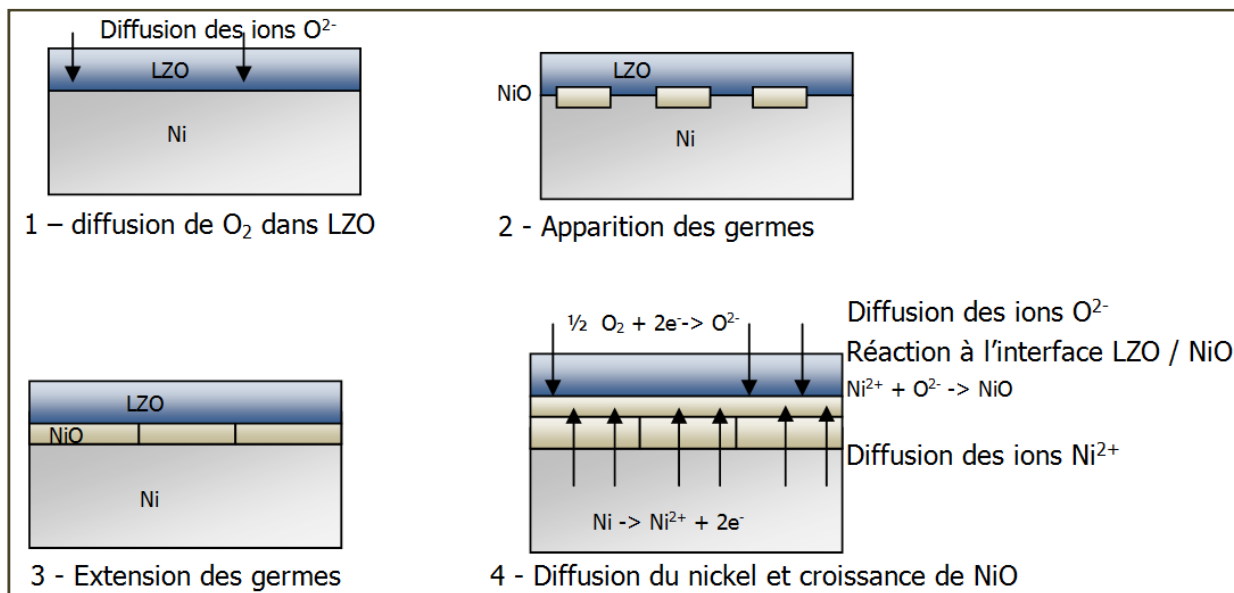


Figure 2.42 Mécanisme de croissance d'un film d'oxyde sur Ni/LZO

En théorie, il est possible de retrouver le coefficient de diffusion d'un matériau à partir de sa conductivité ionique pour une espèce donnée (l'oxygène dans notre cas). C'est la relation de Nernst-Einstein qui permet de relier le coefficient de diffusion ( $D_i$  = diffusion physico-chimique) et la conductivité ionique ( $\sigma_i$  = migration électrique) :

$$D_i = \sigma_i * \frac{R * T}{C_i * Z_i^2 * F^2}$$

Avec      R = constante des gaz parfaits       $C_i$  = concentration de l'espèce ionique  
            $Z_i$  = nombre de charges                T = Température en K  
           F = 96500 coul.mol<sup>-1</sup>

Pour une espèce donnée (ici O<sub>2</sub>) et dans des conditions similaires de concentration ionique et de température, on obtient une équation simplifiée :  $D_{Ox} \approx A * \sigma_{Ox}$ , avec A = cte.

Dans la littérature il apparaît que les conductivités ioniques de l'oxygène dans YSZ et dans la phase pyrochlore La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont respectivement de 3,1 S/m [Mar06] et 5.10<sup>-3</sup> S/m [Lab97]. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans YSZ à 800°C étant de 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s, il est possible de déduire que celui de La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> est de l'ordre de 10<sup>-9</sup> - 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s dans le cas de couches denses et non poreuses. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans CeO<sub>2</sub> étant de l'ordre de 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s et celui de Ni dans NiO de 10<sup>-12</sup> cm<sup>2</sup>/s [Mro04], ceci permet d'affirmer que la réaction qui limite la cinétique d'oxydation dans nos structures multicouches est la diffusion de Ni dans NiO.

## 2. 7. 2 Exploitation des courbes d'analyse thermogravimétrique

### 2. 7. 2. 1 Procédure de mesure du taux de transformation des échantillons

La procédure utilisée pour l'oxydation des différents échantillons à 800°C est la suivante : un vide primaire est réalisé dans le four, s'en suit une purge de 10 min avec un flux d'azote ; la montée en température se fait sous flux d'azote pour éviter une préoxydation de l'échantillon ; au palier de température choisi (800°C dans notre cas), le four est rempli d'oxygène pour une durée de 5 heures au cours desquelles la variation de masse est mesurée par thermogravimétrie. La thermogravimétrie permet d'enregistrer de façon précise (limite de détection ≈ 1 µg) et en continu la variation de la masse d'un échantillon au cours de l'oxydation. C'est actuellement la méthode la plus utilisée.

Cinq échantillons ont été oxydés pour comprendre l'influence et l'efficacité des couches tampon sur l'oxydation du substrat :

- SNU : substrat de NiW nu
- LZO1 : substrat de NiW recouvert d'une couche de 80 nm de LZO (sauf le bord non trempé)
- LZO2 : substrat de NiW entièrement recouvert d'une couche de 80 nm de LZO (pour comprendre l'influence d'un bord non recouvert sur l'oxydation du substrat)
- LZO3 : substrat de NiW recouvert d'une couche de 160 nm de LZO
- LZO4 : substrat de NiW recouvert de couches de 80 nm de LZO et 30 nm de CeO<sub>2</sub>

## 2. 7. 2. 2 Analyse et interprétation des résultats

Les mesures d'oxydation à 800°C sur les différents échantillons nous donnent les taux de conversions suivants, Figure 2.43. Il apparaît clairement que l'oxydation du substrat est ralentie lorsqu'il est protégé par des couches tampon : plus l'épaisseur des couches est importante, plus la réaction est lente. Ceci prouve que les couches LZO et CeO<sub>2</sub> ont un rôle important dans la cinétique d'oxydation.

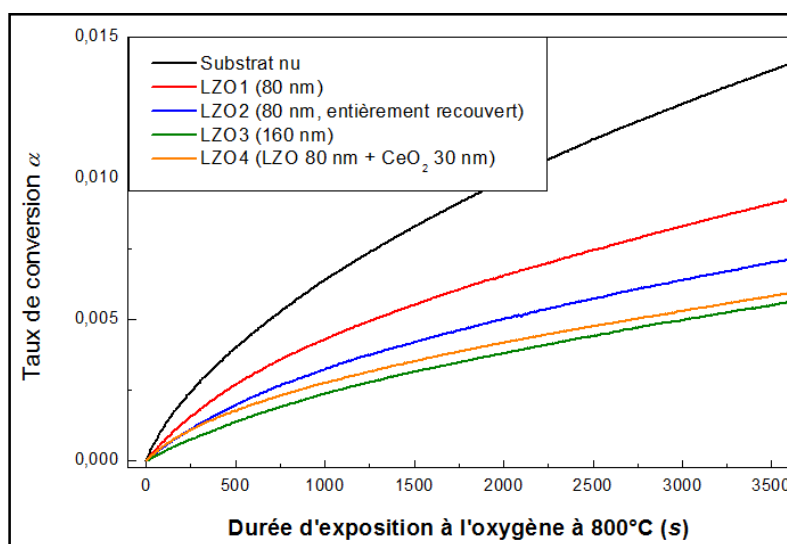


Figure 2.43 Taux de transformation en fonction du temps pour des substrats de NiW recouvert de différentes couches tampon

Les  $k_p$  ont été calculés à partir des courbes du taux de transfert en supposant une loi parabolique. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 2.5. La valeur trouvée pour le substrat nu correspond bien aux extrapolations de la littérature [Ber00] [Mro05] [Mro04].

Echantillons	Masse (mg)	Epaisseur du substrat (microns)	Surface* (cm <sup>2</sup> )	Masse à prendre à oxydation totale (mg)	$k(T)$ (s <sup>-1</sup> )	$k_p(T)$ (mg <sup>2</sup> .cm <sup>-4</sup> .s <sup>-1</sup> )
SNU	121.2	100	3.10	33.0	$7.1 \times 10^{-8}$	$8.1 \times 10^{-6}$
LZO1	103.0	100	3.00	28.1	$4.4 \times 10^{-8}$	$3.8 \times 10^{-6}$
LZO2	131.4	100	3.30	35.8	$2.1 \times 10^{-8}$	$2.5 \times 10^{-6}$
LZO3	116.0	100	2.92	31.6	$1.3 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-6}$
LZO4	122.2	100	3.14	33.3	$1.9 \times 10^{-8}$	$2.1 \times 10^{-6}$

Tableau 2.5 Récapitulatif des mesures sur les différents échantillons, \* Il y a deux faces

Dans le cas de réactions suivant une loi parabolique, le tracé d' $\alpha^2$  en fonction du temps devrait nous donner une droite dont la pente est  $k(T)$ . Ceci est effectivement le cas pour le substrat pur (sauf pendant les 15-20 premières minutes de montée en température), cependant ce n'est pas réellement

le cas pour les autres échantillons, Figure 2.44. Le mécanisme d'oxydation n'est donc pas aussi simple que décrit précédemment. Dans le cas de substrats recouverts de couches tampon, il semble que la loi suivie aille légèrement plus vite qu'une loi parabolique. Ceci peut être interprété par une légère augmentation de la pression partielle d'oxygène au niveau du substrat [Mro05].

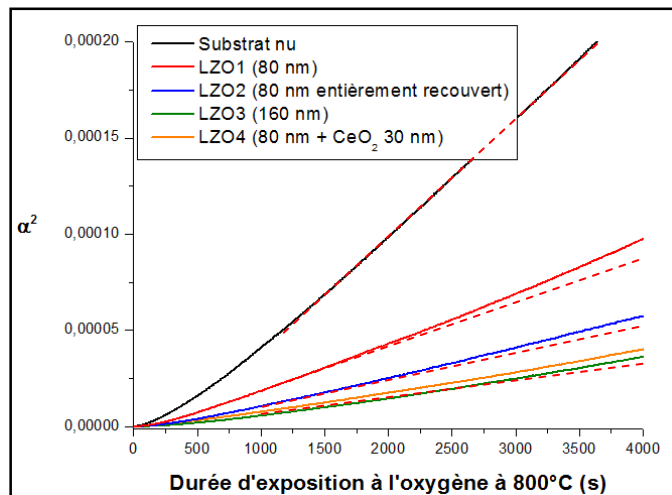


Figure 2.44 Représentation de  $\alpha^2$  en fonction du temps : pour des cinétiques de type paraboliques, ces courbes devraient être des droites dont la pente est  $k(T)$  ; seule la courbe du substrat nu est linéaire au-delà de 15 min d'oxydation : ceci prouve que le mécanisme d'oxydation pour des substrats recouverts de couches tampon est plus complexe qu'une loi parabolique de diffusion des réactants

Le ralentissement de l'oxydation d'un facteur 2 ou 3, Figure 2.43, grâce à l'utilisation de couches tampon peut donc être interprété comme une diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface NiO-LZO du fait de la présence des couches tampon. Dans ce cas le mécanisme limitant reste la diffusion de Ni dans la couche de NiO qui s'est formée. En fonction de la qualité des couches tampon (densité, porosité, ...) et de leur épaisseur, la pression d'oxygène peut varier lors de l'oxydation et réduire la vitesse d'oxydation sans que le mécanisme ne change.

### 2. 7. 3 Implications pour la MOCVD

Ces expériences d'oxydation avaient pour but de comprendre les mécanismes d'oxydation qui interviennent dans nos hétérostructures lors des dépôts d'YBCO par MOCVD sous atmosphère oxydante et de comparer l'efficacité de plusieurs types de couches tampon.

Les  $k_p$  calculés par ces expérimentations n'ont pas de valeur physique, et permettent uniquement de démontrer de façon qualitative que l'oxydation est plus lente lorsque le substrat est recouvert par des couches tampon épaisses : plus l'épaisseur des couches tampon est importante, toutes couches confondues, plus la pression partielle d' $O_2$  diminue au niveau de l'interface LZO-NiO. De plus, ces mesures montrent clairement qu'il est important de bien recouvrir les échantillons pour éviter une importante oxydation sur une tranche non recouverte du substrat (Figure 2.43 et Figure 2.44, courbes

bleues et rouges) : la cinétique d'oxydation est clairement ralentie si l'oxygène n'a pas d'accès direct au substrat de NiW.

Ces résultats ne peuvent pas nous démontrer si les couches tampon ralentissent suffisamment la cinétique d'oxydation pour déposer les couches supraconductrices d'YBCO en atmosphère oxydante. Mais nous savons désormais qu'il est préférable de déposer des couches tampon épaisses ( $e > 100$  nm) et de protéger au mieux toute la surface des substrats pour garantir des conditions de dépôts optimales sur substrat métalliques de NiW par MOCVD.

## 2. 8 Conclusions

Cette étude détaillée sur la croissance et les propriétés des couches tampon nous a permis de comprendre la formation des couches de LZO par MOD, et de connaître les caractéristiques structurales des films de  $\text{LZO}_{\text{MOD}}$  et de  $\text{CeO}_2$  déposés par MOCVD.

Les mesures AFM ont montré que la surface des couches est très lisse ( $R_{\text{rms}} \approx 1$  nm). L'analyse de texture en diffraction de rayons X a montré que la désorientation moyenne des cristallites est de l'ordre de  $6,5^\circ$  dans le plan et de  $7^\circ$  hors du plan. Cette étude a aussi permis de constater que les couches de LZO subissent une légère perte de texture pour de fortes épaisseurs : l'épaisseur limite pour avoir une qualité structurale suffisante (désorientation moyenne dans le plan  $< 7,5^\circ$ ) est de 200 nm. Les observations EBSD ont prouvé que ces couches sont texturées jusqu'en surface. Cela favorise une bonne reprise d'épitaxie des couches déposées ultérieurement ( $\text{LZO}_{\text{MOD}}$ ,  $\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}$  et  $\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ ).

De plus, cette analyse EBSD a permis de démontrer que la microstructure du substrat (joints de grains, rayures de laminage) est transférée vers la couche tampon de LZO. Nous avons également observé un phénomène de correction de la désorientation angulaire au niveau des joints de grain du substrat dans la couche de LZO : l'oxyde a tendance à croître perpendiculairement au plan moyen du substrat plutôt que perpendiculaire aux différents grains de Ni. Ceci permet d'obtenir un meilleur état de surface que celui du substrat et garantit des désorientations angulaires suffisamment faibles ( $< 7^\circ$ ) pour que la couche d'YBCO puisse transmettre suffisamment de courant.

L'étude TEM, réalisée à différents instants du recuit et pour différentes vitesses de montée en température, a permis de comprendre la croissance des couches de LZO et la formation de cavités au sein de cet oxyde lors du processus MOD. Les cavités se forment pendant la décomposition des précurseurs. Ensuite, les cations  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{La}^{3+}$  réagissent pour former la couche de LZO qui se cristallise vers  $850^\circ\text{C}$ , d'abord sous une forme partiellement ordonnée (assimilable à la phase fluorite), puis totalement ordonnée (phase pyrochlore) vers  $950^\circ\text{C}$ . Selon que la vitesse de montée en température est lente ou rapide, les porosités coalescent ou non jusqu'à la surface. Pour des faibles vitesses de montée en température ( $100^\circ\text{C}/\text{H}$ ), les cavités coalescent dans le film en fusion et forment des canaux qui pourraient faciliter la percolation de  $\text{O}_2$  vers le substrat lors des dépôts par MOCVD. Pour des fortes vitesses de montée en température ( $1500^\circ\text{C}/\text{H}$ ), les porosités sont figées dans la matrice

solidifiée dès leur apparition. Après cristallisation, les cavités obtenues sont alors de très petites tailles et le chemin de diffusion de l'oxygène est rallongé. Les couches ainsi obtenues devraient donc protéger plus efficacement le substrat. Dans le cas de recuits standard (550°C/H), les cavités ont légèrement coalescé, mais ne forment pas de canaux jusqu'en surface.

Une étude similaire sur les couches de CeO<sub>2</sub>, déposées par MOCVD sur LZO, a montré que la croissance de ces couches respectives est très différente. La croissance étagée des couches de CeO<sub>2</sub> par MOCVD permet d'obtenir des films denses ; et contrairement au LZO, l'épaisseur de celles-ci améliore leur qualité cristalline : au-delà de 60 nm, la désorientation moyenne des cristallites diminue légèrement.

Nous avons aussi réalisé des oxydations de substrats recouverts de couches de LZO et de CeO<sub>2</sub>. Les résultats obtenus ont clairement montré que la présence de ces couches tampon réduit efficacement la vitesse d'oxydation du substrat d'un facteur deux, voire trois. Cependant, il semble que ce phénomène ne soit pas directement lié à la faible diffusivité de l'O<sub>2</sub> dans la couche de LZO, mais plutôt par une diminution de la pression partielle d'O<sub>2</sub> à l'interface LZO-NiO en fonction de l'épaisseur des couches tampon (toutes couches tampon confondues). Ces expériences ont montré qu'il est important d'utiliser de fortes épaisseurs de LZO pour limiter au mieux l'oxydation du substrat.

## 2. 9 Références

**[Atk79]** A. Atkinson, R.I. Taylor, P.D. Goode, *Oxi. Met.*, 13, (1979), P. 519

**[Ber00]** Céline Bertrand, « *Elaboration par voie électrochimique d'alliages et de multicouche cuivre-nickel. Etude de leur corrosion par l'oxygène à haute température* », thèse 2000 de l'Université de Reims Champagne Ardenne

**[Bhu06]** M. S. Bhuiyan, M. Parnatham, K. Salama, *Super. Sci. Technol.* 1 (206) R1-R21

**[Bro80]** M. E. Brown, D. Dollimore and A. K. Galwey, "*Comprehensive chemical analysis*", Elsevier, Amsterdam 1980

**[Bud03]** Budai J D, Yang W, Tamura N, Chung J S, Tischler J Z, Larson B C, Ice G E, Park C and Norton D P, "*X-ray microdiffraction study of growth modes and crystallographic tilts in oxide films on metal substrates*", 2003, *Nat. Mater.* 2 487–92

**[Can02]** C. Cantoni, D. K. Christen, L. Heatherly, M. M. Kowalewski, F. A. List, A. Goyal, G. W. Ownby, D.M. Zehner, B. W. Kang, D. M. Kroeger, "Quantification and control of the sulfur c(2x2) superstructure on {100}(100) Ni for optimization of YSZ and CeO<sub>2</sub>, and SrTiO<sub>3</sub> seed layer texture", *J. Mater. Res.*, Vol. 17, No. 10, Oct 2002

**[Cav06]** A. Cavallaro et al., "*Growth Mechanism, Microstructure, and Surface Modification of Nanostructured CeO<sub>2</sub> Films by Chemical Solution Deposition*", *Advanced Functional Materials*, 16 (10), 2006, p.1363

**[Cel04]** E. Celik, Y. Akin, W. Sigmund, Y.S. Hascicek, "*Fabrication of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer layers on Ni tapes by reel-to-reel sol-gel technique*", *Materials Science and Engineering B106* (2004) 182–190

**[Cze58]** L. Czerski, S. Mrowec, T. Werber, *Arch. Hutnictwa.*, 3, (1958), p. 25

- [Eng07]** S. Engel, K. Knoth, R. Huhne, L. Schultz and B. Holzapfel, "YBCO coated conductors prepared by chemical solution deposition: A TEM study", *Physica C*, 460 (2007) 1407-1408
- [Gal95]** A. K. Galwey and M. E. Brown, *Proc. R. Soc. London A* 450 (1995) 501
- [Gir06]** A. Girard, « *Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique* », Thèse de l'Université de Savoie, 2006
- [Glo02]** B.A. Glowacki, "Texture development in long lengths of NiFe tapes for superconducting coated conductors", *Journal of Material Science* 37 (1) (2002) 157-168
- [Goy96]** A. Goyal, D.P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D. M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, 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 growth of YBCO thick films on biaxially textured metals", *Appl. Phys. Lett.* 69, 12 (1996), 1795-1797, (17 October 1996)
- [Goy96-2]** A. Goyal, J. D. Budai, D. M. Kroeger, D.P. Norton, M E.D. Specht, D.K. Christen, "Structures having enhanced biaxial texture and method of fabricating same", PCT International Patent Classification, Lockheed Martin Energy System
- [Goy02]** A.Goyal, *Workshop MRS 2002: "Processing and Applications of superconductors"*, Gatlinburg
- [Gul58]** E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.*, 105, (1958), P. 363
- [Jim08]** Jimenez, T. Caroff, A. Bartaszyte, S. Margueron, O. Chaix-Pluchery, F. Weiss, "Raman study of the CeO<sub>2</sub> texture on CeO<sub>2</sub>/LZO/Ni buffer architecture for coated conductors", *Super. Cond. Sci*, submitted
- [Jon08]** T. K. Jondo, Ph. Galez, J. L. Jorda, J. Le Roy, J. C. Marty, J. L. Soubeyroux, « *The oxidation mechanisms of Cu<sub>54</sub>Ni<sub>45</sub>Mn (constantan) tapes : Kinetic analysis* »
- [Kha05]** A. Khawam, D. R. Flanagan, *Thermochim. Acta* 436 (2005) 101
- [Kid91]** H. Kido, S. Komarneni, and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 422 ~1991
- [Kno06]** K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Detailed investigations on La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition*, *Acta Mater.* 55(2) (2006), 517-529
- [Kno07]** K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Acta Mater.* 2007, 55, 517 L.
- [Kno07b]** K. Knoth, S. Engel, C. Apetrii, M. Falter, B. Schlobach, R. Huhne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Chemical solution deposition of YBa Cu O coated conductors*, *Current Opinion In Solid State and Materials Science* 10 (2006) 205-216
- [Kno08]** K. Knoth, R. Hühne, S.Oswald, L. Molina, O.Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel, *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099-2108
- [Lab97]** J.A. Labrincha, J.R. Frade, F.M.B. Marques, « *Protonic conduction in La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> based pyrochlore materials* », *Solid State Ionics* (1997) 33-40
- [Mar06]** F.M.B. Marques, V.V. Kharton, E.N. Naumovich, A.L. Shaula, A.V. Kovalesky, A.A. Yaremchenko, " *Oxygen ion conductors for fuel cells and membranes : selected developments*", *Solid State Ionics* 177 (2006) 1697-1703
- [Mol06]** L. Molina, K. Knoth, S. Engel, B. Holzapfel, O. Eibl, *Supercond. Sci. Technol* 19 (2006) 1200-1208
- [Mor08]** S. Morlens, Z. M. Yu, N. Marcellin, T. Caroff et al., Submitted, *Chem. Mater.* Cm-2008-01668e



- [Mro04]** S. Mrowec, Z. Grzesik, "Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide", Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 1651–1657
- [Mro05]** S. Mrowec, Z. Grzesik, B. Rajchel, A. Gil, J. Dabek, « The influence of aliovalent impurities on the oxidation kinetics of nickel at high temperatures », Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 115–120
- [Non01]** Nonius, COLLECT, Nonius B. V., Delft, The Netherlands, 1997-2001
- [Par07]** M.P. Paranthaman, S. Sathiyamurthy, M.SZ. Bhuiyan, P.M. Martin, T. Aytug, K. Kim, M. Fayek, K.J. Leonard, J. Li, A. Goyal, T. Kodenkandath, W. Li, W. Zhang, M.W. Rupich, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* Vol 17 No 2 (2007) 3332-3335.
- [Pon90]** O. Poncelet, L.G. Hubert-Pfalzgraf, J.C. Daran, Polyhedron 1990, 9, 1305
- [Rap08]** Rapenne-Homand Laetitia, Jimenez Carmen, Caroff Tristan, Millon Cyril, Morlens Stephanie, Weiss Francois, "HRTEM observations of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> thin layers on LaAlO<sub>3</sub> obtained by chemical methods", Submitted, Journal of Material Research, JMR-2008-0512
- [Sat04]** Sathiyamurthy S et al 2004 J. Mater. Res. 19 2117–23
- [Sch94]** R. W. Schwartz, J. A. Voigt, C. D. Buchheit, T. Boyle, J. Ceram. Trans. Ferroic Mater. Design, Prepr. Char. 1994, 43, 145.
- [Ses84]** J. Sestack, "Thermophysical properties of solids : their measurements and theoretical analysis", Elsevier, Amsterdam 1984
- [Sle68]** Sleight A W 1968 Inorg. Chem. 7 1704
- [Sou08]** Soubeyroux Jean-Louis, Chaudouët Patrick, Girard Antoine, Odier Philippe, Ortega Luc, Waeckerle Thierry, "Industrial Fe-Ni alloys for HTS coated conductor tapes", *Journal of Physics: Conference Series*, 97 (2008) 012069
- [Yu06]** Z. M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P. X. Chang, A. Girard, Materials Sci. Engineering B 2006, 130 126.
- [Yu08 ]** Yu zeming, Odier philippe, Morlens Stephanie, Caroff Tristan, Bacia maria, Zhou L, Zhang P.X., Jin L.H., Li C.S., David P., Fruchart O., Lu Y.F., "Gas speed and additional effects on the crystallisation of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> MOD films", Submitted, Journal of material research, JMR-2008-0441



## Chapitre 3 Synthèse de films d'YBCO par MOCVD sur architectures à faible coût

*"Ecrire exige tant de lucidité. Et sais-tu bien que la plupart du temps, ce sont des fous qui  
écrivent..."*

Louise Maheux-Forcier

## Table des matières

<b>Chapitre 3</b>	<b>Synthèse de films d'YBCO par MOCVD sur architectures à faible coût .....</b>	<b>95</b>
<b>3. 1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>97</b>
<b>3. 2</b>	<b>Conditions de dépôt de la couche d'YBCO.....</b>	<b>97</b>
3. 2. 1	Les précurseurs .....	97
3. 2. 2	Le dépôt d'YBCO par MOCVD.....	98
<b>3. 3</b>	<b>Quelques paramètres influents en MOCVD. ....</b>	<b>99</b>
<b>3. 4</b>	<b>Validation du couplage MOD / MOCVD .....</b>	<b>100</b>
3. 4. 1	Mesure en diffraction de rayons X d'YBCO <sub>MOCVD</sub> déposé sur LZO <sub>MOD</sub> .....	100
3. 4. 2	Mesure des propriétés supraconductrices des couches d'YBCO sur LZO <sub>MOD</sub> .	103
<b>3. 5</b>	<b>Transfert des joints de grains du NiW vers YBCO .....</b>	<b>109</b>
3. 5. 1	Morphologie des couches d'YBCO.....	109
3. 5. 2	Etude EBSD de la couche supraconductrice .....	110
3. 5. 3	Etude magnéto-optique des couches supraconductrices .....	111
3. 5. 4	Influence des joints de grains du NiW sur la couche d'YBCO.....	114
<b>3. 6</b>	<b>Influence de l'épaisseur de la couche de LZO sur la couche d'YBCO ....</b>	<b>115</b>
3. 6. 1	Conditions expérimentales.....	115
3. 6. 2	Influence sur la qualité structurale d'YBCO : mesures DRX .....	115
3. 6. 1	Mesure du courant critique en fonction de l'épaisseur de LZO.....	117
3. 6. 2	Influence de l'épaisseur de LZO sur la transmission des défauts de NiW .....	118
3. 6. 3	Epaisseur critique de LZO .....	120
<b>3. 7</b>	<b>Ajout d'une couche tampon supplémentaire de CeO<sub>2</sub>.....</b>	<b>121</b>
3. 7. 1	Quantification de la texture de YBCO .....	121
3. 7. 2	Caractérisation électrique des films d'YBCO .....	122
3. 7. 1	Influence d'une couche de CeO <sub>2</sub> sur la transmission des défauts de NiW .....	123
3. 7. 2	Influence de l'épaisseur de CeO <sub>2</sub> .....	124
<b>3. 8</b>	<b>Architectures optimisées.....</b>	<b>124</b>
<b>3. 9</b>	<b>Comparaison avec d'autres groupes .....</b>	<b>125</b>
<b>3. 10</b>	<b>Références.....</b>	<b>125</b>

### 3.1 Introduction

Nous avons utilisé la technique de synthèse MOCVD pour la croissance de couches épaisses d'YBCO (600 nm à 1  $\mu\text{m}$ ) sur des substrats métalliques de NiW recouverts de leurs couches tampon protectrices. Cette technique est adaptée à la croissance de couches d'YBCO hautement texturées [Don04]. Les deux architectures sur lesquelles nous avons travaillé sont exclusivement  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  et  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  car elles sont conformes au cahier des charges précédemment défini. En parallèle, les mêmes architectures ont été étudiées sur monocristal de LAO pour comparaison.

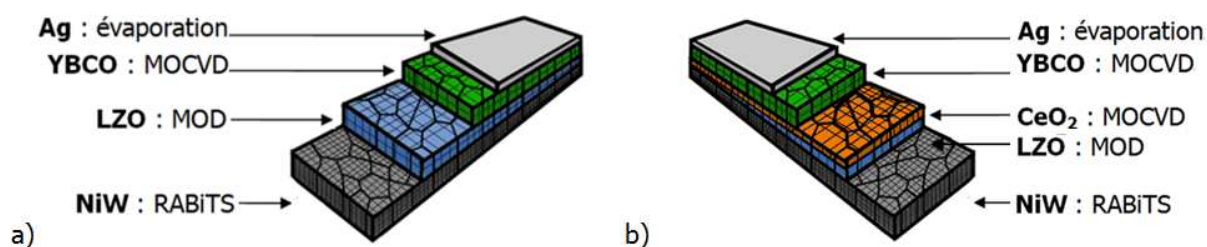


Figure 3.1 Architectures retenues pour notre étude : (a) architecture simplifiée

$\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  et (b) architecture complète  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$

La qualité de la surface des couches tampon de LZO et leur efficacité à réduire suffisamment l'oxydation du substrat a été validée par le dépôt d'une couche d'YBCO texturée par MOCVD en atmosphère oxydante. Après avoir étudié les propriétés supraconductrices des couches d'YBCO sur cette architecture simplifiée, nous avons examiné le transfert de texture et de morphologie du substrat vers la couche supraconductrice et les effets pervers des joints de grains du substrat de NiW. Ensuite, nous avons analysé l'influence de l'épaisseur de LZO sur la qualité de la couche d'YBCO, et finalement nous avons étudié l'influence d'une couche supplémentaire de  $\text{CeO}_2$  sur LZO en comparant les résultats avec ceux obtenus sur l'architecture simplifiée.

### 3.2 Conditions de dépôt de la couche d'YBCO

#### 3.2.1 Les précurseurs

Les précurseurs utilisés pour l'élaboration des couches d'YBCO, à savoir  $\text{Ba}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Cu}(\text{thd})_2$ ,  $\text{Y}(\text{thd})_3$ , ont été synthétisés au *Laboratoire de Chimie Générale et Chimie Organique* de l'Université de Vilnius en Lituanie car ce laboratoire possède une grande expertise dans la synthèse de ce type de précurseurs.

Le précurseur de baryum se dégrade rapidement au-delà de quelques mois de stockage. Une comparaison de spectres infrarouges de  $\text{Ba}(\text{thd})_2$  récent et du même précurseur âgé de 6 mois stocké

en dessiccateur, Figure 3.2, montre l'apparition d'un large pic à grande longueur d'onde ( $\approx 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) sur le spectre du « vieux » précurseur ; ceci semble être dû à une polymérisation du précurseur. Nos précurseurs sont produits par l'Université de Vilnius et non par un industriel car cela nous permet d'avoir un précurseur de  $\text{Ba}(\text{thd})_2$  de bonne qualité en continu, et de garantir une bonne reproductibilité des résultats.

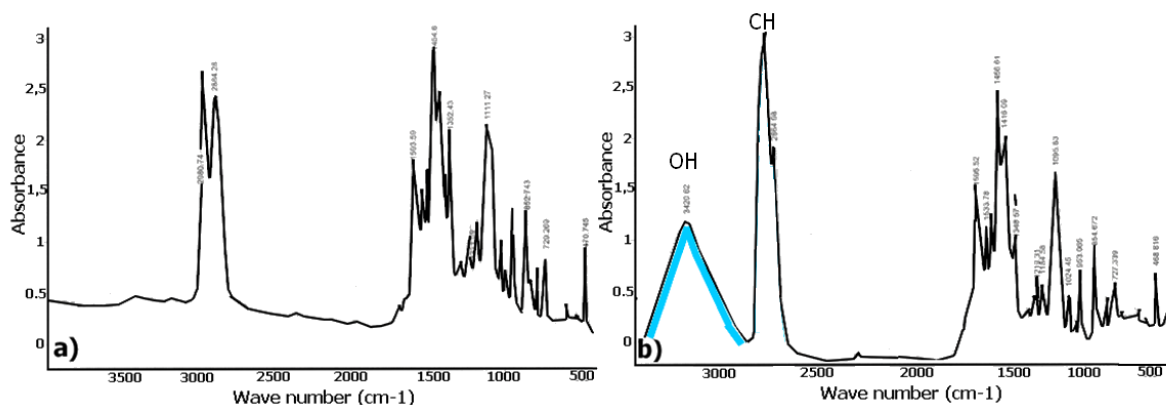


Figure 3.2 Spectres IR du précurseur de  $\text{Ba}(\text{thd})_2$  récent (a) et 6 mois plus tard (b)

### 3. 2. 2 Le dépôt d'YBCO par MOCVD

Une des principales difficultés lors de l'élaboration d'YBCO par MOCVD réside dans la faible volatilité du précurseur de baryum  $\text{Ba}(\text{thd})_2$  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 et 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  $280^\circ\text{C}$  et le dépôt est réalisé à  $800^\circ\text{C}$  sous une atmosphère contrôlée de (60% Ar + 40%  $\text{O}_2$ ) à une pression réduite de 5 Torr. Les autres paramètres de dépôts sont listés dans le Tableau 3.1. Après le dépôt, les échantillons sont recuits sous  $\text{O}_2$  pur pendant 10 min à  $800^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique et refroidis sous  $\text{O}_2$  jusqu'à  $100^\circ\text{C}$ .

$T(^\circ\text{C})$ de déposition/ d'évaporation	Précurseurs	Ratio en solution	Concentration	fréquence d'injection / temps d'ouverture	Flux de Gaz	Pression
$800^\circ\text{C}$ / $280^\circ\text{C}$	$\text{Y}(\text{tmhd})_3$ $\text{Ba}(\text{tmhd})_2$ $\text{Cu}(\text{tmhd})_2$	Y:Ba:Cu 1:1.9:2.1	$[\text{Y}] = 0.02 \text{ M}$	2 Hz 2 ms	Ar = 840 sccm $\text{O}_2 = 600 \text{ sccm}$	5 Torr

Tableau 3.1 Condition de dépôts des couches d'YBCO par MOCVD à injection

### 3.3 Quelques paramètres influents en MOCVD.

Les procédés MOCVD utilisés pour réaliser les dépôts d'YBCO demandent une bonne connaissance empirique du système et des paramètres influents afin d'optimiser les dépôts et d'obtenir un film supraconducteur. De nombreuses études portent déjà sur l'optimisation du procédé MOCVD pour l'obtention de couches texturées d'YBCO. La thèse de C. Dubourdiou [Dub92] en est un bon exemple. Mon travail de recherche ne porte donc pas sur ce point, mais sur la caractérisation détaillée des deux architectures originales développées pour l'application *limiteur de courant*.

Il est toutefois intéressant de relever les paramètres les plus influents sur la qualité de la couche supraconductrice d'YBCO. La température de dépôt est de loin le paramètre le plus important : le système de chauffage doit être stable et assurer une température comprise entre 800 et 825°C pour former la phase supraconductrice d'YBCO. La géométrie du réacteur, la vitesse des gaz porteurs, la température d'évaporation et la vitesse d'injection des précurseurs jouent aussi un rôle important : ces différents paramètres influent sur la décomposition des différents précurseurs et donc sur la stœchiométrie de l'oxyde déposé. Cette dernière est très sensible en MOCVD : une très légère différence de composition peut aboutir à des morphologies et à des comportements supraconducteurs très différents. C'est pourquoi, il est important de saturer convenablement le réacteur en Y, Ba et Cu afin de garantir une grande reproductibilité des conditions opératoires.

Voici quelques comportements typiques de la morphologie et des propriétés supraconductrices des films d'YBCO en fonction des changements de stœchiométrie au voisinage de la composition idéale :

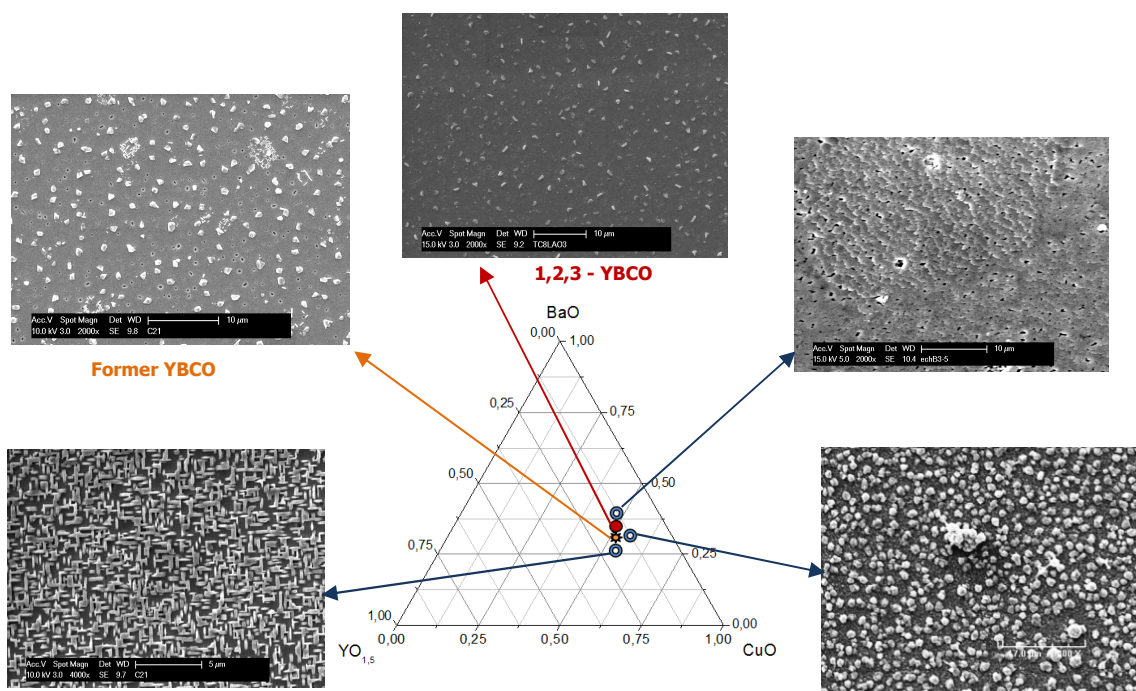


Figure 3.3 Micrographies représentatives de la morphologie observée autour de la composition idéale d'YBCO (1,2,3); la composition qui offre les meilleurs résultats est légèrement déficitaire en Ba

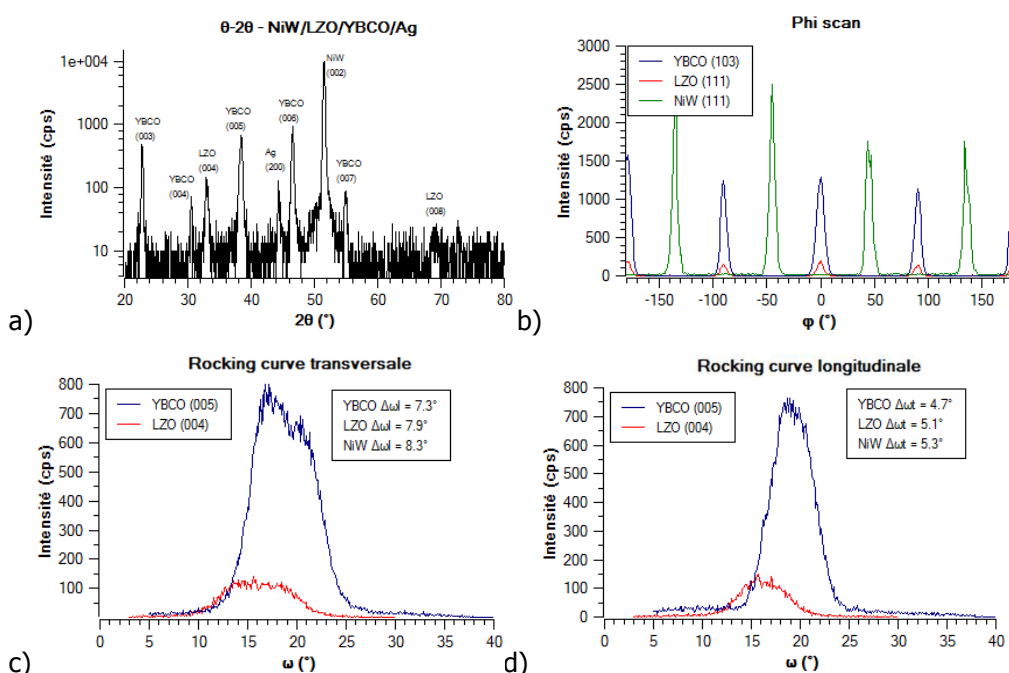
En MOCVD, la stœchiométrie parfaite (Y :Ba :Cu) = (1 :2 :3) donne une morphologie de couche très lisse et compacte, mais n'offre pas les meilleures caractéristiques supraconductrices. En revanche, une stœchiométrie légèrement déficiente en Ba donne une microstructure comportant quelques précipités de CuO, quelques pores et quelques grains axe-a/b, mais offre les meilleures caractéristiques supraconductrices ( $T_c$  et  $J_c$  maximisés) ; nous avons d'ailleurs retenu cette composition pour l'élaboration des couches d'YBCO. Cette composition optimisée, dénommée *Former YBCO*, a aussi été retenue par l'industrie *Superpower* [Mil08].

Un excès de Ba aboutit à une morphologie granulaire sans précipités de CuO, et offre des propriétés médiocres en terme de densité de courant critique (grains peu jointifs). Une composition riche en cuivre est caractérisée par une grande densité de précipités CuO, et une composition trop pauvre en Ba mène à la synthèse de nombreux grains axe-a/b.

### 3. 4 Validation du couplage MOD / MOCVD

#### 3. 4. 1 Mesure en diffraction de rayons X de la qualité cristalline de la couche d'YBCO<sub>MOCVD</sub> déposée sur une couche de LZO<sub>MOD</sub>

La performance des couches tampon de 80 nm de LZO a été mise à l'épreuve en y déposant une couche d'YBCO par MOCVD sous atmosphère oxydante. L'hétérostructure NiW/LZO/YBCO a, dans un premier temps, été caractérisée par diffraction de rayons X, Figure 3.4. Cette technique permet à la fois de connaître les différentes phases cristallines présentes dans le ruban, et donc de vérifier qu'aucun sous-produit non désiré n'a été produit (exemple : NiO, CuO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ...), et de connaître la qualité structurale de la couche d'YBCO. Les caractéristiques cristallographiques des différents matériaux étudiés sont données en Annexe 4.





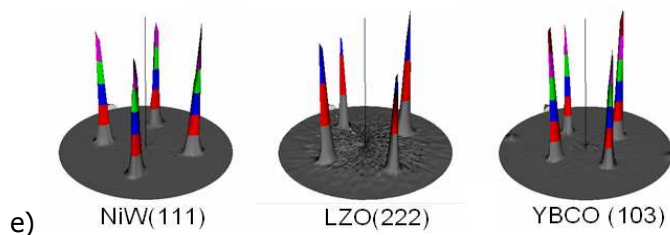


Figure 3.4 *Etude complète de la texture d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO par diffraction de rayons X,  $\theta$ - $2\theta$  (a),  $\phi$ -scan (b),  $\omega$ -scan dans les directions transversale (a) et longitudinale (b) et figure de pôles (e) des différentes couches de l'architecture*

Sur le diagramme  $\theta$ - $2\theta$  (Figure 3.4.a) il n'y a pas de pic correspondant au NiO ( $2\theta(111) = 37,2^\circ$  et  $2\theta(200) = 43,2^\circ$ ), ce qui signifie que le NiW ne s'est pas (ou très peu) oxydé pendant le dépôt d'YBCO. Ceci confirme les précédents résultats obtenus par Sathyamurthy et al. [Sat02] et Molina et al. [Mol06] qui démontrent qu'une couche de 80 nm de LZO est suffisante pour assurer une bonne protection contre la diffusion d'oxygène lors d'un procédé de dépôt oxydant. De plus, seules les familles de pics NiW ( $00l$ ), LZO ( $00l$ ) et YBCO ( $00l$ ) sont visibles sur ce même diagramme, cela signifie qu'il n'y a globalement pas d'interaction entre les différentes couches, et que seule la couche d'YBCO orienté (001) a été synthétisée durant le procédé MOCVD. Cependant, une interaction très limitée entre la couche de LZO et YBCO a pu être détectée par XRD : la présence d'une faible couche de BaZrO<sub>3</sub> (BZO) a été décelée à l'aide d'un  $\phi$ -scan du plan (110) de ce composé à  $2\theta = 28,8^\circ$  et  $\chi = 45^\circ$ , Figure 3.5.

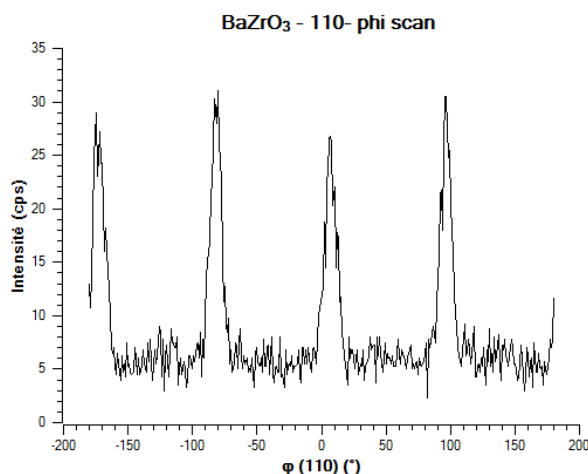


Figure 3.5 *Etude de la croissance de Zirconate de Barium par diffraction de rayons x :  $\phi$ -scan du plan (110) de BaZrO<sub>3</sub> à  $2\theta = 30.11^\circ$*

La texture des couches d'YBCO a été quantifiée par XRD dans la géométrie de Schultz avec un diffractomètre quatre-cercles Siemens D5000 (source monochromatique de Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418$  nm). La désorientation dans le plan  $\phi_{FWHM}$  a été déterminée à l'aide des «  $\phi$ -scans » de la raie (111) d'YBCO, et la désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  a été déterminée à l'aide des «  $\omega$ -scans » de la raie

(002) en distinguant la texture transversale (TD) et longitudinale (RD), Figure 3.4. La désorientation moyenne dans le plan  $\phi_{FWHM}$  est de  $7.5^\circ \pm 0,3^\circ$ , la désorientation moyenne hors du plan  $\omega_{FWHM}$  est de  $7.5^\circ \pm 0,3^\circ$  dans la direction transverse, de  $5.2^\circ \pm 0,2^\circ$  dans la direction de laminage. La couche d'YBCO a une croissance texturée sur la couche de LZO : les figures de pôles ne présentent pas de pics parasites (Figure 3.4.e) et les valeurs des désorientations sont quasiment identiques pour les couches de LZO et d'YBCO. Ces valeurs sont suffisantes pour assurer une bonne percolation du courant dans la couche supraconductrice [Dim90].

Si les films d'YBCO produits dans cette étude présentent une majorité de grains dont l'axe c est perpendiculaire au substrat (pic (00l) dans le diagramme  $\theta$ -2 $\theta$ ), des cristallites parasites avec l'axe a (ou b) perpendiculaire au substrat peuvent également être présents dans ces films. La proportion de grains axe-c a été déterminée en réalisant un  $\phi$ -scan sur la raie 102 de YBCO pour  $\chi = 56,5^\circ$  (grains axe-c), et  $\chi = 33,5^\circ$  (grains axe-a/b), voir Annexe 2.1.3. La Figure 3.6 présente cette étude. L'intensité du  $\phi$ -scan relatif aux grains axe-a/b est presque nulle : la quasi-totalité des grains d'YBCO élaborés sur les substrats de NiW recouverts d'une couche tampon de LZO sont donc orientés suivant l'axe c. Classiquement, la quantité de grains axe-c est de l'ordre de 85-95 %.

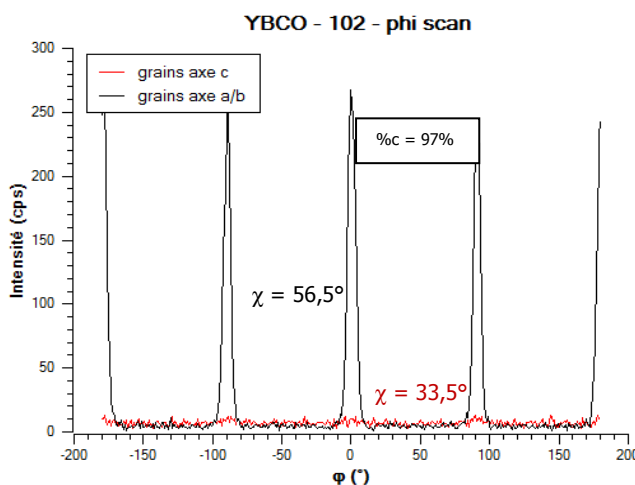


Figure 3.6 Quantification du ratio de grains orientés axe c par diffraction de rayons X sur une couche d'YBCO déposée sur un substrat de NiW recouvert d'une couche de 80 nm de LZO

Une étude similaire a été effectuée sur des monocristaux de LAO, Figure 3.7. La désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  est de  $0.5^\circ \pm 0,1^\circ$ , et celle dans le plan  $\phi_{FWHM}$  de  $0,8^\circ \pm 0,1^\circ$ . La couche d'YBCO a une croissance épitaxiée sur la couche de LZO : les figures de pôles (Figure 3.7.e) sont similaires (même largeur à mi hauteur des pics) pour la couche de LZO et d'YBCO.

Ces résultats montrent que la qualité structurale des couches d'YBCO, au même titre que celle de LZO, dépend essentiellement de la qualité du substrat et non de la technique de dépôt utilisée. Il est aussi intéressant de noter que la qualité de la couche d'YBCO est au moins aussi bonne que celle du substrat.

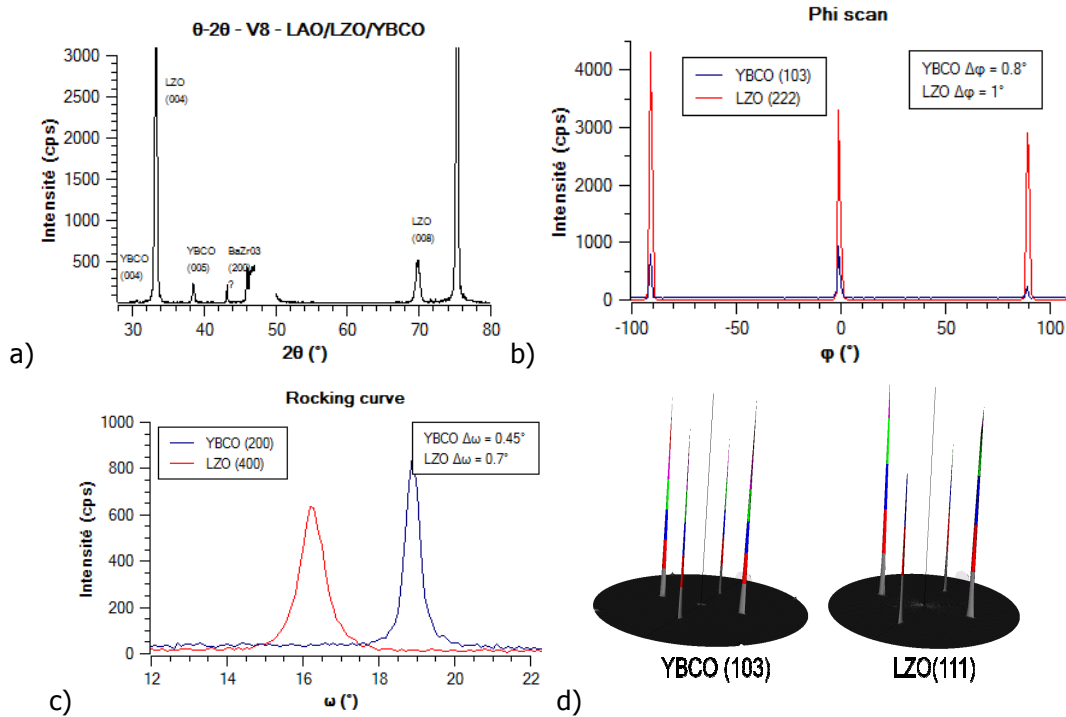


Figure 3.7 Etude complète de la texture d'un échantillon de LAO/LZO/YBCO par diffraction de rayons X,  $\theta$ - $2\theta$  (a),  $\phi$ -scan (b),  $\omega$ -scan (c) et figures de pôles des couches de LZO et d'YBCO (d)

### 3. 4. 2 Mesure des propriétés supraconductrices des couches d'YBCO<sub>MOCVD</sub> obtenues sur LZO<sub>MOD</sub>

Les matériaux supraconducteurs ont trois grandeurs caractéristiques : leur température critique ( $T_c$ ), leur densité de courant critique ( $J_c$ ) et leur champ d'irréversibilité ( $H_c$ ). Dans cette étude nous nous intéressons exclusivement à la mesure de  $T_c$  et  $J_c$  car les rubans produits sont conçus afin d'être utilisés comme câbles pour le transport d'électricité ou pour la limitation de courant, et donc pour fonctionner en champ propre.

#### 3. 4. 2. 1 Mesure de $T_c$

La mesure de la température critique a été réalisée par mesure de la susceptibilité magnétique de la couche supraconductrice. L'échantillon est placé entre deux bobines : une bobine d'excitation et une de détection. L'ensemble de ce dispositif est inséré dans un cryostat à l'azote liquide, qui permet d'imposer une température à l'échantillon variant entre 77 K et 300 K. L'évolution de la partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité magnétique ( $\chi = \chi' + i\chi'' = dM/dH$ ) en fonction de la température permet de mettre en évidence la transition supraconductrice. Le montage expérimental réalisé au cours de cette thèse est plus amplement décrit en Annexe 2.3.

La température critique des échantillons de NiW/LZO/YBCO est de  $91 \text{ K} \pm 0,5 \text{ K}$  avec une transition franche  $\Delta T_c$  allant de 0,8 K à 1,2 K. Cette valeur est très proche de la valeur maximale (92 K - 93 K)

obtenue sur des films minces d'YBCO [Abr97]. La forte pente de la transition ( $\Delta T_c < 1,5$  K) indique que l'inter-connectivité entre les grains d'YBCO et l'homogénéité chimique est bonne ; et la valeur de la température critique indique que l'oxygénation des couches est adéquate ( $\delta \approx 0,1$ ).

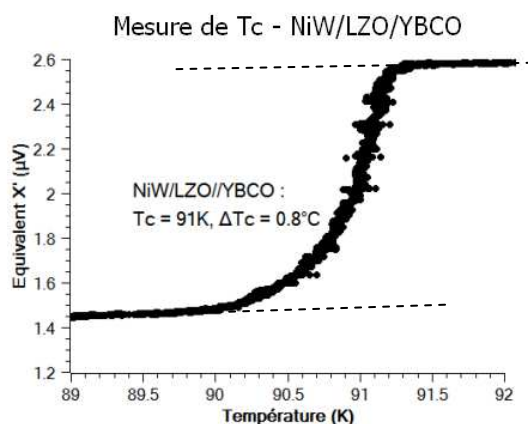


Figure 3.8 Mesure de la transition supraconductrice d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO :  $T_c = 91$  K,  $\Delta T_c = 0.8^\circ$

#### 3. 4. 2. 2 Mesure de $J_c$

La mesure de densité de courant critique peut être effectuée de plusieurs façons. La seule méthode qui évalue la densité de courant utilisable en conditions réelles est la mesure en transport de courant. Cependant cette technique peut être difficile à mettre en œuvre (échantillons petits, prises de potentiels soudées directement sur l'échantillon, ...) et peut conduire à la destruction des échantillons lorsque le shunt n'est pas correctement dimensionné pour évacuer le courant lors de la transition. C'est pourquoi, il est préférable dans un premier temps de réaliser des mesures magnétiques (sans contact, et donc non destructives) comme la mesure de  $J_c$  par susceptibilité alternative en étudiant la 3<sup>ème</sup> harmonique de la bobine d'excitation.

##### a. Mesure de $J_c$ par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique

Les mesures de  $J_c$  par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique ont été réalisées à l'Université de Genève au sein du DPMC. Dans cette technique, la densité de courant critique est calculée à partir de la réponse non-linéaire de la troisième harmonique de la susceptibilité magnétique. La méthodologie et les conditions de mesures sont décrites en Annexe 2.4.

Une série de mesures systématiques des échantillons de NiW/LZO/YBCO par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique a permis d'estimer la valeur de la densité de courant critique de nos échantillons, Figure 3.9. Nous avons obtenu des valeurs comprises entre  $0.5 \text{ MA.cm}^{-2}$  et  $0.8 \text{ MA.cm}^{-2}$  pour la plupart des échantillons de NiW/LZO/YBCO. A titre comparatif, les résultats obtenus sur LAO/YBCO et LAO/LZO/YBCO sont de l'ordre de  $1.5 \text{ MA.cm}^{-2}$ .

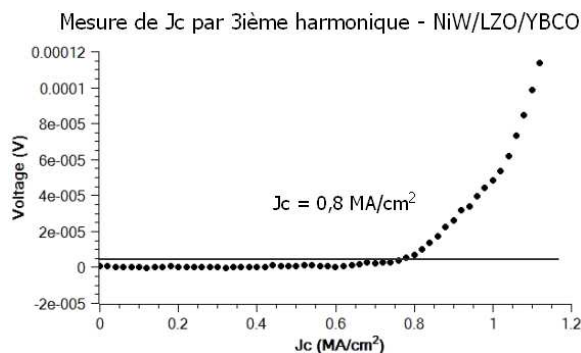


Figure 3.9 *Mesure de  $J_c$  par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique en susceptibilité alternative*

b. Mesure de  $J_c$  par transport de courant

La mesure de  $J_c$  par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique est rapide, efficace et nous donne de bons résultats. Cependant, il est impératif de réaliser des mesures similaires par transport de courant car c'est la seule méthode qui donne une information sur le courant réel que l'échantillon peut transporter. La mesure par 3<sup>ème</sup> harmonique est locale (bobine de 2 mm de diamètre) et peut passer à côté d'un défaut qui réduirait la section réelle de supraconducteur, et donc son courant critique. Le dispositif expérimental de mesure de  $J_c$  en transport de courant est le suivant, Figure 3.10. L'échantillon est relié aux amenées de courant par des contacts pressés à l'indium. Les contacts pressés à l'indium offrent de très bons résultats en termes de résistivité (quelques  $\mu\Omega$ , dissipation de quelques mW sous 50 A), ce qui évite de perturber les mesures [Coi07]. Des paires de prises de potentiel sont placées sur l'échantillon afin de mesurer l'apparition d'une tension qui est la signature du passage de l'état supraconducteur à l'état résistif/normal. Dans l'état supraconducteur  $U = R (=0 \Omega) * I = 0$  V. Le critère qui définit le passage à l'état normal est classiquement  $E = 1 \mu\text{V}/\text{cm}$ .

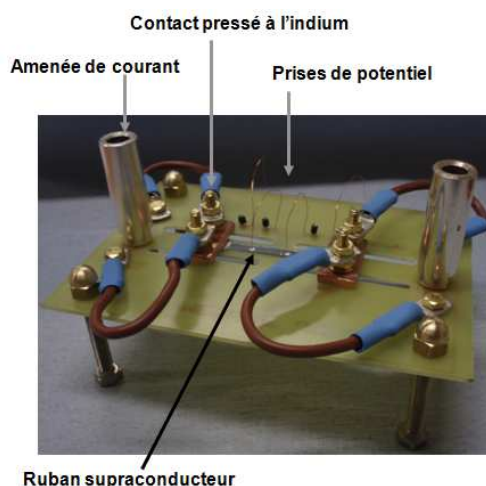


Figure 3.10 *Dispositif de mesure de courant critique en transport de courant*

La mesure par transport de courant n'est pas triviale, elle fait intervenir plusieurs facteurs intrinsèques à la mesure qui peuvent réduire la valeur du courant critique mesuré : ce sont la longueur de transfert du courant et la dissipation de courant dans les amenées de courant (effet

Joule). Plus l'échantillon sera petit, plus ces deux facteurs seront influents. De plus, il est nécessaire d'avoir une faible résistance de contact entre le shunt et la couche supraconductrice afin de protéger efficacement la couche supraconductrice lors de la transition.

- Résistance de contact entre le shunt et la couche supraconductrice

Si la résistance de contact entre le shunt Ag et YBCO est trop importante, il se peut que l'échauffement induit par effet Joule, lors de la transition, détruise l'échantillon. Usoskin et al. [Uso02] a montré que la valeur maximale de la résistance de contact doit être de  $\rho_{\text{Usoskin}} = 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^2$  pour une taille convenable d'amenée de courant (30 mm) afin de dissiper une puissance de  $1\text{W}/\text{cm}^2$  et éviter des dommages dans l'échantillon.

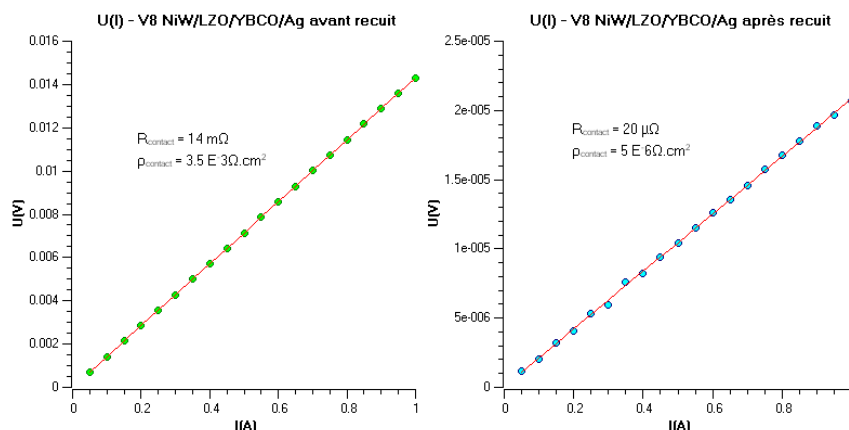


Figure 3.11 *Mesure de la résistance de contact entre la couche d'Ag et d'YBCO à 77 K avant et après recuit sous O<sub>2</sub> à 500°C : la résistivité diminue d'un facteur 1000 après recuit*

La mesure de résistance effectuée après le dépôt du shunt de 200 nm d'Argent par évaporation thermique se révèle trop grande :  $\rho_{\text{contact}} = 3.5 * 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^2 \gg \rho_{\text{Usoskin}}$ . Les échantillons ont donc subi un post-recuit sous oxygène à 500°C pendant une heure afin de faire diffuser l'Ag sur quelques nanomètres à la surface du film supraconducteur, et réduire la résistance de contact entre le shunt et la couche d'YBCO. L'argent étant perméable à l'oxygène dans cette gamme de température, ce recuit permet aussi de ré-oxygéner le film d'YBCO, si besoin est. Après ce traitement, l'inter-connectivité entre la couche supraconductrice et le shunt est bien meilleure : la résistance de contact chute à  $\rho_{\text{contact}} = 5.10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$ , ce qui est inférieur à la valeur définie par Usoskin.

- Longueur de transfert du courant

La longueur de transfert est la distance nécessaire au courant pour passer des amenées de courant à la couche supraconductrice. En effet, il existe une zone proche des amenées de courant où le courant circule à la fois dans le shunt et dans le matériau supraconducteur. Il est possible de déterminer cette distance en utilisant la loi  $I_x(x) = I_{\text{ox}} \exp(-\alpha(x-L))$ , édifée par Usoskin et al. [Uso02], pour calculer le courant  $I_x(x)$  circulant horizontalement dans un shunt.

avec  $I_{\text{ox}}$  : le courant horizontal à la sortie de l'amenée de courant :  $I_{\text{ox}} = \left( \frac{I_0}{1+a*L} \right)$

$\alpha$  : facteur lié à la résistance de contact entre l'amenée de courant et le shunt  $\alpha = \left(\frac{\rho_0}{R_s * L}\right)^{\frac{1}{2}}$

$I_0$  : le courant injecté  $I_0 = 25$  A

L la longueur du conducteur  $L = 30$  mm

$\rho_0$  la résistivité du shunt  $\rho_0 = 6.30 * 10^{-5} \Omega.cm^{-1}$

$R_s$  la résistance de contact entre le shunt et la couche supraconductrice  $R_s = 5 * 10^{-10} \Omega$

La longueur de transfert est alors la longueur à laquelle tout le courant est transféré dans la couche supraconductrice, c'est-à-dire lorsque  $I_x(x)$  est nulle. Nous avons trouvé une longueur de pénétration de l'ordre du mm pour un conducteur possédant un shunt Ag de 200 nm d'épaisseur avec une résistance de contact Ag/YBCO de  $5.10^{-6} \Omega.cm^{-2}$  (valeur mesurée à 77 K), Figure 3.12.

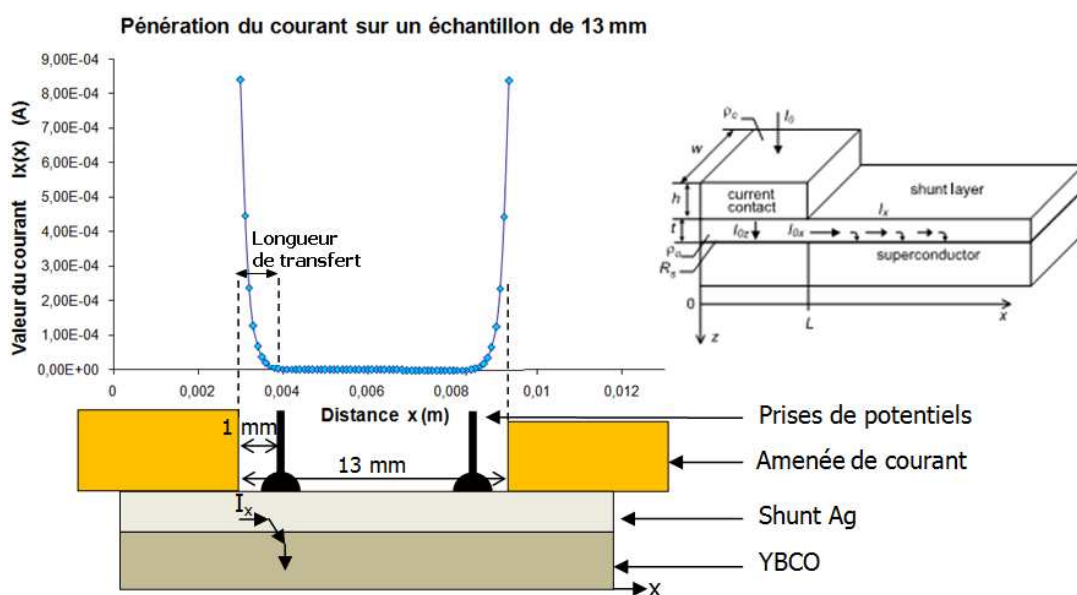


Figure 3.12 Calcul de la longueur de pénétration du courant pour un échantillon de 13 mm avec un shunt Ag de 200 nm d'épaisseur : la longueur de transfert est de l'ordre de 1 mm

- Résultat de la mesure de  $J_c$  par transport de courant sur NiW/LZO/YBCO

Le dispositif expérimental de mesure de  $J_c$  en transport de courant est le suivant, Figure 3.13 :

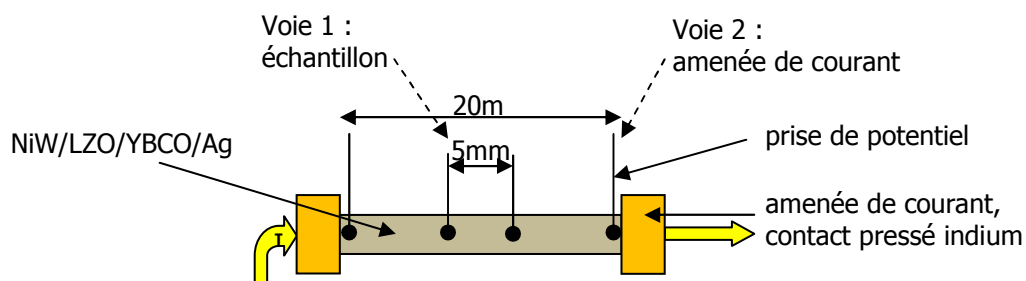


Figure 3.13 Dispositif expérimental de la mesure de  $J_c$  en transport de courant : une mesure est effectuée au milieu de l'échantillon (voie 1), et l'autre proche des amenées de courant (Voie 2) pour observer l'effet de la longueur de transfert du courant

Deux paires de prises de potentiel sont placées sur l'échantillon afin de mesurer la densité de courant au cœur de l'échantillon (Voie 1), et mesurer l'influence de la longueur de transfert sur  $J_c$  en utilisant des prises de potentiel proches des amenées de courant (Voie 2).

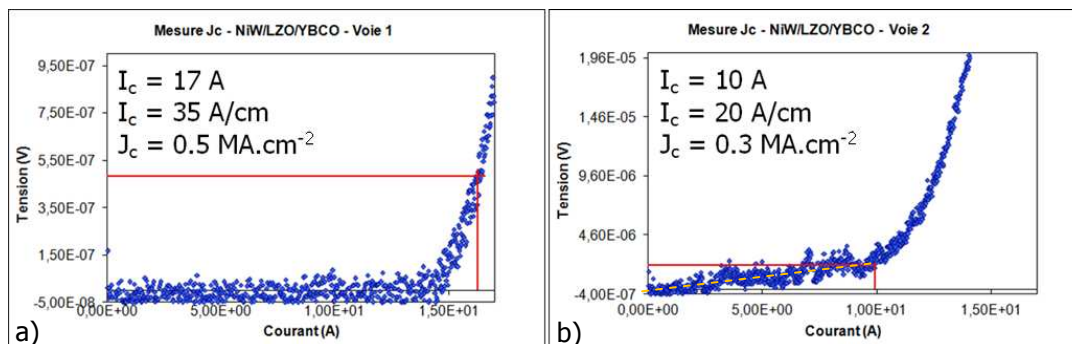


Figure 3.14 *Mesure de courant critique d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO en transport de courant à 77 K. La mesure est effectuée sur 2 zones : au milieu de l'échantillon (a) et près des amenées de courant (b) pour illustrer les problèmes de mesures liées à la longueur de transfert du courant*

La mesure du courant critique d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO en transport de courant à 77 K nous donne une densité de courant critique de  $0.5 \text{ MA.cm}^{-2}$ , Figure 3.14.a. La mesure réalisée près des amenées de courant, Figure 3.14.b, est faussée car les prises de potentiel ne sont pas assez loin ( $d_{\text{amenée-potentiel}} < 1 \text{ mm}$ ) pour que le courant pénètre totalement le supraconducteur : l'augmentation linéaire du champ électrique dans la zone supraconductrice (Figure 3.14.b en pointillés jaunes) est caractéristique d'une mesure résistive. Le passage d'un courant important dans le shunt produit un échauffement qui décale localement la transition du film supraconducteur vers une plus basse température. Ceci induit une augmentation du champ électrique mesuré et fausse la mesure :  $J_{c2} = 0.3 \text{ MA.cm}^{-2}$ . Cette étude illustre l'importance de se placer suffisamment loin des amenées de courant pour réaliser ces mesures dans des conditions optimales.

Nous avons aussi réalisé une mesure par la méthode de 3<sup>ième</sup> harmonique sur ce même échantillon. La valeur obtenue est de  $J_{c3\text{ième harm}} = 0,6 \text{ MA.cm}^{-2}$ , ce qui est cohérent avec la mesure réalisée en transport de courant. Cette similitude prouve que la longueur de pénétration de London  $\lambda_c$  est proche de celle utilisée pour nos mesures ( $\lambda_c = 150 \text{ nm}$ , valeur utilisée dans la littérature) et donc que les couches d'YBCO sont de bonne qualité. Le meilleur échantillon ( $J_{c3\text{ième harm}} = 0,8 \text{ MA.cm}^{-2}$  à 77 K) n'a pas pu être mesuré en transport de courant car ses dimensions (10 mm) ne permettaient pas de le faire dans de bonnes conditions.

#### - Evolution de la densité de courant critique avec la température

Les mesures de  $J_c$  en transport de courant sont effectuées dans un cryostat asservi en pression. Ceci permet de faire des mesures de  $J_c$  dans de l'azote liquide sous pression et de monter à des températures supérieures à 77 K. Lorsque les mesures sont réalisées dans de bonnes conditions (amenées de courant convenablement refroidies, peu de dissipation du courant par effet Joule) l'évolution de  $J_c$  est linéaire (Figure 3.15). Grâce à ces mesures, il est possible de mettre en évidence



un défaut des amenées de courant : en cas d'une trop forte dissipation, elles réchauffent l'échantillon et la courbe de  $J_c$  devient asymptotique, et parfois décroissante vers les basses températures.

De plus, il est aussi possible de réaliser des mesures à « haute température » (jusqu'à 80 K) afin de protéger l'échantillon lorsque les courants sont trop importants (pour des  $J_c(77\text{ K}) > 1,5\text{ MA.cm}^{-2}$ ). Ensuite, une simple extrapolation des mesures à basse température nous donne la valeur à 77 K.

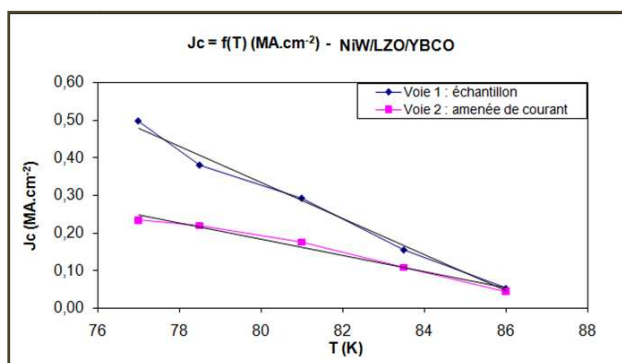


Figure 3.15 Mesure de  $J_c$  en transport de courant pour des températures supérieures à 77 K : l'évolution de la densité de courant est linéaire

### 3. 5 Transfert des joints de grains du NiW vers YBCO

#### 3. 5. 1 Morphologie des couches d'YBCO

Une première étude, réalisée à l'aide d'un microscope optique, montre clairement que le film d'YBCO reproduit aussi les motifs initiés par les grains du substrat (Figure 3.16). Une analyse plus approfondie au MEB, Figure 3.17, montre que les films d'YBCO synthétisés sur les couches de LZO ont une microstructure homogène. Environ 10% de leur surface est occupée par des pores de 500 nm de diamètre et par quelques précipités de CuO. Cette morphologie est classique pour des films d'YBCO déposés par MOCVD [Yos98] [Hir91] [Mil08] (cf section 3.3). Les différences de morphologies, observées par microscopie optique ou par MEB, sont corrélées avec la microstructure du substrat de NiW, Figure 2.8. Les joints de grains du substrat peuvent même engendrer des sillons dans la couche supraconductrice.



Figure 3.16 Image optique d'une couche d'YBCO : on cerne distinctement la microstructure granulaire du substrat de NiW

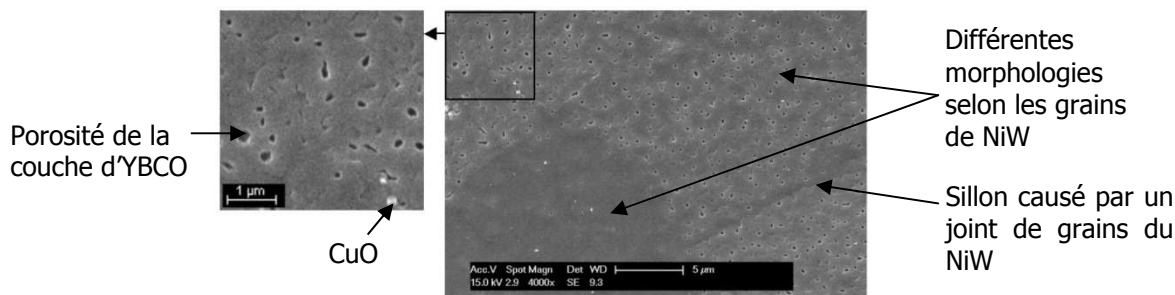


Figure 3.17 Image MEB d'une couche d'YBCO déposée sur NiW/LZO, x4000 ; on perçoit l'influence des grains du NiW sous-jacents : sillons, différence de morphologie

### 3. 5. 2 Etude EBSD de la couche supraconductrice

La cartographie EBSD de la couche d'YBCO (Figure 3.18.a) a été effectuée sur une plus petite surface que pour celles réalisées sur LZO et NiW pour être dans une bonne configuration de mesure (plus grande résolution, et temps d'acquisition identique aux cartographies réalisées sur NiW et LZO). Comme pour les cartographies précédentes, il n'y a pas eu de post traitement des données pour effacer les motifs de Kikuchi non résolus. La figure de pôle inversée représente les trois principales orientations des cristallites dans trois différentes couleurs. L'orientation souhaitée  $\langle 001 \rangle$  (grains axe-c) est arbitrairement représentée en bleu et l'autre principale orientation  $\langle 100 \rangle$  ou  $\langle 010 \rangle$  (grains axe a/b), est représentée en rouge. Les gradients de couleur illustrent la désorientation hors du plan d'un grain par rapport à la direction de référence  $\langle 001 \rangle$ .

Pour la première fois, une cartographie EBSD a été réalisée sur une couche épaisse d'YBCO (600 nm) sans être au préalable polie par amincissement ionique. Cette étude prouve que nos couches d'YBCO sont texturées jusqu'en surface car l'EBSD ne sonde que les quelques premiers nanomètres en surface.

Comme nous l'avons déjà constaté en DRX (diagramme  $\theta$ - $2\theta$ , Figure 3.4.a), la majorité des grains d'YBCO ont une orientation  $(00l)$  : la proportion de grains axe-c (Figure 3.18.a en bleu) ayant une désorientation inférieure à  $15^\circ$  est de plus de 85%, le reste étant des cristallites d'YBCO couchés : 15% de grains axe-a/b (en rouge). Ceci est en accord avec les mesures de quantification de la proportion de cristallites axe-c et axe-a/b réalisées par XRD à l'aide d'un  $\phi$ -scan des plans  $(102)$  d'YBCO (Figure 3.6). Il est important de noter que les grains axe-a/b et les porosités présents dans la couche d'YBCO réduisent la section efficace, et de ce fait la densité de courant critique [Bar07]. Il est donc nécessaire d'optimiser encore le procédé de croissance des couches d'YBCO afin de maximiser la section efficace du ruban.

Nous avons également étudié la distribution des joints de grains (Figure 3.18.b), en réalisant un post traitement des données EBSD. Ceci nous permet de visualiser le chemin de percolation probable du courant entre les différents grains ou groupe de grains d'YBCO. Nous avons choisi trois fenêtres de désorientation correspondant à des valeurs critiques : jusqu'à  $7^\circ$  (vert), entre  $7^\circ$  et  $10^\circ$  (pourpre), de  $10^\circ$  à  $15^\circ$  (orange) et au-delà de  $15^\circ$  (rouge), sachant que le courant ne pourra être convenablement

transmis que si les désorientations sont inférieures à 7°. Cette étude montre que la couche d'YBCO reproduit la microstructure des grains du substrat au même titre que la couche de LZO. Des ensembles de cristallites d'YBCO (d'environ 500 nm) suivent l'orientation donnée par un grain de NiW (50 – 200 µm) sous-jacent. Les désorientations maximales entre deux grains adjacents d'YBCO se situent au niveau des joints de grains du NiW. Les joints de grains du NiW sont donc néfastes pour la couche d'YBCO car ils risquent de gêner la percolation du courant, même si les désorientations engendrées dans la couche d'YBCO sont majoritairement inférieures à 7°.

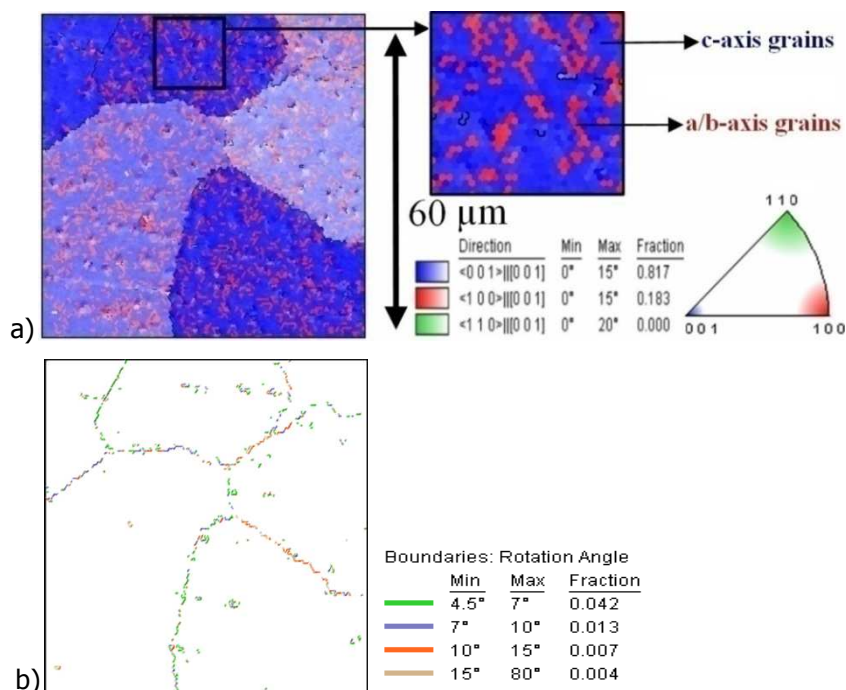


Figure 3.18 Etude EBSD de la couche d'YBCO d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO : (a) cartographie EBSD, et (b) cartographie des joints de grains

### 3. 5. 3 Etude magnéto-optique des couches supraconductrices

#### - Présentation de la microscopie magnéto-optique

La microscopie magnéto-optique (MO) est un outil précieux pour l'étude des propriétés supraconductrices d'un matériau massif ou en couche mince avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre [Joo02] [Pol03] [Wij97]. Elle permet de détecter nettement les défauts de la couche supraconductrice. La technique d'imagerie magnéto optique s'appuie sur l'effet Faraday : à la traversée d'un milieu optiquement actif (Grenat), le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement tourne sous l'action d'un champ magnétique extérieur ( $\mu_0 * H_{ext}$ ). A faible champ, la rotation du plan de polarisation, dite rotation Faraday, suit la loi :  $\theta_f = V * H * d$ . L'image obtenue par cette technique provient du contraste induit par la rotation du plan de polarisation entre les zones de champ magnétique et les zones sans champ. Le dispositif de microscopie magnéto-optique est présenté en détail en Annexe 2.5.

Une rapide idée de la distribution du champ magnétique dans un échantillon supraconducteur soumis à un champ magnétique extérieur est obtenue en utilisant le modèle de Bean, Figure 3.19.a. Ce modèle considère que la densité de courant  $J$  est constante et égale à  $J_c$  dans les régions pénétrées par le champ magnétique, et nulle ailleurs. Selon ce modèle, un échantillon soumis à un champ magnétique extérieur rejette parfaitement le champ magnétique en son centre et laisse une partie du champ le pénétrer sur les bords ; et lorsque le champ magnétique extérieur est ramené à une valeur nulle, l'échantillon piège le champ magnétique en son centre. Ce modèle, simple en apparence, est cohérent avec les observations réalisées en MO (Figure 3.19.b et c).

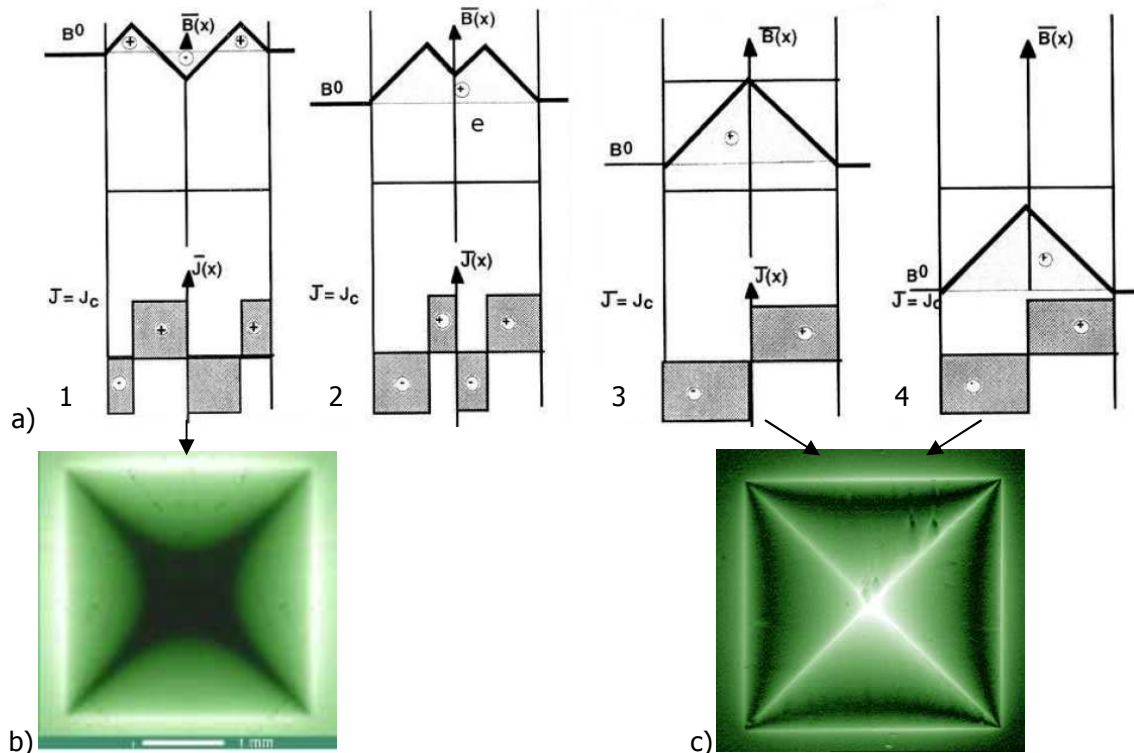


Figure 3.19 (a) Evolution du champ moyen  $B$  et de la densité de courant  $J$  dans un échantillon avec la décroissance du champ magnétique extérieur  $B_0$  ; (b) image magnéto-optique d'un échantillon supraconducteur homogène sous champ magnétique extérieur (b), et lorsque le champ extérieur retombe à 0 : le champ magnétique reste piégé dans l'échantillon (c)

- La microscopie magnéto-optique et l'ancrage des vortex.

Au-delà du premier champ critique  $H_{c1}$ , le champ extérieur pénètre le supraconducteur sous forme de vortex. Des supercourants, appelés courants d'écrantage, se forment à l'interface vortex/supraconducteur. En pratique, les vortex sont piégés par les défauts du supraconducteur car l'énergie de condensation est minimisée si les vortex (zones à faible énergie de condensation) se superposent aux défauts non supraconducteurs présents dans l'échantillon. Les vortex sont alors répartis sur l'ensemble des défauts, et plus de façon uniforme à l'intérieur de l'échantillon. En microscopie magnéto-optique, c'est le champ généré par ces vortex que nous observons, en positif

lorsque le champ est piégé dans le supraconducteur ou en négatif lorsque l'on applique un champ magnétique extérieur (écranage du champ magnétique extérieur).

- Etude MO d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO

La distribution du flux magnétique à la surface des échantillons de NiW/LZO/YBCO a été étudiée par microscopie magnéto-optique. Les mesures ont été réalisées sous champ magnétique après avoir refroidi l'échantillon sans champ (*zero field cooled* - *ZFC*), ou après avoir refroidi l'échantillon sous champ magnétique (*field cooled* - *FC*). Cette dernière configuration permet de mettre en évidence la majorité des défauts présents dans la couche supraconductrice car le champ pénètre la totalité de l'échantillon au moment où il transite vers l'état supraconducteur ; les parties supraconductrices n'écrantent alors pas le champ magnétique au niveau des défauts minimes.

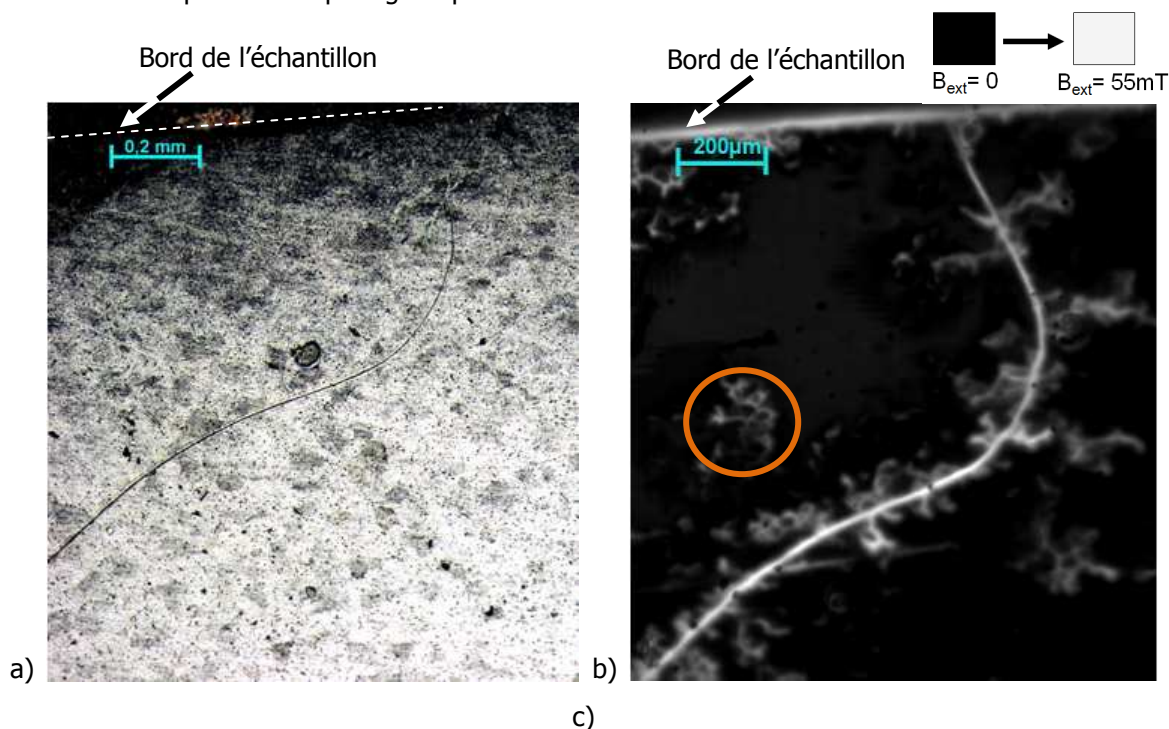


Figure 3.20 Images optique et magnéto-optique d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO aux alentours d'une fissure de la couche supraconductrice : l'image optique (a) a été réalisée en lumière polarisée, l'image MO (b) a été obtenue en « zero field cooled », et l'échantillon a été soumis à un champ magnétique de 55 mT à 12 K

La Figure 3.20 représente une étude magnéto-optique d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO sur lequel il est possible d'observer une fissure traverser l'échantillon. Le départ de cette fissure semble venir du bord de l'échantillon, et a sans doute été provoqué par une mauvaise manipulation de l'échantillon lors de sa sortie du réacteur MOCVD (les échantillons sont collés à la laque d'argent dans le réacteur, et il arrive parfois de les courber pour les retirer). L'échantillon a été refroidi en *zero field cooled* à 12 K et a été soumis à un champ magnétique extérieur de 55 mT. En dehors de la fissure, la couche supraconductrice rejette homogènement le champ magnétique. En effet, sur l'image MO, la surface de l'échantillon est sombre et la lisière de l'échantillon est claire. Cette image illustre la

répartition de champ établie selon le modèle de Bean. Il est possible d'observer des dendrites claires (Figure 3.20.b, cercle orange) au centre de l'échantillon et sur les pourtours de la fissure. Ces zones claires sont des défauts de la couche supraconductrice et leur forme correspond à celle des joints de grains du substrat de NiW. Ces défauts locaux sont bien plus visibles en FC, Figure 3.21.

Lorsque l'échantillon est refroidi sous champ magnétique (FC), les vortex se trouvent piégés le long des joints de grains de NiW, où les grains d'YBCO ne sont pas totalement connectés. Ces défauts sont liés à la désorientation entre les différents grains du substrat, qui est transférée à la couche supraconductrice. De tels motifs ont déjà été observés par Feldmann et Van Der Laan sur des conducteurs déposés réalisés sur des substrats de Ni<sub>RABiTS</sub> [Fel01][Fel02][Van05]. Cette étude démontre que la qualité de la couche d'YBCO est directement liée à la microstructure du substrat et des couches tampon.

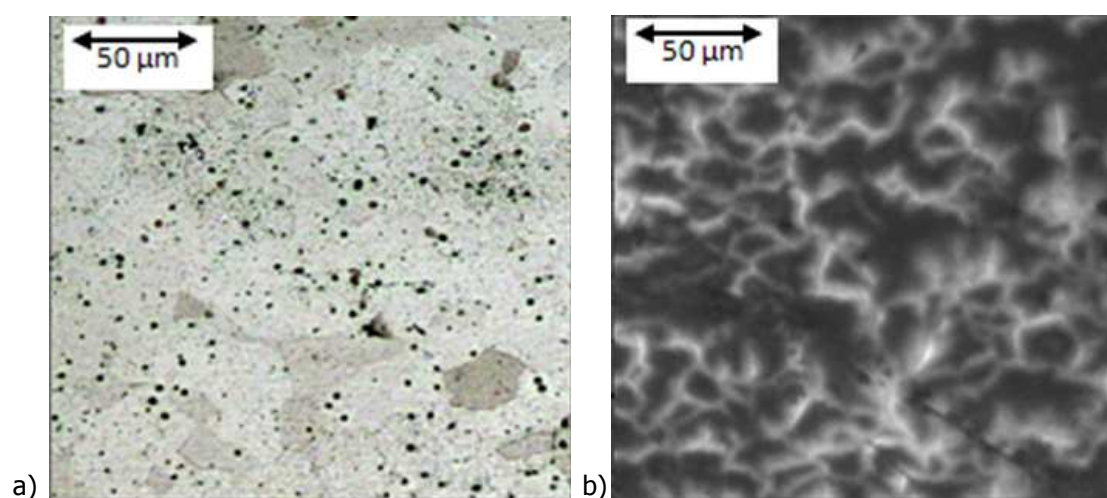


Figure 3.21 *Comparaison d'une même zone d'un échantillon de NiW/LZO/YBCO en microscopie optique (a) et MO (b), l'échantillon a été refroidi en FC jusqu'à 15 K, et est soumis à un champ magnétique de 55 mT ; On observe localement des défauts (de forme dendritique) attribués à la présence sous-jacente de joints de grains du substrat de NiW*

#### 3. 5. 4 Influence des joints de grains du NiW sur la couche d'YBCO

Grâce aux études MO et EBSD, nous avons pu observer que la microstructure du substrat est reproduite dans la couche d'YBCO, et que les joints de grains du substrat ont une influence néfaste sur la qualité du film d'YBCO : la cohésion entre grains d'YBCO n'est pas parfaite au niveau des joints de grains du substrat de NiW. Ceci risque fortement de dégrader le contact électrique intergranulaire et de réduire le chemin de percolation du courant.

Il est cependant intéressant de noter que l'échantillon observé (Figure 3.21) a une densité de courant critique de l'ordre de  $0.8 \text{ MA.cm}^{-2}$  en champ propre à 77 K malgré les défauts de connectivités entre certains grains d'YBCO. Ceci prouve que les joints de grains du substrat ne sont pas si néfastes

pour la couche d'YBCO. Malgré les apparences, le courant percole correctement au sein de la couche supraconductrice.

### 3. 6 Influence de l'épaisseur de la couche de LZO sur la qualité de la couche d'YBCO

Dans la section 2.4.3.1, nous avons ébauché un modèle de croissance des couches de LZO déposées par MOD. Ce modèle tente d'expliquer pourquoi la désorientation au niveau des joints de grains du substrat métallique est plus faible dans la couche tampon que sur le substrat lui-même. Nous nous sommes intéressés à caractériser des films d'YBCO déposés sur des couches tampon de LZO de diverses épaisseurs (60 nm à 240 nm) afin de valider le modèle de rectification des joints de grains du NiW pour des couches épaisses de LZO.

#### 3. 6. 1 Conditions expérimentales

Des couches de LZO de différentes épaisseurs ont été déposées par voie MOD sur NiW selon les conditions décrites en section 2.4.2.3 et résumées dans le Tableau 2.3 : les différentes épaisseurs ont été obtenues en réduisant la vitesse de retrait du substrat de la solution de précurseur (couches fines) ou en déposant une succession de deux ou trois couches tampon.

Les couches d'YBCO ont été synthétisées par MOCVD sur ces mêmes couches tampon. Les conditions de dépôts sont identiques à celles décrites en section 3. 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<sub>2</sub>) à une pression réduite de 5 Torr, suivi d'un recuit d'oxygénation à 800°C pendant 10 min à pression atmosphérique.

#### 3. 6. 2 Influence sur la qualité structurale d'YBCO : mesures DRX

Les couches d'YBCO déposées sur des couches de LZO de 60 nm à 240 nm ont été caractérisées par diffraction de rayons X, Figure 3.22. Cette technique permet d'étudier les différentes phases cristallines présentes dans les hétérostructures et de connaître la qualité structurale de la couche d'YBCO.

Pour des épaisseurs de LZO supérieures à 80 nm, il est impossible de discerner les pics correspondant aux oxydes de nickel (NiO ou NiWO<sub>4</sub>) sur les diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$ . Cela signifie que le NiW ne s'est pas (ou très peu) oxydé pendant le dépôt d'YBCO, ce qui est conforme avec les résultats précédemment obtenus [Sat02] [Mol06]. De plus, seules les familles de pics NiW (00 $l$ ), LZO (00 $l$ ) et YBCO (00 $l$ ) sont visibles sur ces mêmes diagrammes, cela signifie qu'il n'y a globalement pas d'interaction entre les différentes couches et que seule la couche d'YBCO orienté (00 $l$ ) a été synthétisée durant le procédé MOCVD. Par contre, si les couches de LZO ont une épaisseur inférieure à 80 nm, il est facile de discerner les pics relatifs au NiO ((111) et (200)) et les pics correspondant à

des grains désorientés d'YBCO (200). Ceci prouve qu'une épaisseur de 80 nm de LZO est juste suffisante pour limiter l'oxydation du substrat et offrir de bonnes conditions de croissances pour YBCO. Dans l'optique de produire de grandes longueurs de ruban, il sera préférable de garder une marge de sécurité en utilisant des couches dont l'épaisseur minimale est de l'ordre de 100 nm.

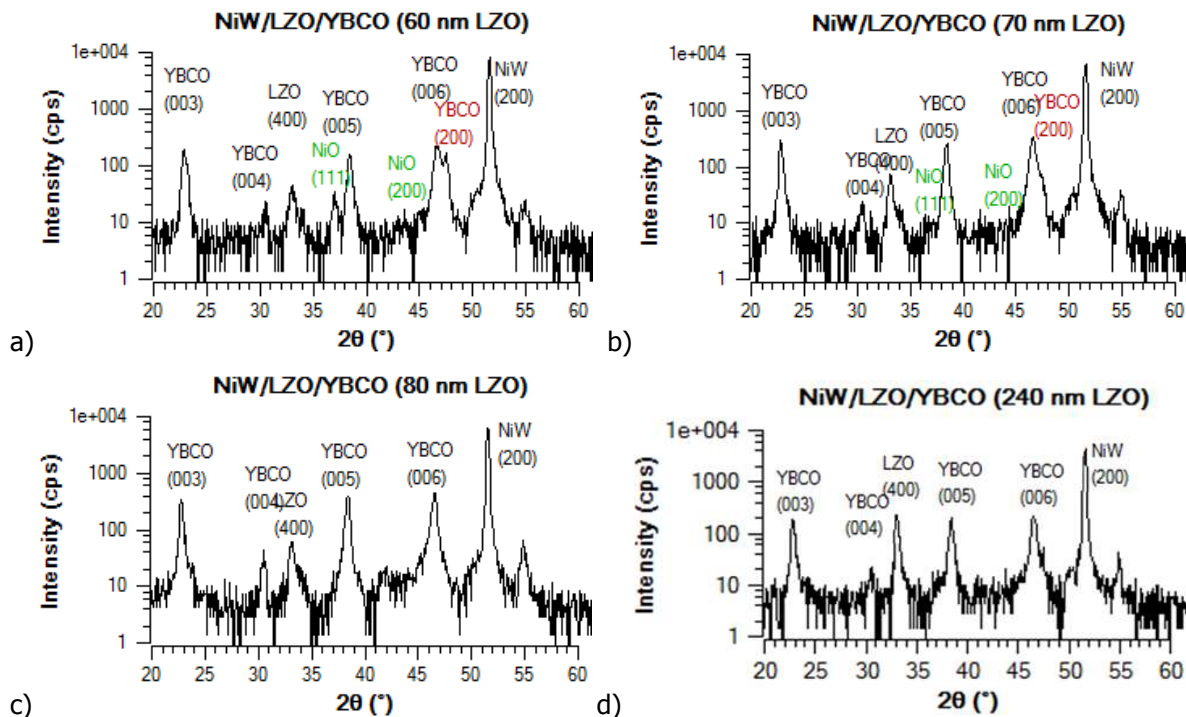


Figure 3.22 Diagrammes  $\theta$ - $2\theta$  de l'hétérostructure NiW/LZO/YBCO pour différentes épaisseurs de couche de LZO : 60 nm (a), 70 nm (b), 80 nm (c) et 240 nm (d) : les pics relatifs à l'oxyde de Nickel et aux grains axe-a/b sont uniquement présents pour des épaisseurs inférieures à 80 nm

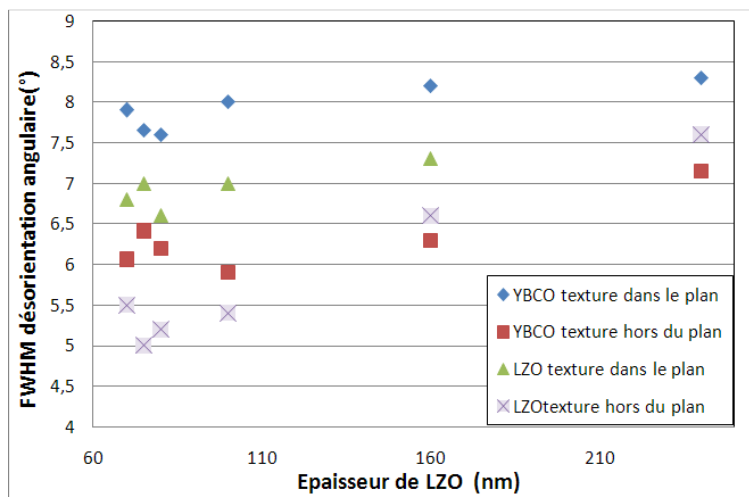


Figure 3.23 Quantification de la texture dans le plan et hors du plan des couches d'YBCO et de LZO en fonction de l'épaisseur des couches de LZO: la perte de texture d'YBCO est corrélée à celle de LZO



Une analyse quantitative de la texture des couches d'YBCO, Figure 3.23, a aussi été réalisée. Cette étude montre que les couches supraconductrices subissent une légère perte de texture sur les couches les plus épaisses de LZO, elles-mêmes légèrement détecturées (cf section 2.4.2.3). Au-delà de 150 nm d'épaisseur, la qualité des couches est globalement réduite : la désorientation moyenne dans le plan est supérieure à  $7.5^\circ$  et celle hors du plan atteint les  $6.5^\circ$ . Il n'est donc pas envisageable d'utiliser des couches tampon dont l'épaisseur est supérieure à 150 nm.

Le ratio de grains axe-c et de grains axe-a/b a aussi été étudié par DRX en fonction de l'épaisseur de LZO, Figure 3.24. Pour des couches fines, la proportion de grains correctement orientés (grains axe-c) est très faible : jusqu'à 50% des grains sont orientés selon l'axe a ou b. Il semble que l'oxydation du substrat en soit la cause : pour de faibles épaisseurs de LZO, le substrat s'oxyde et crée une interface mixte NiO/Ni qui semble gêner la croissance d'YBCO, et provoquer la genèse de « grains couchés » (grains axe-a/b).

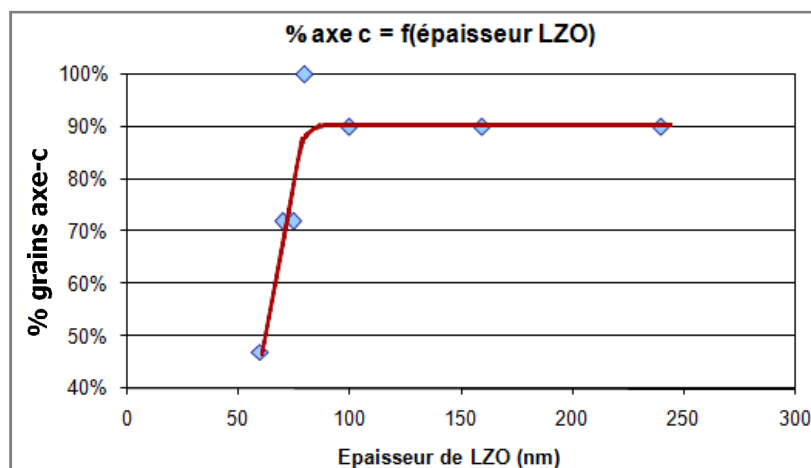


Figure 3.24 Evaluation par DRX de la quantité de grains axe-c présents dans les couches d'YBCO pour différentes épaisseurs de LZO : pour de faibles épaisseurs de LZO la quantité de grains correctement orientés tombe à 50%

Il ressort de cette étude que l'épaisseur des couches tampon de LZO doit être supérieure à 100 nm pour limiter la formation d'oxyde de nickel et favoriser la croissance de grains axe-c, mais ne doit pas dépasser 150 nm pour éviter une trop grosse perte de texture qui risquerait de réduire la densité de courant critique de la couche supraconductrice.

### 3. 6. 1 Mesure du courant critique en fonction de l'épaisseur de LZO

Nous avons effectué des mesures systématiques de  $J_c$  sur les hétérostructures NiW/LZO/YBCO, réalisées dans le cadre de cette étude sur l'influence de l'épaisseur des couches de LZO, afin de corrélérer les résultats avec ceux obtenus par DRX, Figure 3.25. Les mesures de  $J_c$  ont été réalisées à l'Université de Genève au sein du DPMC par la méthode de 3<sup>ième</sup> harmonique. Ces mesures ont ensuite été normalisées en fonction des valeurs obtenues sur les couches d'YBCO déposées sur LAO dans les mêmes conditions, pour faire ressortir uniquement l'influence de l'épaisseur de LZO sur la qualité de la

couche supraconductrice. Les densités de courant critique des échantillons LAO/YBCO fluctuent entre 0.45 à 0.6 MA.cm<sup>-2</sup>. Cette étude fait ressortir l'importance de l'épaisseur de LZO vis à vis de la qualité de la couche supraconductrice : plus la couche est épaisse, plus la densité de courant critique est élevée. Pour de très fortes épaisseurs (> 150 nm) elle tend même à se rapprocher des valeurs obtenues sur monocristal de LAO.

Malgré une perte de texture de la couche d'YBCO pour de fortes épaisseurs de LZO (> 150 nm, Figure 3.23), la densité de courant critique continue d'augmenter. Ceci semble être causé par la rectification de désorientation au niveau des joints de grains du NiW.

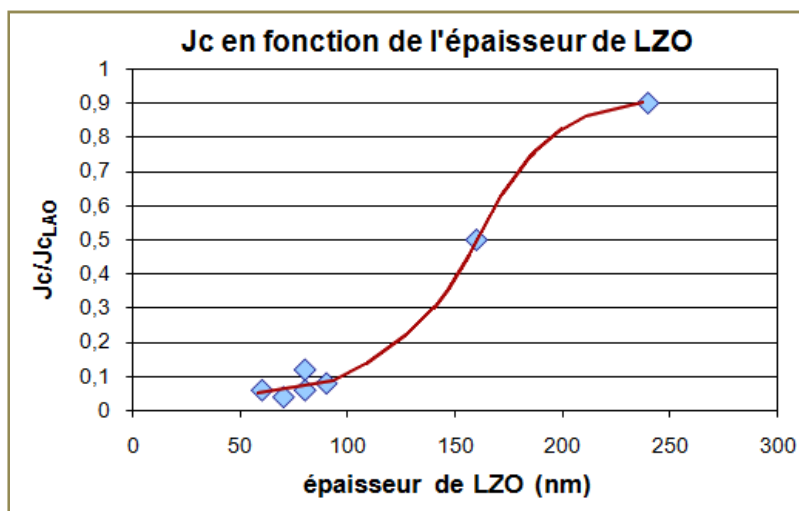


Figure 3.25 Rapport de la densité de courant critique des rubans de NiW/LZO/YBCO sur la densité de courant critique maximale sur monocristal de LAO en fonction de l'épaisseur de LZO. La densité de courant critique des couches d'YBCO augmente pour de fortes épaisseurs de LZO (> 150 nm)

### 3. 6. 2 Influence de l'épaisseur de LZO sur la transmission des défauts du substrat de NiW vers la couche supraconductrice

Afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de LZO sur le transfert des défauts du substrat vers la couche supraconductrice, nous avons réalisé une étude magnéto-optique pour comparer la qualité supraconductrice des couche d'YBCO sur des hétérostructures NiW/LZO/YBCO avec des épaisseurs de LZO variant de 60 nm à 240 nm, Figure 3.26 et Figure 3.27.

Une première étude a été réalisée à faible grandissement (x5) en lumière blanche à l'aide d'un simple appareil photo branché sur le microscope, Figure 3.26. Cette étude permet d'observer la répartition du champ magnétique sur toute la largeur des échantillons (5 mm). Les échantillons ont été refroidis sous un champ magnétique de 55 mT jusqu'à 20 K, puis l'observation a été réalisée sans champ extérieur. Le champ magnétique piégé par la partie supraconductrice apparaît ici dans un gradient jaune-vert. Cette étude montre clairement que les rubans supraconducteurs réalisés avec une couche de LZO inférieure à 150 nm piègent très peu de champ magnétique, et n'ont donc pas de bonnes propriétés supraconductrices. Ces résultats recourent ceux obtenus par mesure de  $J_c$  et

prouvent que les couches supraconductrices sont de meilleure qualité lorsque la couche tampon de LZO est suffisamment épaisse ( $> 150$  nm).

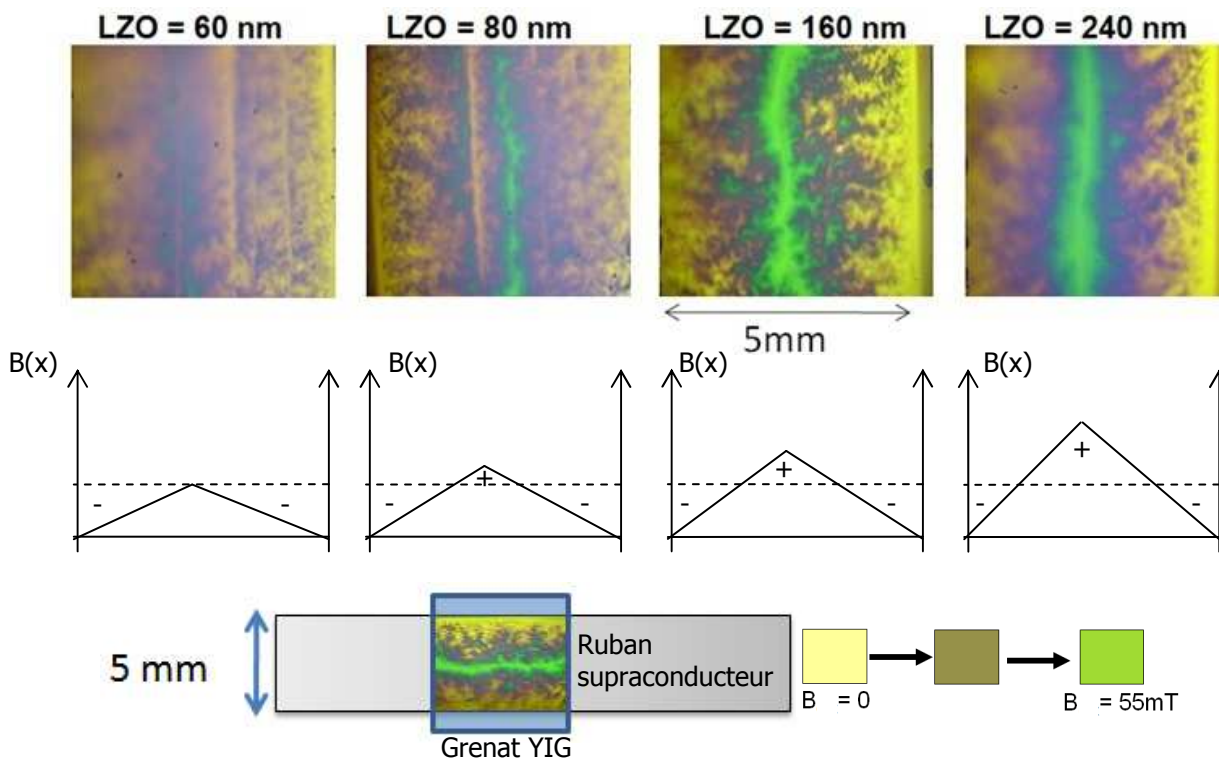


Figure 3.26 *Etude comparative MO en lumière blanche de films d'YBCO sur des substrats de NiW recouverts d'une couche de LZO de différentes épaisseurs : 60 nm à 240 nm ; l'évolution du champ magnétique piégé est représentée en fonction de l'épaisseur de LZO; les échantillons ont été refroidis en field cooled à 20 K sous un champ magnétique de 55 mT: le champ piégé par le supraconducteur apparaît en gradient jaune-vert ; grandissement  $\times 5$*

La seconde étude a été réalisée sous champ magnétique extérieur, et à plus fort grandissement : une caméra CCD haute résolution et haute sensibilité a été reliée au microscope, Figure 3.27. Les échantillons ont été refroidis sous un champ magnétique de 55 mT (FC) jusqu'à 20 K, et l'étude a été réalisée sous ce même champ magnétique. Les vortex sont piégés au niveau des défauts de la couche, ce qui permet de les mettre en évidence.

Lorsque l'épaisseur de la couche tampon est faible ( $< 80$  nm), les défauts liés à la qualité du substrat influent sur la cohésion entre les grains d'YBCO : le champ magnétique pénètre au niveau des joints de grains du NiW et des rayures de laminage. Si l'épaisseur de la couche tampon augmente ( $> 150$  nm), la quasi-totalité des défauts du substrat est « absorbée » par la couche tampon. Il n'y a plus de défauts liés aux rayures de laminage, et les défauts causés par la désorientation des grains de NiW sous-jacents sont presque anecdotiques.

Ces observations magnéto-optiques sont cohérentes avec notre modèle de croissance des couches de LZO sur substrat RABiTS. Ces résultats soulignent donc, encore une fois, l'importance d'utiliser des

couches épaisses de LZO ( $\approx 150$  nm) pour gommer les défauts du substrat, et pour optimiser la croissance et la qualité de la couche supraconductrice.

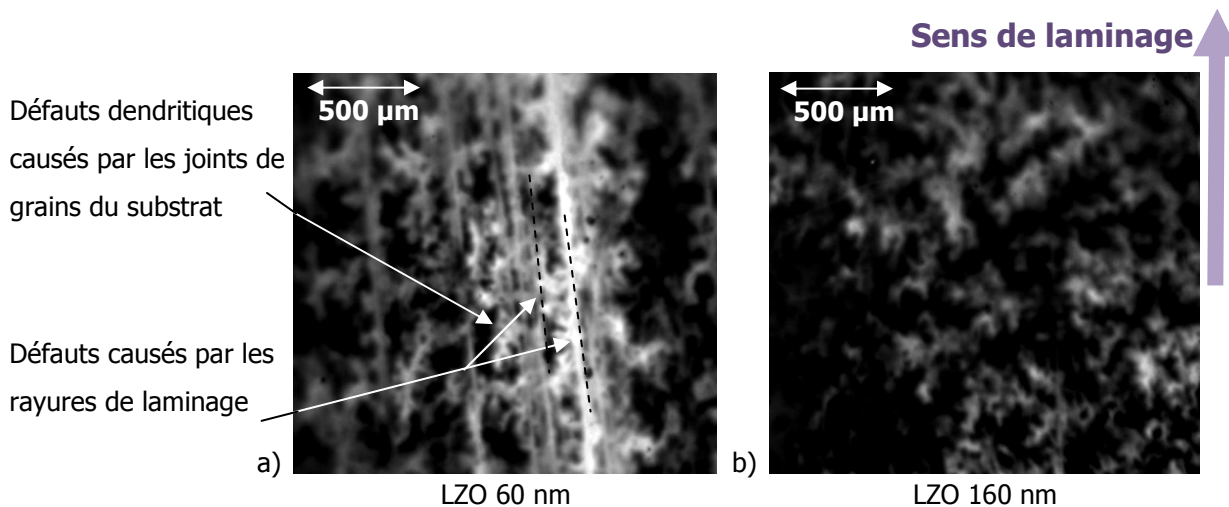


Figure 3.27 Etude comparative MO de films d'YBCO déposés sur NiW recouvert d'une couche de LZO de 60 nm d'épaisseur (a) et 160 nm (b) : les échantillons ont été refroidis en field cooled (55 mT) à 20 K, les observations sont effectuées sous champ magnétique (55mT) pour visualiser l'ensemble des défauts de la couche supraconductrice

Cependant pourquoi les couches épaisses d'YBCO (800 nm – 900 nm) n'absorbent-elles pas les défauts du substrat, au même titre que les couches minces de LZO? Il semble que le mode de croissance de cette couche ne soit pas adapté à un tel phénomène, ou que les grains d'YBCO soient trop grands (500 nm contre seulement 50 nm pour LZO) pour assurer la mobilité nécessaire à la rectification des désorientations au niveau des joints de grains du substrat.

### 3. 6. 3 Epaisseur critique de LZO

Ces études font ressortir une notion d'épaisseur critique pour la couche tampon de LZO : en deçà d'une certaine épaisseur, la couche tampon n'absorbe pas suffisamment les défauts du substrat (cf étude MO), et au-delà d'une autre, la qualité structurale de la couche d'YBCO n'est plus suffisante pour transporter de forts courants (désorientation dans le plan trop importante :  $\phi_{FWHM} > 7.5^\circ$ , cf étude DRX section 3.6.2). Grâce au mécanisme de rectification des désorientations angulaires au niveau des joints de grains du substrat, les couches épaisses de LZO offrent une surface adéquate pour la croissance d'YBCO. Pour que la rectification soit suffisante l'épaisseur de la couche de LZO doit être de l'ordre de 150 nm, mais pas plus, au risque de détériorer la structure superficielle de la couche tampon et dégrader la texture du film d'YBCO, réduisant ainsi ses propriétés en transport de courant. L'épaisseur optimum de la couche tampon de LZO se situe donc entre 150 et 200 nm dans le cas d'une architecture à faible coût de production NiW<sub>RABITS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub>.

### 3. 7 Ajout d'une couche tampon supplémentaire de CeO<sub>2</sub>

L'amélioration des propriétés supraconductrices d'YBCO, grâce à l'ajout d'une couche supplémentaire de CeO<sub>2</sub>, a été mise en évidence par le groupe de Knoth et al. [Kno08] dans le cas de couches de CeO<sub>2</sub> et d'YBCO déposées par méthode physique (PLD) sur des substrats de Ni recouverts d'une couche tampon de LZO déposée par voie MOD. Le groupe de Paranthaman et al. [Par07] en a fait de même sur une architecture plus complexe Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PVD/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2</sub>MOD/YBCO<sub>MOD</sub>.

De plus, de nombreuses architectures utilisent une couche tampons de CeO<sub>2</sub> (parfois dopée au Gd) comme couche de réception pour YBCO. L'architecture que nous avons choisie au début de l'étude comporte d'ailleurs une couche tampon de CeO<sub>2</sub>. Dans l'optique d'augmenter les qualités supraconductrices de nos conducteurs, nous avons donc réalisé l'architecture NiW<sub>RABITS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2</sub>MOCVD/YBCO<sub>MOCVD</sub>. Par la suite, nous avons étudié l'influence de cette couche additionnelle de CeO<sub>2</sub> sur les caractéristiques structurales et supraconductrices des films d'YBCO.

#### 3. 7. 1 Quantification de la texture d'YBCO

Les couches d'YBCO déposées sur l'hétérostructure NiW/LZO/CeO<sub>2</sub> ont été caractérisées par DRX, Figure 3.28, pour vérifier l'absence de phases cristallines parasites potentiellement présentes dans les hétérostructures et pour quantifier la qualité structurale de la couche d'YBCO.

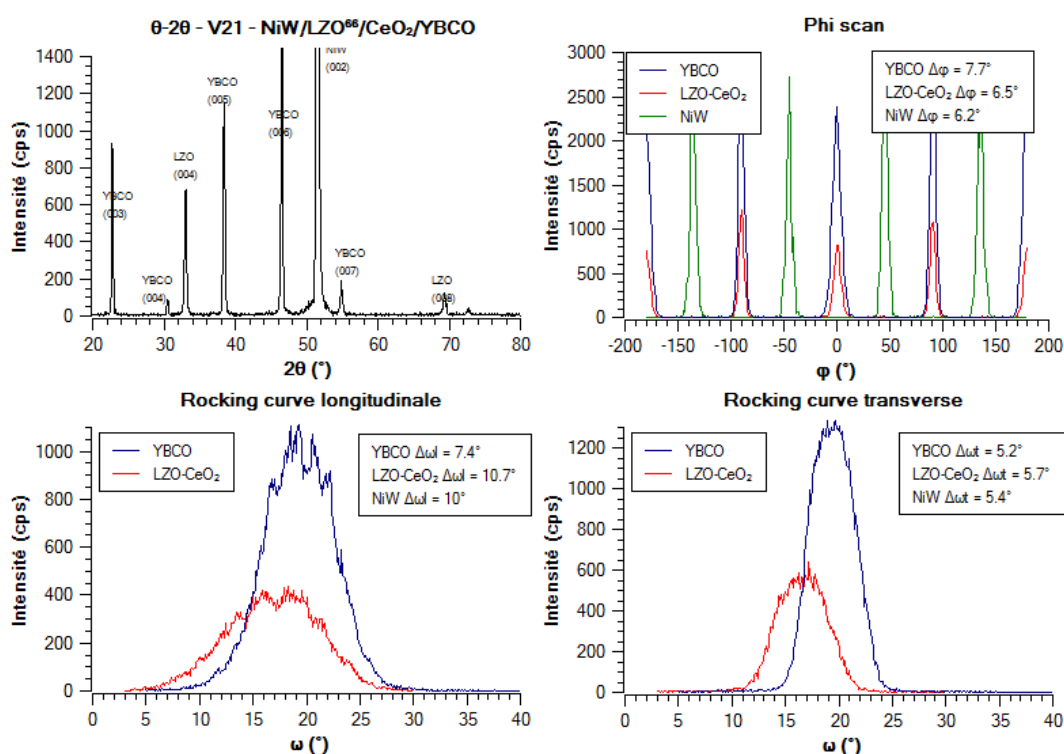


Figure 3.28 Etude complète de la texture d'un échantillon de NiW/LZO<sub>80nm</sub>/CeO<sub>2</sub><sub>120nm</sub>/YBCO par diffraction de rayons X : diagramme  $\theta$ - $2\theta$ ,  $\phi$ -scan,  $\omega$ -scan dans les directions longitudinale et transversale

Seules les familles de pics NiW-CeO<sub>2</sub> (00 $l$ ), LZO (00 $l$ ) et YBCO (00 $l$ ) sont visibles sur le diagramme  $\theta$ - $2\theta$ , ce qui signifie qu'il n'y a globalement pas d'interaction entre les différentes couches et que seule la couche d'YBCO orienté (00 $l$ ) a été synthétisée durant le procédé MOCVD. Cependant, il est possible de détecter une interaction très limitée entre la couche de CeO<sub>2</sub> et YBCO par XRD : la présence d'une fine couche de cérate de baryum (BaCeO<sub>3</sub>) a pu être détectée à l'aide d'un  $\phi$ -scan du plan (110) de BaCeO<sub>3</sub>, Figure 3.29.

La texture des couches d'YBCO a été quantifiée par XRD dans la géométrie de Shultz. La désorientation hors du plan  $\omega_{FWHM}$  est de  $7.5^\circ \pm 0,3^\circ$  dans la direction transverse, de  $5.2^\circ \pm 0,2^\circ$  dans la direction de laminage et la désorientation dans le plan  $\phi_{FWHM}$  est de  $7.5^\circ \pm 0,3^\circ$ . La couche de CeO<sub>2</sub> n'a pas d'influence néfaste sur la texture d'YBCO : les résultats avec et sans cette couche additionnelle sont similaires.

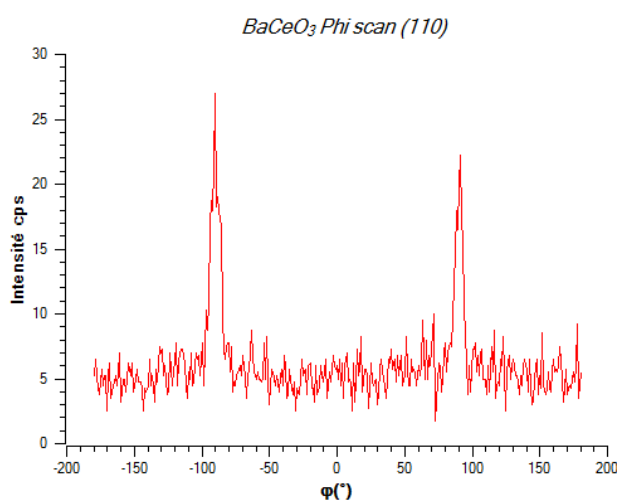


Figure 3.29 Etude de la croissance de Cérate de Baryum par diffraction de rayons x : phi scan du plan (110) de BaCeO<sub>3</sub>

### 3. 7. 2 Caractérisation électrique des films d'YBCO

Les densités de courant critique des échantillons de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO ont été systématiquement mesurées par la méthode de 3<sup>ième</sup> harmonique à l'Université de Genève au sein du DPMC. Nous avons obtenu des valeurs comprises entre 0.5 MA.cm<sup>-2</sup> et 1.2 MA.cm<sup>-2</sup> pour la majorité des échantillons, contre 0.8 MA.cm<sup>-2</sup> maximum pour NiW/LZO/YBCO. A titre comparatif, les résultats obtenus sur l'hétérostructure LAO/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO sont de l'ordre de 2.5 MA.cm<sup>-2</sup>, contre 1,5 MA.cm<sup>-2</sup> pour LAO/LZO/YBCO. Ces quelques résultats prouvent que l'ajout d'une couche de CeO<sub>2</sub> améliore la qualité des couches supraconductrices d'YBCO.

La mesure du courant critique du meilleur conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO en transport de courant à 77 K nous donne une densité de courant critique de 0.7 MA.cm<sup>-2</sup>, Figure 3.30, pour un courant critique de 54 A/cm. La valeur obtenue par la méthode de 3<sup>ième</sup> harmonique est de 1.2 MA.cm<sup>-2</sup>. La différence obtenue peut s'expliquer par la présence d'un défaut local (micro fissure, dislocation, joint de grain, ...) qui n'aurait pas été détecté lors de cette mesure.

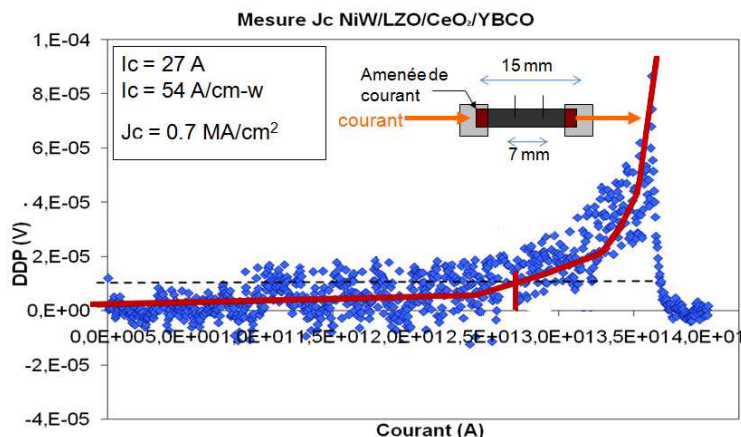


Figure 3.30 *Mesure de courant critique en transport de courant sur un conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO/Ag :  $J_c = 0,7 \text{ MA.cm}^{-2}$*

Ceci démontre qu'il est important de réaliser une mesure en transport de courant pour connaître le courant réel qui peut circuler dans l'échantillon. Cependant, il est aussi important de connaître la valeur maximale de courant que le conducteur est susceptible de pouvoir transporter, en l'absence de défaut ponctuel, pour pouvoir mettre en évidence l'influence de tel ou tel paramètre sur la qualité de la couche supraconductrice.

### 3. 7. 1 Influence d'une couche de CeO<sub>2</sub> sur la transmission des défauts du substrat de NiW vers la couche supraconductrice

Nous avons réalisé une étude magnéto-optique de l'hétérostructure NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO afin d'analyser l'influence d'une couche additionnelle de CeO<sub>2</sub> sur le transfert des défauts du substrat vers la couche supraconductrice, Figure 3.31. L'échantillon a été refroidi en *field cooled* jusqu'à 12 K et soumis à un champ magnétique de 55 mT.

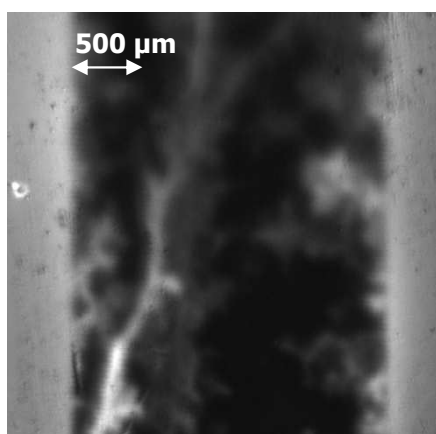


Figure 3.31 *Image magnéto-optique d'un échantillon de NiW/LZO<sub>80nm</sub>/CeO<sub>2 120 nm</sub>/YBCO (55 mT): l'image a été obtenue en « field cooled » jusqu'à 15 K sous un champ magnétique de 55 mT: seuls quelques défauts trahissent la présence sous-jacente de grains désorientés de NiW*

Cette étude montre que la couche supraconductrice rejette homogènement le champ magnétique (centre de l'échantillon sombre). Une fine lisière plus claire trahit la pénétration du champ sur les bords de l'échantillon comme le prévoit la répartition du champ selon le modèle de Bean. Une couche additionnelle (de 120 nm dans le cas étudié) de  $\text{CeO}_2$  sur 80 nm de LZO atténue l'influence de la désorientation du substrat au niveau des joints de grains du NiW : en effet, on observe peu de défauts relatifs à une mauvaise cohésion des grains d'YBCO, en comparaison avec l'étude MO Figure 3.27.a.

### 3. 7. 2 Influence de l'épaisseur de $\text{CeO}_2$

Au même titre que pour la couche de LZO, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de  $\text{CeO}_2$  sur les qualités structurales et supraconductrices des films d'YBCO, Figure 3.32. Cette analyse montre que les couches d'YBCO subissent une légère perte de texture si la couche de  $\text{CeO}_2$ , est inférieure à 60 nm. En revanche, au-delà de cette valeur charnière, la qualité structurale de la couche d'YBCO s'améliore légèrement : pour une couche de 120 nm de  $\text{CeO}_2$  la désorientation moyenne dans le plan est de l'ordre de  $7.5^\circ$  et celle hors du plan de  $6.2^\circ$  pour le film d'YBCO.

Il en est de même pour les propriétés supraconductrices : au-delà d'une valeur charnière de 60-80 nm, les propriétés supraconductrices des films d'YBCO s'améliorent. Pour une couche de 120 nm de  $\text{CeO}_2$ , la densité de courant critique atteint  $1.2 \text{ MA.cm}^{-2}$ .

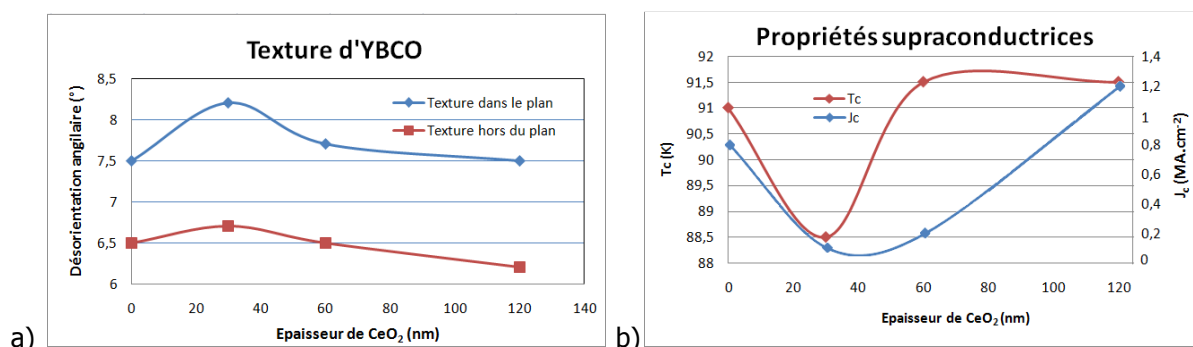


Figure 3.32 Etude de l'influence de l'épaisseur de la couche de  $\text{CeO}_2$  déposée par MOCVD sur la texture dans le plan et hors du plan des films d'YBCO (a) et sur leurs propriétés supraconductrices  $T_c$  et  $J_c$  (b) ; passé une épaisseur critique de 60-80 nm la texture d'YBCO reste stable et la densité de courant critique augmente

## 3. 8 Architectures optimisées

Les résultats précédents concernant l'influence de l'épaisseur des différentes couches tampon nous permettent de conclure quant à une architecture optimisée pour nos conducteurs. Il est nécessaire d'avoir un ensemble de couches tampon dont l'épaisseur totale est de l'ordre de 200 nm pour pouvoir absorber l'essentiel des défauts du substrat métallique.



Dans l'idéal, l'épaisseur de couche tampon de LZO est de 150 nm pour limiter suffisamment l'oxydation et absorber l'essentiel des défauts des substrats de NiW. Ensuite, il est possible de déposer directement YBCO ou d'ajouter une couche supplémentaire de  $\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}$  de 100 nm pour améliorer la texture en surface et offrir une interface idéale pour la croissance des couches d'YBCO.

Les dépôts des couches de LZO ont été réalisées dans les conditions standard avec une vitesse de montée en température de 550°C/h. Il est important de noter que si l'on augmente cette vitesse (1500°C/h), les couches obtenues protégeront mieux le substrat de NiW, améliorant ainsi la qualité des hétérostructures NiW/LZO/YBCO et NiW/LZO/ $\text{CeO}_2$ /YBCO.

### 3. 9 Comparaison avec d'autres groupes

Il est intéressant de comparer nos résultats avec ceux obtenus par les autres groupes qui travaillent avec des méthodes de dépôt chimique. Knoth et al. [Kno08] travaillent avec les mêmes précurseurs pour l'élaboration de la couche de LZO et ont étudié les propriétés supraconductrices de la structure NiW/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2PLD</sub>/YBCO<sub>PLD</sub>. Ils ont déposé une couche de 200 nm de CeO<sub>2</sub> et de 300 nm d'YBCO par PLD à, respectivement, 810°C et 750°C sur un substrat NiW recouvert de LZO<sub>MOD</sub>. Avec cette hétérostructure, ils ont obtenu une densité de courant critique  $J_c$  de 1 MA.cm<sup>-2</sup> sur un pont de 500 μm x 800 μm. L'ONRL utilise une autre approche chimique pour le dépôt de la couche de LZO et a étudié plusieurs architectures dont Ni/Y<sub>2</sub>O<sub>3e-beam</sub>/LZO<sub>MOD(200nm)</sub>/CeO<sub>2MOD(60nm)</sub>/YBCO<sub>TFA-MOD(800nm)</sub> et Ni/LZO<sub>MOD(50nm)</sub>/YBCO<sub>PLD(250nm)</sub> [Kno08][Par07]. La première architecture est complexe mais a de très bonnes propriétés :  $J_c = 2.5 \text{ MA.cm}^{-2}$  et  $I_c/\text{cm} = 200 \text{ A/cm}$  ; cependant, de fortes interactions chimiques entre les différentes couches ont été détectées par DRX (NiWO<sub>4</sub>, NiO, BaF<sub>2</sub>, BaCeO<sub>3</sub> et poly YBCO). La seconde architecture, plus simple, possède des propriétés supraconductrices relativement proches des nôtres :  $J_c = 1.1 \text{ MA.cm}^{-2}$ .

Oliver Stadel a travaillé sur des architectures similaires aux nôtres, à savoir NiW/LZO<sub>MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub> et NiW/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub> [Sta08]. Ces hétérostructures offrent des résultats légèrement supérieurs aux nôtres, respectivement 1.1 MA.cm<sup>-2</sup> et 2 MA.cm<sup>-2</sup> à 77 K par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique. Les valeurs de  $I_c$  en transport de courant sont de 21 A sur un ruban de 4 m de long et 58 A sur 10 cm de long pour l'hétérostructure NiW/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub>. Ces recherches, parallèles aux nôtres, ont aussi démontré qu'un substrat protégé par une unique couche tampon de LZO représente un support idéal pour l'élaboration de conducteurs déposés à faible coût ; et surtout qu'il est possible de réaliser de tels conducteurs sur de grandes longueurs grâce à des systèmes de dépôt en continu.

### 3. 10 Conclusions

La qualité de l'état de surface des couches tampon de 80 nm de LZO, et leur efficacité à ralentir l'oxydation du substrat ont été validées par le dépôt d'une couche texturée et supraconductrice

d'YBCO. Ceci nous a permis de réaliser un conducteur avec une architecture simplifiée et inédite :  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ . Les caractéristiques structurales et supraconductrices de la couche d'YBCO ainsi obtenue sont très bonnes : la désorientation moyenne des cristallites dans le plan est de l'ordre de  $7^\circ$  et de  $6,5^\circ$  hors du plan ; la densité de courant obtenue est de l'ordre de  $0,8 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et le courant critique maximal de  $34 \text{ A/cm}$  à  $77 \text{ K}$ . L'ajout d'une couche supplémentaire de  $100 \text{ nm}$  de  $\text{CeO}_2$  améliore légèrement la texture en surface des couches tampon. Cela permet d'élaborer des couches d'YBCO qui ont une meilleure qualité structurale (désorientation moyenne dans le plan de  $7^\circ$ ) et offrent de meilleures propriétés supraconductrices :  $J_c = 1,2 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $I_c = 54 \text{ A/cm}$ .

L'étude EBSD de la microstructure des films d'YBCO a démontré que la microstructure du substrat (joints de grains, rayures de laminage) est aussi transmise à la couche d'YBCO. La désorientation angulaire maximale au niveau des joints de grains du substrat étant majoritairement inférieure à  $7^\circ$ , ceci ne devrait pas gêner la percolation du courant dans la couche d'YBCO et aboutir à des faibles densités de courant critique. Une étude complémentaire en microscopie magnéto-optique a cependant démontré que les défauts liés à la microstructure de substrat de NiW génèrent des faiblesses dans la couche supraconductrice. Au niveau des joints de grains du NiW, les cristallites d'YBCO ne sont pas électriquement parfaitement connectées.

Par ailleurs, nous avons démontré que des couches épaisses de LZO absorbent la majorité des défauts micro-structuraux du substrat. Cela permet d'avoir une meilleure connectivité entre les grains d'YBCO, et donc une plus grande densité de courant critique. Il en est de même si l'on ajoute une couche supplémentaire de  $\text{CeO}_2$ .

### 3. 11 Références

**[Abr97]** A. Abrutis, V. Kubilius, A. Teserskis, V. Bigelyte, Z. Saltyte, J.P. Senateur, F. Weiss, B. Vengalis, L. Dapkus, V. Jasutis, R. Juskenas, Lith. Jour. Phys. V. 37, No 1 (1997)

**[Bar07]** Bartolomé E, Gömory F, Granados X, Puig T and Obradors X 2007 Supercond. Sci. Technol. 20 895–9

**[Car08]** T. Caroff, S. Morlens, A. Abrutis, M. Decroux, P. Chaudouët, L. Porcar, Z. Saltyte, C. Jiménez, P. Odier, F Weiss,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors, Super. Sc. Techn. 21 (2008) 075006 (8pp)

**[Coi07]** Y. Cointe, « *Limiteur supraconducteur de courant continu* », Thèse INPG 2008

**[Dim90]** D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, *Superconducting transport properties in YBCO bicrystals*, Physical Review B, Vol. 41, 1990, pp. 4038-4049

**[Don04]** S. Donet, « *Obtention de supraconducteur texturé sur des substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture pour de grandes longueurs* », thèse INPG 2004

**[Dub92]** C. Dubourdieu, « *Etude de la microstructure et de l'impédance de surface de films supraconducteurs de  $\text{YBaCuO}$  élaborés par dépôt chimique en phase vapeur* », thèse UJF 1992

**[Fel01]** Feldmann D M et al 2001 IEEE Trans. Appl. Supercond. 11 3772–5

**[Fel02]** Feldmann D M et al 2000 Appl. Phys. Lett. 77 2906

- [Joo02]** Jooss C, Albrecht J, Kuhn H, Leonhardt S and Kronmüller H 2002 Rep. Prog. Phys. 65 651
- [Hir91]** Hirai T and Yamane H, 1991, J. Cryst. Growth 107 683–91
- [Kno08]** K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel. *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099-2108
- [Lae72]** P. Laeng and L. Rinderer. "Preparation of  $EuS$  -  $EuF_2$  films for magneto-optical studies at low temperatures". Cryogenics, pages 315–316, 1972.
- [Mil08]** D. J. Miller, R. Koritala, V. A. Maroni, « *Nucleation and growth in high performance, long length MOCVD-derived YBCO Coated Conductors* », ASC 2008
- [Par07]** M.P. Paranthaman, S. Sathyamurthy, M.SZ. Bhuiyan, P.M. Martin, T. Aytug, K. Kim, M. Fayek, K.J. Leonard, J. Li, A. Goyal, T. Kodenkandath, W. Li, W. Zhang, M.W. Rupich, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* Vol 17 No 2 (2007) 3332-3335.
- [Pol03]** Polyanskii A A, Feldmann D M and Larbalestier D C 2003 Magneto-optical characterization techniques Handbook of Superconducting Materials ed D Cardwell (University of Cambridge, UK) and D Ginley (NREL) (Bristol: Institute of Physics Publishing) chapter C3.4, pp 1551–67
- [Sat02]** S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, P.M. Martin and A. Goyal, J. Mater. Res. 17, 2181 (2002).
- [Sat04]** S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H. Y. Zhai, S. Kang, T. Aytug, C. Cantoni, K. J. Leonard, A. E. Payzant, H. M. Christen, A. Goyal, J. Mater. Res. 2004, 19, 2117.
- [Sch91]** T. Schuster, M.R. Koblishka, B. Ludescher, N. Moser and H. Kronmüller. "EuSe as magneto-optical active coating for use with the high resolution faraday effect". Cryogenics, 31 :811–816, 1991.
- [Sta08]** O. Stadel, R. Muydinov, H. Keune, J. Schmidt, A. Blednov, G. Dosovitsky, S. Samoylenkov, O. Gorbenko, A. Kaul, G. Kotzyba, R. Nast, W. Goldacker, "MOCVD of Coated Conductors on RABiTS", Journal of Physics, Conference Series 97 (2008) 012158
- [Uso02]** Usoskin A, Issaev A, Freyhardt H C, Leghissa M, Oomen M P and Neumueller H W, 2002 Physica C 372–376 857–62
- [Van05]** Van Der Laan D C, Dhalle M, Van Eck H J N, Metz A, Ten Haken B, Ten Kate H H J, Naveira L M, Davidson M W and Schwartz J 2005 Appl. Phys. Lett. 3 32512
- [Vil07]** Villaume A, Antonevici A, Bourgault D, Porcar L, Leggeri J P, and Villard C, 2007, Supercond. Sci. Technol. 20 1019
- [Wij97]** Wijngaarden R J, Surdeau R, Griessen R, Menovsky A A, Fendrich J and Kwok W K 1997 Physica C 282–287 2291
- [Yos98]** Yoshida Y, Ito Y, Nagai H, Takai Y, Hirabayashi I and Tanaka S 1998 Physica C 302 31–8



## Chapitre 4 Comportement d'un conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO/Ag en conditions extrêmes

*"La vie est un mystère qu'il faut vivre, et non un problème à résoudre."*

Indira Gandhi

## Table des matières

<b>Chapitre 4</b>	<b>Comportement d'un conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO en conditions extrêmes.....</b>	<b>129</b>
<b>4. 1</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>131</b>
<b>4. 2</b>	<b>Utilisation d'un conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO pour la limitation de courant.....</b>	<b>131</b>
4. 2. 1	Fonctionnement de SCFCL résistifs.....	131
4. 2. 2	Test d'un échantillon court de NiW/LZO/CeO <sub>2</sub> /YBCO en limitation .....	132
4. 2. 3	Dimensionnement d'un limiteur de courant.....	138
4. 2. 4	Conclusions .....	138
<b>4. 3</b>	<b>Etude couplée « MO/transport de courant » d'un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO sous contraintes .....</b>	<b>139</b>
4. 3. 1	Introduction .....	139
4. 3. 2	Montage expérimental.....	139
4. 3. 3	Observation de la morphologie de l'échantillon .....	140
4. 3. 4	Observations MO en transport de courant.....	141
4. 3. 5	Propagation des fissures dans la couche supraconductrice.....	143
4. 3. 6	Discussion .....	147
4. 3. 7	Conclusions .....	147
<b>4. 4</b>	<b>Références.....</b>	<b>148</b>

## 4. 1 Introduction

Pour finaliser ce travail de recherche sur l'élaboration de rubans supraconducteurs à faible coût pour la limitation et le transport de courant dans le cadre du projet SESUC, il était primordial de tester les rubans conducteurs obtenus en condition limite d'utilisation pour qualifier leur robustesse. Nous avons donc réalisé une maquette fonctionnelle de limiteur de courant afin de valider l'architecture utilisée pour cette application spécifique. Ensuite, nous avons étudié le comportement de ce même conducteur sous contrainte mécanique en temps réel en microscopie magnéto-optique couplée à un banc de mesure de courant critique afin d'estimer la tenue mécanique de ces conducteurs pour leur mise en forme.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats obtenus en limitation sur un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO/Ag. Puis, dans un second temps nous présenterons les résultats obtenus sur les propriétés de transport de courant d'un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO/Ag sous contraintes mécaniques et les résultats connexes obtenus en microscopie magnéto-optique.

## 4. 2 Utilisation d'un conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO pour la limitation de courant

### 4. 2. 1 Fonctionnement de SCFCL résistifs

Dans le cadre de cette étude, nous utiliserons un ruban de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO comme limiteur de courant résistif, les autres systèmes sont plus complexes à mettre en œuvre sur un échantillon court. Le SCFCL résistif est le dispositif le plus simple et le plus compact car il utilise directement l'effet de la transition supraconductrice pour limiter le courant, cf Figure 4.1. En régime assigné la résistance DC du supraconducteur  $R_{\text{supra}}$  est nulle et court-circuite celle du shunt  $R_{\text{shunt}}$ . En régime de défaut, lorsque le courant du réseau  $I_{\text{réseau}}$  dépasse le courant critique du supraconducteur, sa résistance augmente brutalement et limite le courant à une valeur seuil. La transition n'étant pas forcément homogène, le shunt doit être en excellent contact électrique avec le supraconducteur pour éviter la détérioration du ruban. Pour ne pas dégrader le supraconducteur (dissipation de toute l'énergie électrique par effet joule dans le shunt), le court-circuit doit être interrompu en moins d'une centaine de millisecondes. L'hétérogénéité de la transition est un problème important dans la limitation de courant car elle engendre des « points chauds » (*hot spots*) pouvant être à l'origine de la destruction du matériau.

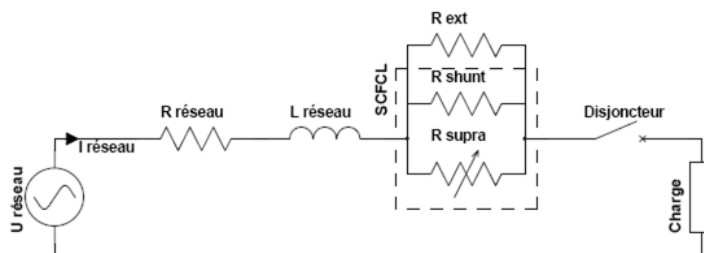


Figure 4.1 Schéma d'un SCFCL résistif

#### 4. 2. 2 Test d'un échantillon court de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO en limitation de courant

##### 4. 2. 2. 1 Présentation de l'échantillon

L'échantillon testé en limitation de courant est un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO de 5 mm x 25 mm. Il a été sélectionné parmi le panel d'échantillons produits durant cette thèse car il possède de bonnes propriétés en transport de courant : son courant critique s'élève à 27 A, soit 54 A/cm (cf section 3.7). Le Tableau 4.1 résume les principales caractéristiques du ruban. Ce conducteur est recouvert d'un shunt Ag de 200 nm déposé par évaporation thermique sous vide. Le conducteur final a subi un post-recuit sous oxygène à 500°C pendant une heure afin de faire diffuser l'Ag sur quelques nanomètres à la surface du film supraconducteur et minimiser la résistance de contact entre le shunt et la couche d'YBCO.

	Substrat	Shunt	Supraconducteur
Matériaux	Ni <sub>95</sub> W <sub>5</sub>	Ag	YBCO
longueur	25 mm	25 mm	25 mm
largeur	5 mm	5 mm	5 mm
Epaisseur	150 μm	200 nm	800 nm

Tableau 4.1 Caractéristiques du conducteur utilisé pour les essais de limitation

Les procédés de fabrication des conducteurs déposés conduisent généralement à un court-circuit entre le shunt et le substrat, Figure 4.2. La résistance du shunt étant beaucoup plus faible que celle du substrat, il est donc nécessaire d'utiliser une plus grande longueur de conducteur pour augmenter la résistance lors de la limitation de courant.

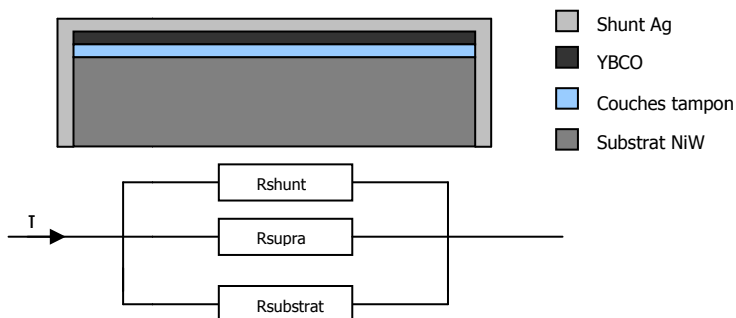


Figure 4.2 Représentation simplifiée et schéma équivalent du conducteur



Les résistances des différentes couches de notre conducteur sont résumées dans le Tableau 4.2.

	Substrat NiW	Shunt Ag	YBCO
Résistivité [Wik08]	$70 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$	$16 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$	$qq \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ à l'état normal
Résistance sur 10 mm	1,1 mΩ	120 mΩ	$\approx 50 \Omega$
Résistance théorique en //	1,1 mΩ		
Résistance mesurée sur le conducteur	37 mΩ		

Tableau 4.2 *Résistances à l'ambiante des différentes couches du conducteur utilisé pour les essais en limitation*

La mesure de la résistance de l'ensemble du conducteur nous donne  $R_{\text{cond}} = 37 \text{ m}\Omega$ . Cette valeur est bien supérieure à la valeur théorique pour l'ensemble du limiteur, mais légèrement inférieure à la valeur théorique de celle du shunt. Cela signifie que le shunt est en contact partiel avec le substrat et qu'une résistance supplémentaire  $R_{\text{contact subs-shunt}}$  existe entre le shunt et le substrat, Figure 4.3. Si la valeur de cette résistance est trop importante, des élévations locales de température risquent de détériorer l'échantillon.

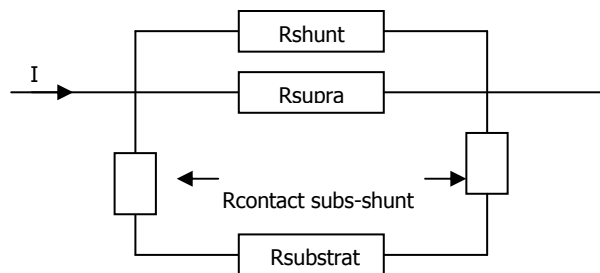


Figure 4.3 *Schéma électrique équivalent du conducteur*

#### 4. 2. 2. 2 Montage expérimental

L'échantillon est monté sur un support en fibre de verre équipé d'amenées de courant et d'un ensemble de prises de potentiel, cf Figure 4.4. Il est ensuite plongé dans un bain d'azote pour effectuer les mesures à 77 K. Un tel support rigide facilite la mise en place des prises de potentiel et des amenées de courant sans détériorer les conducteurs (torsions, décollage des prises de potentiel, ...). Les prises de potentiel sont collées à la laque d'argent et les amenées de courant sont réalisées sur le principe du serrage mécanique à l'indium.

Dans les conditions réelles d'un court-circuit le limiteur est commandé en tension : l'alimentation de puissance fixe la tension de court-circuit tandis que le limiteur impose le courant. Cependant, notre démonstrateur de limiteur est très court et son impédance est faible par rapport à celle du circuit. Dans ce cas, le limiteur est commandé en courant : le générateur impose un courant qui sera limité par le dispositif.

Il est important d'utiliser un générateur ayant un faible temps de réponse afin de ne pas fausser les mesures. Un banc d'essai, Figure 4.5, et a été spécialement conçu pour les essais en limitation de courant par Yannick Cointe [Yck08]. Ce banc est constitué de dix amplificateurs de puissance KEPCO [Kep07] de type BOP 20-20 (20V-20A) qui sont montés en parallèles ou en série afin de fournir le courant et la tension désirés pour une puissance donnée, Figure 4.6.



Figure 4.4 Conducteur déposé sur son support – Tung Nguyen

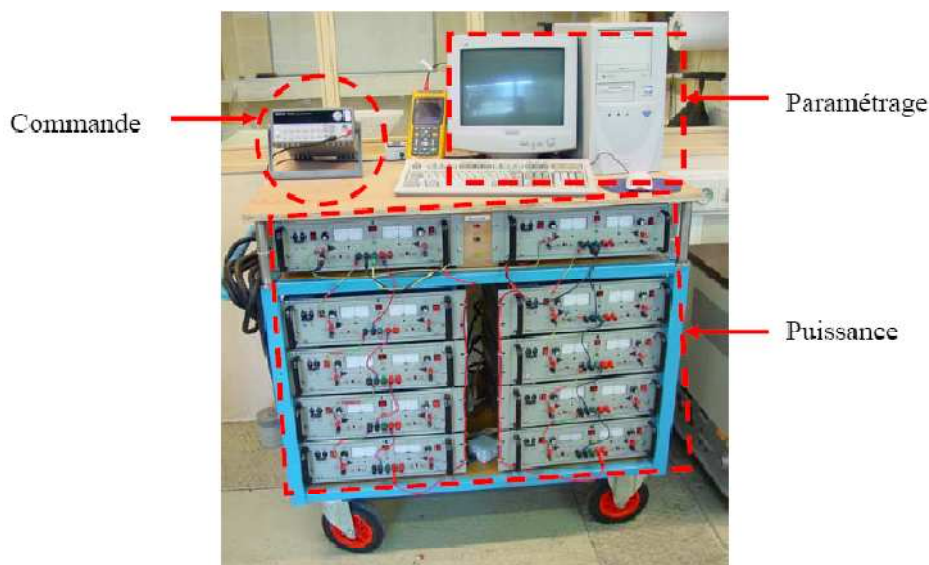


Figure 4.5 Banc de puissance pour les essais en limitation [Coi08]

Ce banc est commandé par un générateur de signaux Agilent de type 33220A dont le signal est paramétré via un PC. Il a un temps de réponse très rapide (100  $\mu$ s), et est capable de fournir une puissance de court-circuit de 4 kVA (configurable de 20 V / 200 A à 200 V / 20 A).

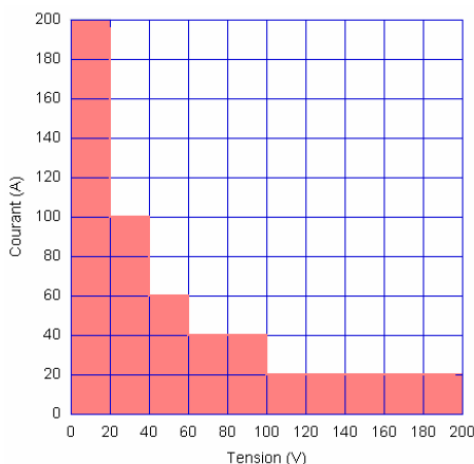


Figure 4.6 configurations possible des 10 BOP 20-20

#### 4. 2. 2. 3 Essais en limitation du conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO

La configuration du banc a été fixée à 100 A sous 8 V. Les premiers essais ont été réalisés à 77 K sous une tension de 2 V (champ électrique maximum de 130 V/m), puis la tension a été augmentée jusqu'à atteindre 8 V. L'échantillon testé étant de petite taille (15 mm entre les deux amenées de courant), les champs électriques générés sont vite très importants. Les essais durent quelques dizaines de millisecondes pour ne pas trop solliciter le conducteur, mais aussi parce qu'il est important d'étudier le comportement du limiteur durant les premiers instants de la limitation. Trois prises de potentiel ont été placées sur l'échantillon pour étudier l'homogénéité de la transition, Figure 4.7.

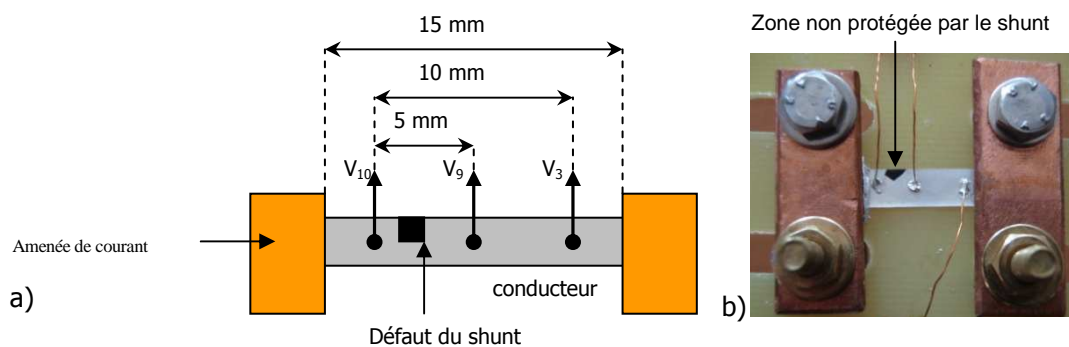


Figure 4.7 Montage et schéma associé du dispositif de mesure de limitation sur le conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO/Ag ; le shunt présente un léger défaut : le conducteur n'est pas totalement recouvert

Pour la suite, il est important de noter que le conducteur présente un défaut : une zone placée entre les prises de potentiel V<sub>9</sub> et V<sub>10</sub> n'a pas été protégée par le shunt. L'origine de ce défaut provient de la pince de maintien de l'échantillon qui masque une partie du conducteur pendant le dépôt du shunt.

La première mesure, Figure 4.8.a, a été effectuée sous une tension de 2 V pendant 10 ms pour tester le montage sans solliciter le conducteur. A cette tension, le champ électrique maximum est de 130 V/m ; le courant induit aux bornes du conducteur est de 25 A et ne dépasse pas I<sub>c</sub> : le champ

électrique aux bornes du conducteur est quasi nul : le courant n'est pas limité. La résistance équivalente du montage est de 80 mΩ et correspond à la résistance des connections entre le limiteur et le générateur.

Le deuxième essai, Figure 4.8.b, a été effectué sous une tension de 4 V pendant 10 ms. A cette tension (champ électrique maximum de 260 V/m), le courant de court-circuit est de  $I_{\text{court-circuit}} = 55 \text{ A} = 2 * I_c$ . Un faible champ électrique apparaît immédiatement aux bornes du conducteur. Cela signifie que pour des faibles courants de court-circuit, le supraconducteur transite rapidement et le courant circule immédiatement dans le shunt. Le courant est limité à 50 A en 3 ms. En moyenne la résistance équivalente du limiteur est de 15 mΩ, ce qui correspond à la résistance du conducteur vers 100 K. Cela signifie que le limiteur chauffe peu pour de tels courants de court-circuit. On peut cependant remarquer que la transition est inhomogène : le champ électrique entre les bornes 9 et 10 est beaucoup plus important qu'entre les bornes 3 et 9. Cela semble être causé par le défaut présent dans le shunt entre  $V_9$  et  $V_{10}$  : la faible section de shunt à cet endroit induit une plus forte résistance qui provoque une augmentation locale du champ électrique et aussi de la température.

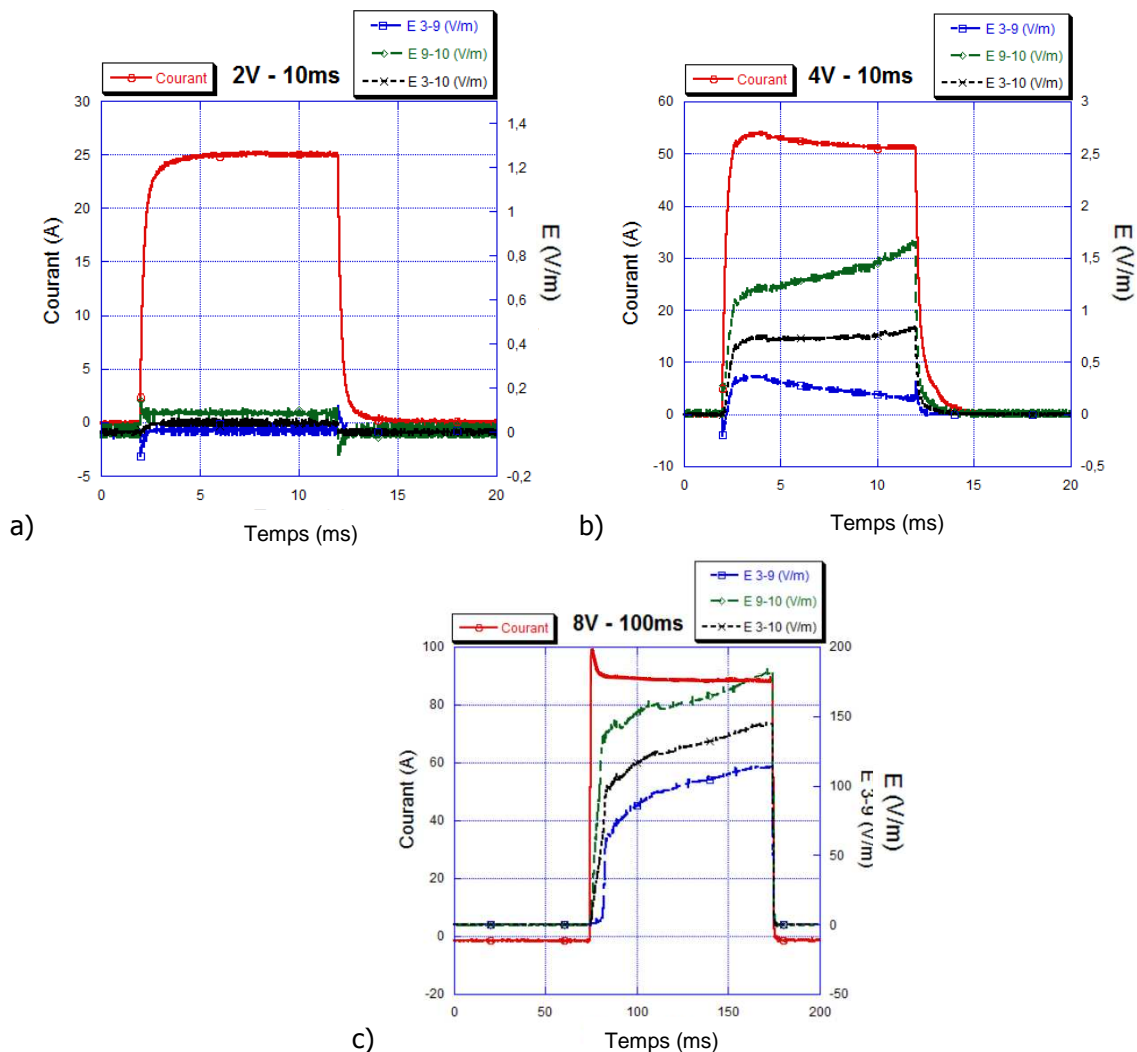


Figure 4.8 Mesures effectuées sur le démonstrateur de limiteur de 25 mm : (a) essai à 2 V - 10 ms, (b) essai à 4 V - 10 ms, (c) essai à 8 V - 100 ms

Le troisième essai, Figure 4.8.c, a été effectué sous une tension de 8 V pendant 100 ms. A cette tension (champ électrique théorique maximum de 530 V/m), le courant de court-circuit est  $I_{\text{court-circuit}} = 100 \text{ A} = 4 \cdot I_c$ . Le courant est limité à 80 A en 15 ms. En moyenne la résistance équivalente du limiteur est de 130 mΩ, ce qui correspond à la résistance du conducteur à plus de 350 K. Cela signifie que le limiteur dissipe énormément d'énergie par effet joule pour de tels courants de court-circuit. La transition est inhomogène : le champ électrique entre les bornes 9 et 10 ( $R_{\text{eq}} = 170 \text{ m}\Omega$ ) est plus important qu'entre les bornes 3 et 9 ( $R_{\text{eq}} = 100 \text{ m}\Omega$ ), et induit une plus grande élévation de température entre les bornes 9 et 10. Cela démontre qu'il est important de réaliser un shunt de bonne qualité : en cas de défaillance de celui-ci, l'augmentation locale de la résistance risque de provoquer des *points chauds* et causer la destruction thermique du ruban même si la couche supraconductrice est homogène. Dans le cas présent le limiteur reste fonctionnel pour des essais de 100 ms à  $5 \cdot I_c$  ; après un temps de récupération de quelques secondes, le limiteur est de nouveau opérationnel.

#### 4. 2. 2. 4 Evolution du courant en limitation

Les essais en limitation précédemment obtenus nous permettent d'expliquer la phase de limitation dans notre conducteur, Figure 4.9 et Figure 4.10. Lorsque le réseau est en régime assigné [1] ( $I < I_c$ ), le limiteur est dans l'état supraconducteur et tout le courant circule dans le film d'YBCO, lorsqu'un courant de court-circuit apparaît [2] ( $I > I_c$ ) le supraconducteur est dans un état mixte durant lequel le courant circule à la fois dans le shunt et dans le supraconducteur, ensuite une partie du limiteur transite vers l'état normal [3] et de forts courant circulent localement dans le shunt ce qui provoque une dissipation de l'énergie de court-circuit par effet Joule. L'échauffement local ainsi obtenu permet d'étendre la transition à l'état normal jusqu'à atteindre la longueur totale du ruban [4]. Dans cette phase l'YBCO n'est plus dans l'état supraconducteur et tout le courant passe par le shunt et le substrat. La propagation du retour à l'état normal par transition thermique a été étudiée par la suite en magnéto-optique (section 4.3.4.2).

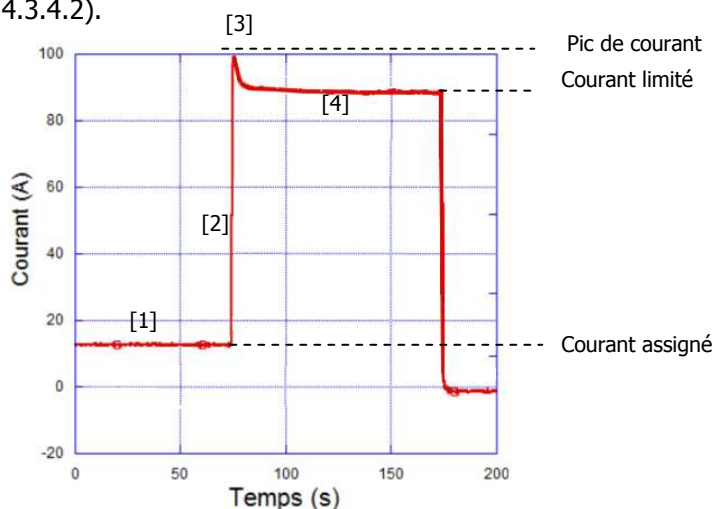


Figure 4.9 Chronogramme d'une phase de limitation de courant

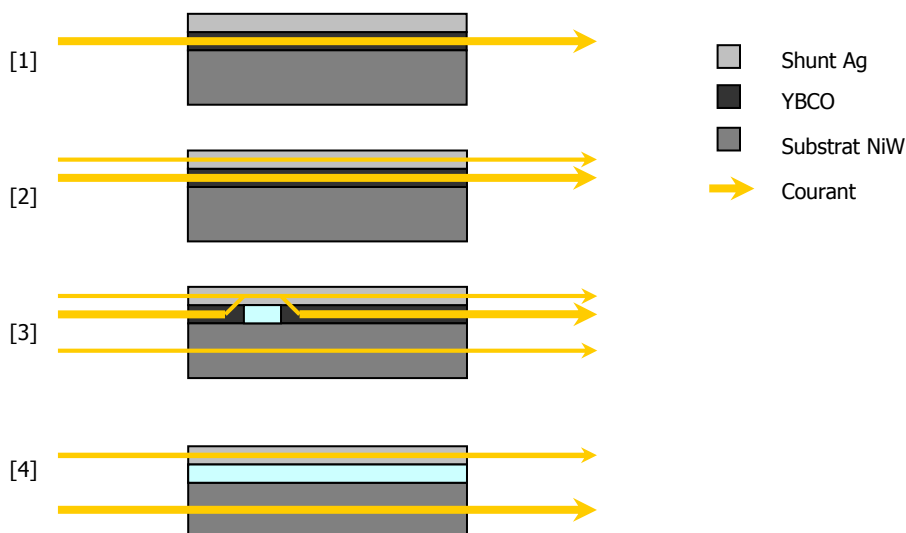


Figure 4.10 Représentation schématique du parcours du courant pendant la limitation de courant : [1] dans le régime assigné ( $I < I_c$ ) le ruban est dans l'état supraconducteur, [2] lors du passage brutal en régime de court-circuit (augmentation du champ électrique,  $I \gg I_c$ ) le supraconducteur est dans un état mixte, et le courant commence à circuler dans le shunt, [3] Une partie du HTS transite vers l'état normal et se propage par échauffement du shunt, [4] le HTS est dans l'état normal et le courant circule exclusivement dans le shunt et le substrat, le courant est limité

#### 4. 2. 3 Dimensionnement d'un limiteur de courant

Les puissances et énergies calculées pour le dernier essai en limitation (8 V / 100 A) permettent de dimensionner un limiteur de courant avec ce type de ruban. Le courant de court-circuit est de 100 A pour un champ électrique appliqué de 175 V/m. Le courant limité se stabilise à 90 A en 5 ms. La puissance linéique admissible de l'échantillon testé est  $P_{\text{linéique}} = 175 \text{ V/m} * 90 \text{ A} = 15 \text{ kVA/m}$ , et l'énergie dissipée est  $E_{\text{limiteur}} = 22.5 \text{ J}$ , soit  $E_{\text{linéique}} = 1.5 \text{ kJ/m}$ . Ces résultats sont très prometteurs : avec seulement 7 m d'un tel ruban, on peut espérer réaliser un limiteur de 100 kVA.

#### 4. 2. 4 Conclusions

La réalisation d'un démonstrateur de limitation de 0.4 kVA de 25 mm de longueur valide l'architecture et le procédé alternatif de fabrication des rubans (substrat RABiTS et voies chimiques couplées). Les résultats sont prometteurs : malgré un défaut local du shunt, le limiteur est fonctionnel et opérationnel même après une limitation à  $5 * I_c$  (100 A) pendant 100 ms.

La prochaine étape sera de réaliser un démonstrateur de NiW<sub>RABiTS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2</sub><sub>MOCVD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub> ou NiW<sub>RABiTS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub> de plus grande envergure (1 mètre) pour une plus grande puissance (10 kVA). Une attention particulière devra cependant être portée pour la réalisation du shunt : il est primordial d'éviter tout défaut afin de ne pas détruire localement le ruban ( $T^\circ\text{C} \gg 350 \text{ K}$  au niveau d'une simple réduction de section du shunt).

## 4. 3 Etude couplée « MO/transport de courant » d'un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO sous contraintes

### 4. 3. 1 Introduction

Nous avons étudié le comportement d'un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO en traction sous microscopie magnéto-optique couplée à un banc de mesure de courant critique afin de connaître les caractéristiques de nos conducteurs dans des conditions standard et extrêmes d'utilisation. Dans un premier temps nous avons observé la propagation du courant, puis nous avons étudié l'évolution de la céramique supraconductrice sous contrainte, et notamment l'influence de cette contrainte sur la densité de courant critique et sur la formation de fissures.

Les exigences mécaniques requises pour la mise en œuvre des rubans supraconducteurs comme câbles de transport pour l'électricité sont les suivants : ils doivent résister à une contrainte d'environ 170 MPa et un allongement de 0.3% [Ant06] [Eki03].

### 4. 3. 2 Montage expérimental

Alain Villaume a réalisé un mini-chariot de traction pour les observations magnéto-optiques in-situ des rubans supraconducteurs, Figure 4.11 [Vil06][Vil07]. Ce dispositif est unique au monde et offre la possibilité de visualiser en temps réel la propagation du courant et l'apparition de fissures dans la céramique supraconductrice. La fréquence d'acquisition des images en temps réel dépend essentiellement de la vitesse d'écriture de la mémoire vive (DDRAM2) du PC ; dans notre cas, la vitesse limite est de 200 ms (5 Hz) pour des images de grande résolution.

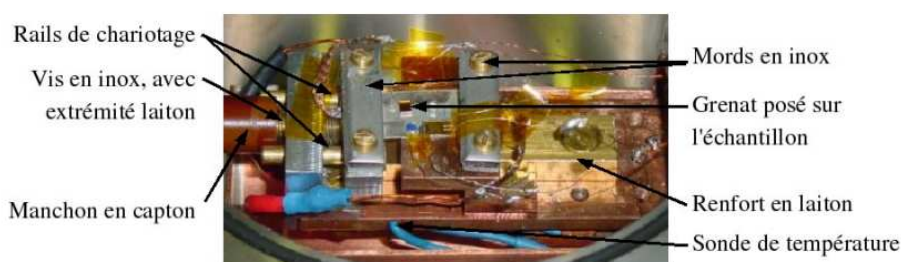


Figure 4.11 *Le dispositif de mise sous traction ; la contrainte est transmise par une vis en inox débouchant. Les mords (2\*5\*20mm) sont couverts de papier de verre P300 pour éviter le glissement de l'échantillon lors de la traction*

#### 4. 3. 2. 1 Présentation de l'échantillon

Afin d'augmenter la valeur du champ propre, il est nécessaire de diminuer la section supraconductrice : selon la loi d'Ampère, la valeur du champ magnétique créée par un courant est inversement proportionnelle au périmètre du conducteur. Les couches minces doivent donc être préalablement gravées : le pont ne doit pas être trop large (de l'ordre du mm) pour que le champ

propre soit de l'ordre de quelques mT. Un masque a été utilisé pour la gravure par photolithographie UV. Celle-ci se décompose en quatre étapes :

1. l'échantillon est recouvert par une résine photosensible (S1818), déposée par spin-coating à 4000 tours/min pendant 30 secondes.
2. la couche de résine est ensuite recuite à 115°C pendant une minute.
3. la photolithographie est réalisée par insolation UV. Le temps d'insolation est de 40 s et le faisceau UV de 35 mJ.cm<sup>-2</sup>.
4. l'échantillon est ensuite placé dans un bain développeur pendant 60 s.
5. La couche d'Ag et d'YBCO sont attaquées respectivement par de l'iodure de potassium et d'acide ortho-phosphorique (diluées à 10% en solution aqueuse).

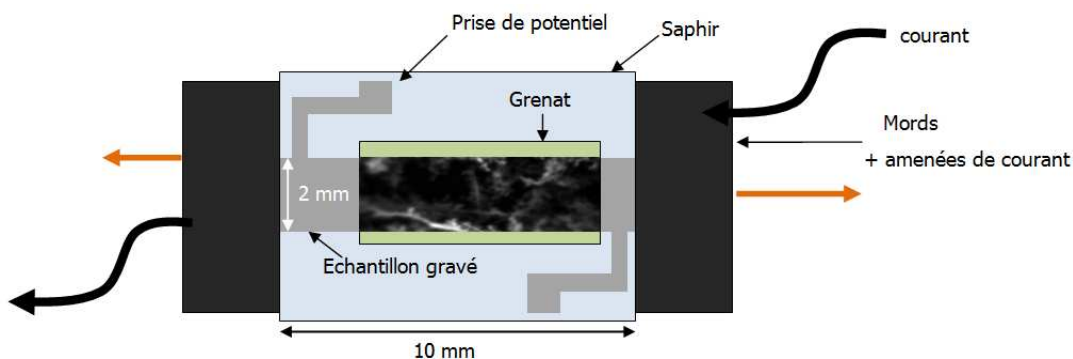


Figure 4.12 Schéma simplifié de l'installation de l'échantillon dans le microscope MO.

L'échantillon présente un défaut majeur au niveau d'une des amenées de courant, Figure 4.13, mais ne s'étend pas à toute la largeur du conducteur. La section efficace du conducteur est diminuée, ce qui réduit le courant critique d'un facteur 3 :  $I_{c15K} = 13,5$  A, soit  $J_{c15K} = 1,5$  MA.cm<sup>-2</sup>, mais n'influence pas le comportement du conducteur.

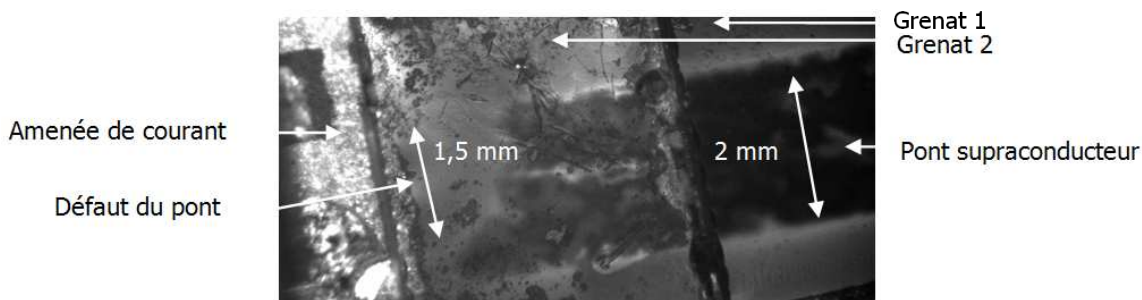


Figure 4.13 Image MO du pont d'YBCO au niveau d'une amenée de courant : le champ magnétique pénètre au niveau d'un défaut d'environ 1,5 mm au niveau de l'amenée de courant ; la mesure a été effectuée à 15K, 56 mT en ZFC.

#### 4. 3. 3 Observation de la morphologie de l'échantillon

Avant de générer des contraintes de traction sur l'échantillon, nous avons observé sa morphologie afin de mettre en évidence les défauts déjà présents dans la céramique supraconductrice. Cela nous



permettra par la suite de connaître l'influence de ceux-ci sur l'apparition d'éventuelles fissures. Les observations ont été effectuées en FC à 15K, 56 mT et en champ piégé à 15K, Figure 4.14.

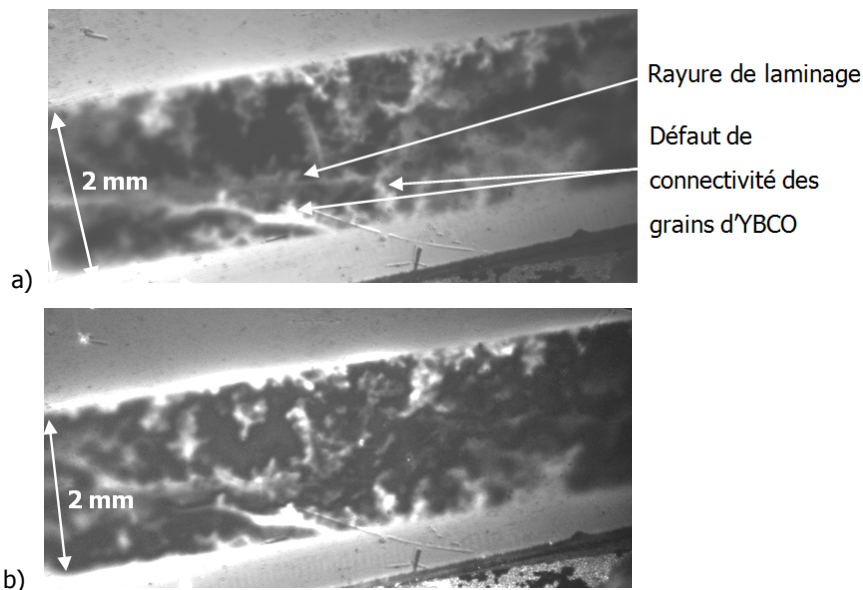


Figure 4.14 Image MO du pont d'YBCO: la mesure a été effectuée à 15K, 56 mT en FC (a), et en champ piégé à 15K (b) ; l'échantillon présente des défauts typiques de conducteurs déposés sur substrat RABiTS : les vortex sont piégés au niveau de certains joints de grains du NiW et au niveau de rayures ou fissures dans la couche d'YBCO

Comme nous l'avons déjà observé précédemment, les vortex sont piégés dans la couche supraconductrice le long des défauts générés par le substrat : au niveau de certains joints de grains du NiW où les grains d'YBCO ne sont pas totalement électriquement connectés, et au niveau d'un défaut qui semble être causé par une rayure de laminage.

#### 4. 3. 4 Observations MO en transport de courant

Le montage expérimental utilisé nous permet de connaître la valeur du courant critique pour une déformation donnée ; mais il nous permet aussi de visualiser en temps réel la transmission du courant. Nous avons donc tiré profit de ce dispositif pour étudier la propagation du courant au milieu des défauts de la couche supraconductrice, et également la propagation du retour à l'état normal.

##### 4. 3. 4. 1 Propagation du courant dans un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO

L'étude MO, Figure 4.15, a été réalisée avec un champ piégé de quelques mT afin de mieux visualiser les défauts. Les défauts de la couche supraconductrice sont bien visibles car le champ propre a tendance à pénétrer l'échantillon au niveau des défauts [Vil06]. Ceci est dû à une redistribution locale du courant : les lignes de courant contournent le défaut et se resserrent autour de lui. Cet effet permet d'avoir un meilleur contraste entre la zone « éclairée » par le flux magnétique (défaut) et le reste de l'échantillon [Baz96].

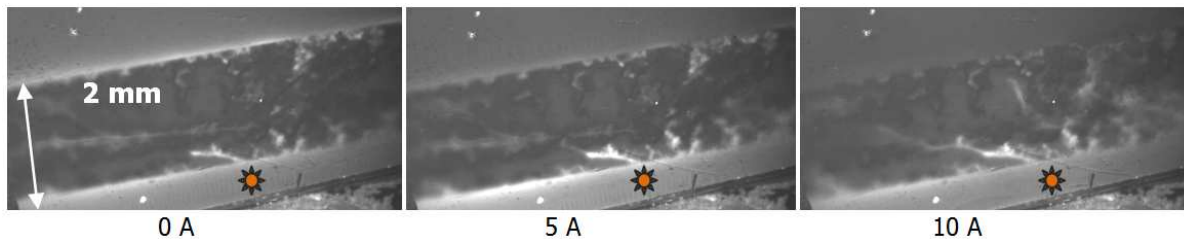


Figure 4.15 *Etude MO en champ propre (de 0 A à 12 A) à 15 K avec un léger champ piégé de quelques mT. Certains défauts apparaissent lorsque la densité de courant est plus élevée.*

Il est intéressant de noter que certains défauts prennent toute leur ampleur lorsque la densité de courant augmente (Figure 4.15, astérisque). Il semble que ces défauts soient causés par une importante désorientation angulaire entre les grains d'YBCO : au-delà d'une certaine limite de désorientation, la diminution de la densité de courant critique est trop importante pour que le courant puisse passer [Dim90], et le courant contourne alors le défaut.

#### 4. 3. 4. 2 Etude d'une transition supraconductrice thermique

Au cours des expériences en champ propre, nous avons observé différentes transitions magnétothermiques. Pour certaines configurations de champ piégé et de courant, il nous a été possible d'isoler des transitions de type thermique. Il était intéressant d'étudier ces dernières car elles jouent un rôle important en limitation de courant : ce type de propagation est lent et peut générer des « points chauds » qui sont susceptibles de détruire localement le limiteur. L'étude MO d'une transition thermique est totalement inédite et est présentée en Figure 4.16.

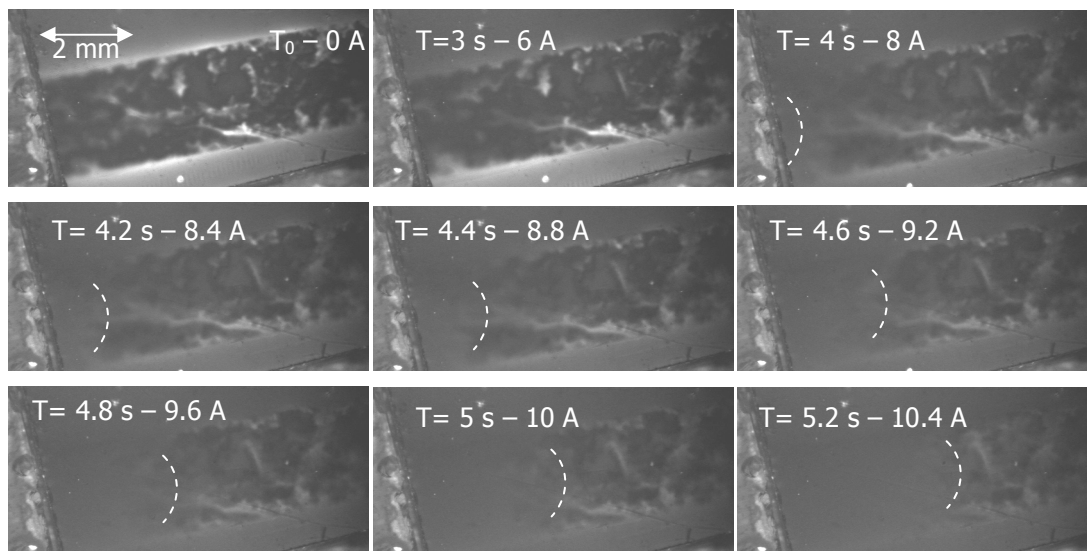


Figure 4.16 *Etude MO en champ propre d'une transition supraconductrice de type thermique – 15 K, champ piégé de quelques mT; la transition apparaît pour un courant d'environ 8 A. Pendant la transition les images sont séparées de 200 ms ; le front de propagation de la transition est signalé par des pointillés blancs; La partie encore supraconductrice est localisée à droite et celle devenue normale est à gauche*

Le départ de cette transition est causé par un échauffement au niveau de l'amenée de courant défectueuse (Figure 4.13). Le front de propagation de la transition apparaît sous la forme d'un front de vortex qui balaye l'échantillon. Grâce aux différents clichés obtenus, il nous a été possible de retrouver la vitesse de propagation de cette transition:  $v_{\text{Propagation}} = 2,6 \text{ mm/s}$ . Cette valeur est de l'ordre de grandeur d'une propagation thermique (par comparaisons aux transitions magnétiques ou de courant, qui sont instantanées).

Dans un second temps il serait intéressant d'étudier la vitesse de ce type de propagation en fonction du courant critique ou du courant appliqué. Les résultats obtenus pourront ensuite être utilisés pour dimensionner des limiteurs de courant.

#### 4. 3. 5 Propagation des fissures dans la couche supraconductrice.

Jusqu'à présent, peu d'études ont réalisées sur le comportement de conducteurs à base de substrats RABiTS en traction [Shi05][Che05]. Nous avons donc étudié la formation des fissures et leur impact sur la propagation du courant en temps réel.

Anca Antonevici-Charrier et Alain Villaume ont précédemment étudié les propriétés de transport de courant des supraconducteurs sous contrainte [Vil06] [Ant06], Figure 4.17. Cette étude portait sur des conducteurs réalisés à base de substrat Hastelloy C276<sub>IBAD</sub>, principal concurrent de nos substrats. Cette première étude a démontré que des fissures transversales apparaissent lorsque l'on augmente la contrainte. Ces fissures s'organisent le long d'une bande orientée à 50° par rapport à la direction de traction. L'apparition de bandes de déformation inclinées, ou bandes de Lüders, est caractéristique du passage de certains aciers ductiles dans le domaine plastique [Ana91]. Le début de la déformation plastique des substrats métalliques provoque l'apparition de bandes de Lüders qui initie des déformations importantes dans la céramique supraconductrice et génère des fissures transversales à la traction : c'est le substrat qui cède et qui est responsable de l'apparition des fissures dans les couches céramiques via ces bandes de Lüders.

Il était donc intéressant de comparer le comportement mécanique des céramiques supraconductrices déposées sur des substrats RABiT (NiW texturé) avec celles déposées sur des substrats C276/YSZ<sub>IBAD</sub>, et de comparer le processus de fissuration.

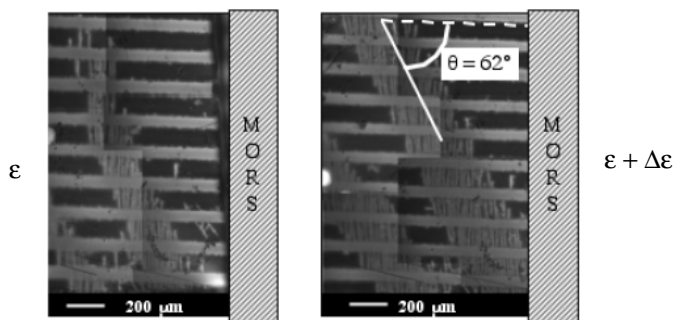


Figure 4.17 Propagation des fissures sous forme de bandes orientées à 62° dans un conducteur de DyBCO contenant 20 ponts gravés de 150 μm large espacés de 50 μm ; les images MO (ZFC 45 K, 30 mT) ont été prises pour des déformations très proches ( $\Delta\varepsilon/\varepsilon = 5\%$ ). [Vil06]

4. 3. 5. 1 Les Bandes de Lüders

Dans certains alliages, des phénomènes d'instabilité apparaissent parfois au cours de l'essai de traction. Il s'agit de "crochets de la limite élastique" où des phénomènes Portevin-Le-Chatelier se manifestent respectivement par une ou plusieurs chutes temporaires de la charge (Figure 4.18.a) [FraM4], [Ana91], [Wig71], lorsque les dislocations sont bloquées par des atomes d'impuretés. Au niveau des courbes  $\sigma(\epsilon)$ , cela se traduit par une montée de la charge appliquée à l'échantillon jusqu'à ce que la contrainte nécessaire pour activer les sources de dislocations soit atteinte. Une avalanche de dislocations se produit alors, et des bandes de Lüders apparaissent. La charge chute pendant ce temps. Puis ces bandes, inclinées entre 40° et 70° [Ana91], s'élargissent en envahissant progressivement toute la partie utile de l'échantillon. La déformation est uniquement localisée à la frontière de la bande. La charge reste constante durant tout ce temps et on observe un palier sur la courbe de traction, comme illustré dans la Figure 4.18.a. La déformation plastique est localisée dans ces bandes, et sa valeur est de l'ordre de l'ordre du %. Quand les bandes ont envahi tout l'échantillon, l'écroutissage reprend normalement.

Des observations optiques sur les substrats de NiW, utilisés pour l'élaboration de nos conducteurs, ont permis de mettre en évidence la formation de bandes de Lüders dans ce substrat (Figure 4.18.b).

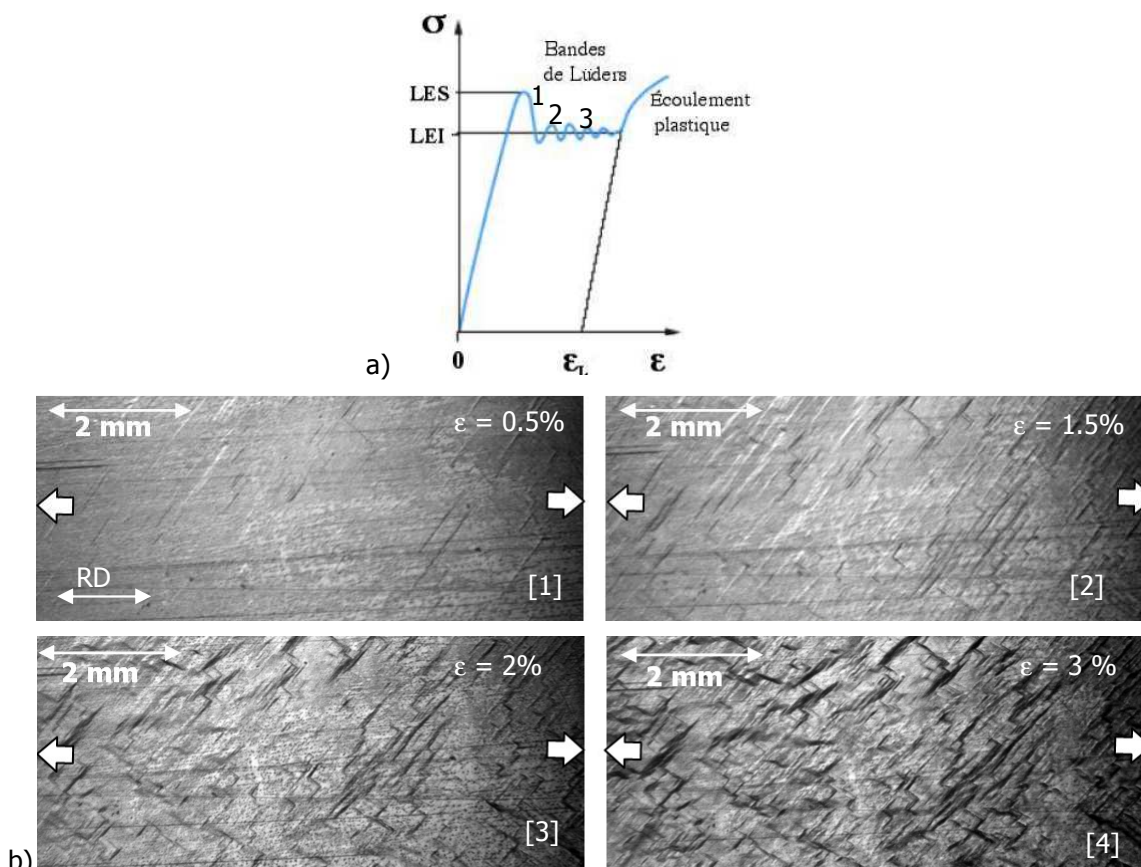


Figure 4.18 (a) Caractéristique contrainte-déformation d'un métal ductile : le palier d'écoulement discontinu est dû aux bandes Lüders ; (b) image optique des bandes de Lüders observées sur les rubans de NiW ; la direction d'application de la contrainte est indiquée par des flèches blanches

Au delà d'une déformation de 0.2 – 0.3%, limite élastique du NiW [Gir05], les bandes de Lüders se forment et envahissent progressivement le substrat. L'inclinaison de ces bandes est de 50°.

#### 4. 3. 5. 2 Essai en traction sur un échantillon de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO

Nous avons effectué des essais en tractions sur un unique échantillon de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO, par le biais d'une vis dont le pas est de 0,25 mm. Cela permet d'avoir un contrôle précis de la déformation engendrée (précision de  $2 \cdot 10^{-2}$  mm, soit  $\Delta\varepsilon = 0.2$  % dans le cas de notre échantillon). L'échantillon utilisé pour les mesures est de petite taille, il n'était donc pas possible de coller une jauge de contrainte en plus des grenats et des amenées de courant. Nous ne pouvons donc pas donner la valeur exacte de la déformation de l'échantillon, mais uniquement la valeur de l'allongement global de celui-ci :  $\varepsilon = \Delta L/L$  (avec  $\Delta L$ , l'allongement assuré par la vis). Avant de commencer les mesures l'échantillon est mis sous tension.

Les résultats des investigations MO sous contrainte sont représentés en Figure 4.19.

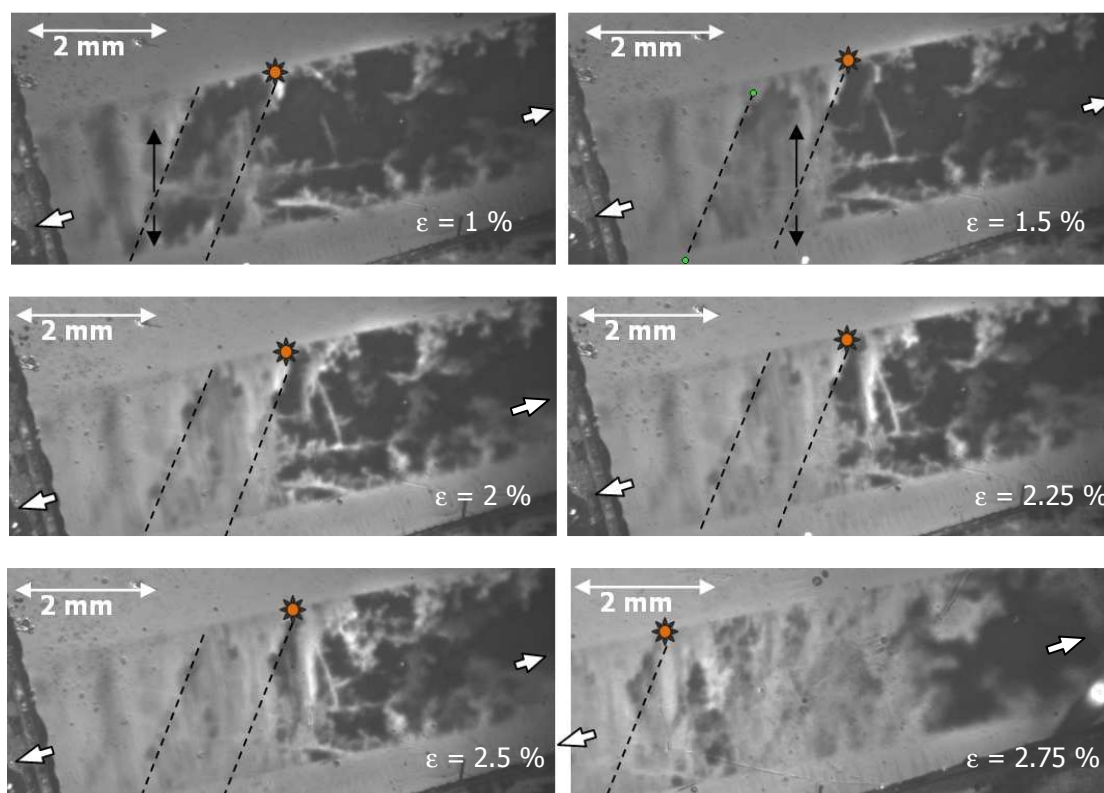


Figure 4.19 Images MO d'un échantillon de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO à différents moments de sa déformation ; la direction d'application de la contrainte est indiquée par des flèches blanches, l'apparition de bandes de Lüders en pointillés noirs, et la direction des fissures d'YBCO par des flèches noires ; le petit astérisque orange représente un point fixe sur l'échantillon

Au-delà d'une certaine élongation, des micro-failles apparaissent. Ces failles sont perpendiculaires à la direction d'application de la contrainte et s'organisent sous forme de bandes inclinées qui

progressent à environ 50° de l'axe de contrainte. Ce type de propagation des fissures, de l'ensemble des couches céramiques, traduit la formation de bandes de Lüders dans le substrat de NiW. La déformation du conducteur peut donc ici être estimée à 0.3%, valeur à laquelle les bandes de Lüders se forment dans le substrat. A mesure que la contrainte augmente les failles grossissent et s'étendent à toute la largeur de l'échantillon, réduisant drastiquement le chemin de percolation du courant. Rapidement après leur formation, les failles finissent par fissurer entièrement le conducteur, Figure 4.19, pour une déformation estimée à  $\varepsilon = 3\%$ . Par ailleurs, il apparaît que la formation des fissures est homogène et n'est pas corrélée avec les défauts de la couche supraconductrice.

Ces observations magnéto-optiques ont été corrélées avec des mesures de courant critique : nous avons représenté la dépendance du courant critique normalisé en fonction de la déformation uniaxiale du conducteur, Figure 4.20. Ces mesures de courant critique ont été réalisées in-situ, en transport de courant, pour les différentes valeurs de déformation. Pour l'échantillon testé, le courant critique chute à partir d'une déformation estimée à 0.3 %, lors de l'apparition des fissures causées par la formation de bandes de Lüders dans le substrat. N'ayant pas de jauge de contrainte, ni de capteur de force pour la mesure in-situ en magnéto-optique, nous ne pouvons pas donner la valeur exacte de la déformation et de la contrainte appliquée. Cependant, dans de telles conditions de déformation, la contrainte appliquée est égale à celle mesurée à la limite élastique du substrat de NiW, soit 225 MPa [Gir06].

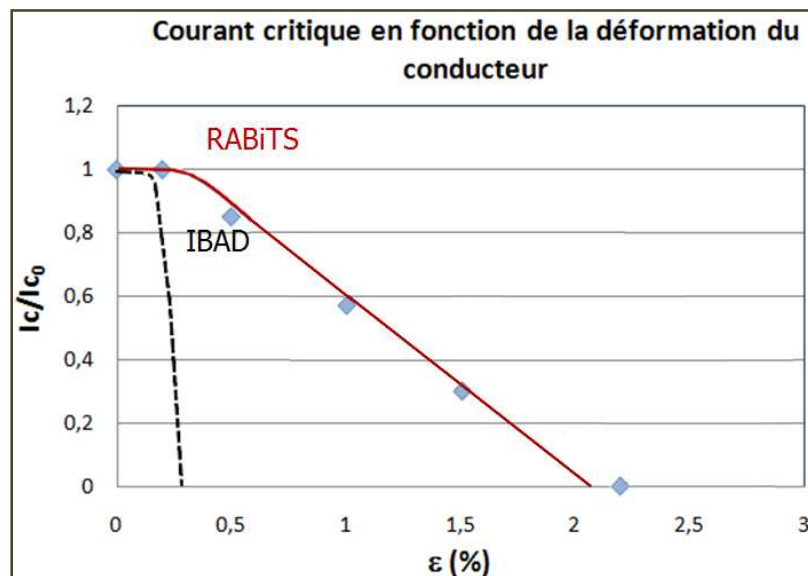


Figure 4.20 Courant critique normalisé en fonction de la déformation appliquée sur un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO.

La résistance à la déformation du conducteur NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO testé est sans comparaison avec les résultats obtenus sur des conducteurs réalisés à base de substrat IBAD, pour lesquels le courant chute drastiquement aux alentours de 0.3 – 0.4 % ; cette déformation correspond à une contrainte d'environ 500 MPa pour des substrats C276/YSZ<sub>IBAD</sub> de 90  $\mu\text{m}$  d'épaisseurs. Le conducteur

NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO testé accepte une plus grande déformation : le courant critique diminue linéairement jusqu'à une déformation de  $\varepsilon \approx 2\%$ .

Nous avons également observé que le courant critique reste constant si l'on relâche la contrainte une fois les premières failles apparues. Les fissures formées restent visibles en MO et ne se referment pas une fois la contrainte relâchée.

### 4. 3. 6 Discussion

Nous n'avons pas encore d'explication solide quant à cette grande déformabilité. Nous avons cependant quelques pistes de réflexions :

- 1) Nous n'avons pas utilisé de jauge de contrainte pour mesurer la déformation locale du conducteur. Dans le cas d'une déformation inhomogène, l'échantillon a peut-être subi une déformation globale plus importante que la déformation engendrée sur la partie utile, lors de la mesure.
- 2) Ce phénomène pourrait être causé par une décohésion entre la couche de LZO et le substrat métallique : une mauvaise sulfuration du substrat, ou la formation d'un film d'un oxyde de nickel à l'interface NiW/LZO durant les dépôts de CeO<sub>2</sub> et d'YBCO en atmosphère oxydante, seraient susceptibles de désolidariser le substrat du reste du conducteur, et de former un plan de glissement.

Dans un proche avenir il serait souhaitable de réaliser d'autres observations MO, et des mesures en transport de courant sur l'effet de la contrainte afin de confirmer ces derniers résultats. Il faudra donc envisager de réaliser des rubans supraconducteurs de NiW/LZO/YBCO et NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO de plus grande longueur afin de pouvoir déposer à la fois les amenées de courant, les grenats et une jauge de contrainte.

### 4. 3. 7 Conclusions

Pour la première fois, nous avons réalisé des observations MO en temps réel et mesuré les effets de la contrainte sur le transport du courant au cours d'une même expérience.

Les essais en traction d'un conducteur de NiW/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO ont permis de valider l'architecture et le procédé de fabrication des conducteurs : ils résistent à des tractions de l'ordre de 225 MPa et une déformation de l'ordre du pourcent. La grande déformabilité du conducteur semble être due à une décohésion entre la couche de LZO et le substrat métallique, qui pourrait être causé par la formation d'un film de NiWO<sub>4</sub> ou NiO au cours des dépôts de CeO<sub>2</sub> et d'YBCO en atmosphère oxydante. Cette décohésion créerait alors un plan de glissement entre le substrat et les couches céramiques.

Par ailleurs, cette étude nous a permis de constater que la formation des fissures n'est pas liée aux défauts de la couche supraconductrice. De même, nous avons pu visualiser le passage du courant au milieu des défauts du film et mesurer la vitesse de propagation d'une transition thermique :

$v_{\text{Thermique}} = 2,6$  mm/s. Cette expérience nous permettra par la suite d'aider au dimensionnement des limiteurs de courant.

#### 4. 4 Références

- [Ana91]** V. S. Ananthan, E. O. Hall, "Macroscopic aspects of Lüders band deformation in mild steel", Acta Metall. Mater., 39(12) :3153–3160, 1991.
- [Ant06]** Anca Antonevici-Charrier, « Propriétés de transport sous contrainte mécanique de rubans supraconducteurs », thèse UJF 2006.
- [Baz96]** M. Baziljevich T.H. Johansen H. Bratsberg Y. Shen and P. Vase, "Magneto-optic observation of anomalous Meissner current flow in superconducting thin films with slits", Appl. Phys. Lett., 69(23), 3590–3592, 1996.
- [Boc05]** J.Bock, F.Breuer, H.Walter, S.Elschner, M.Kleimaier, R.Kreutz, M.Noë, « CURL10 : development and field test of a 10 kV / 10 MVA resistive current limiter based on bulk MCP BSCCO 2212 », IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 1955-60, (2005)
- [Che05]** N Cheggour, J W Ekin, C L H Thieme, Y-Y Xie, V Selvamanickam and R Feenstra, "Reversible axial-strain effect in Y-Ba-Cu-O coated conductors\*", Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) S319–S324
- [Coi07]** Y. Cointe, « Limiteur supraconducteur de courant continu », Thèse INPG 2007
- [Dim90]** D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, Superconducting transport properties in YBCO bicrystals, Physical Review B, Vol. 41, 1990, pp. 4038-4049
- [Eki03]** J. Ekin, N. Cheggour, C. Clickner, M. Abrecht, A. Adare, "Electromechanical studies for coated conductor development", 2003 Annual Peer Review - Superconductivity Program for Electric Systems, 2003.
- [FraM4]** Dominique Francois. « Lois de comportement des métaux : Elastoplasticité Viscoplasticité », Techniques de l'ingénieur, M 4 152 :1–23.
- [Gir06]** A. Girard, « Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique », Thèse de l'Université de Savoie, 2006
- [Kar91]** G.C.Karady, "Concept of a combined short-circuit limiter and series compensator", IEEE Trans. Pow. Del. 6-3 1031, (1991)
- [Kim02]** H.R.Kim, H.S.Choi, H.R.Lim, I.S.Kim, O.B.Hyun, "Resistance of superconducting fault current limiters based on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films after quench completion", Physica C 372–376 1606–9, (2002)
- [Kre05]** R.Kreutz, J.Bock, F.Breuer, K-P.Juengst, M.Kleimaier, H-U.Klein, D.Krischel, M.Noë; R.Steingass, K-H.Weck, "System technology and test of CURL10, a 10 kV, 10 MVA resistive high T<sub>c</sub> superconducting fault current limiter", IEEE Trans. Appl. Supercond. 15 1961-4, (2005)
- [Noe06]** M.Noë, "Conceptual design of a 110 kV resistive superconducting fault current limiter using MCP-BSCCO 2212 bulk material", ASC Seattle, (2006)
- [Shi05]** Hyung-Seop Shin, Ki-Hyun Kim, John Ryan, C Dizon, Tae-Young Kim, Rock-Kil Ko and Sang-Soo Oh, "The strain effect on critical current in YBCO coated conductors with different stabilizing layers, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005) S364–S368



**[Vil06]** Alain Villaume, « *Imagerie Magnéto Optique pour les matériaux supraconducteurs* », thèse UJF 2006

**[Vil07]** A. Villaume, A. Antonevici, D. Bourgault D, L. Porcar, J. P. Leggeri and C. Villard, *Supercond. Sci. Technol.* 2007, 20, 1019

**[Wig71]** D. A. Wigley, "*Mechanical properties of materials at low temperatures*". Plenum Press, 1971.

**[Wik08]** <http://fr.wikipedia.org/wiki/Résistivité>

**[Zel94]** E. Zeldov, J.R. Clem, M. Mc Elfresh and M. Darwin. "*Magnetization and transport currents in thin superconducting films*". *Phys. Rev. B*, 49(14), 9802, 1994.



## Conclusion et perspectives

L'ensemble de ce travail de recherche portait sur la réalisation et la caractérisation de rubans supraconducteurs à base d'YBCO par MOCVD. Menée conjointement au LMGP et au CRETA, cette étude avait pour objectif de démontrer qu'il est possible de réaliser des rubans supraconducteurs à faibles coûts de production en utilisant des méthodes originales et peu onéreuses comme le laminage pour la réalisation du substrat et les méthodes de dépôt chimique pour l'élaboration des différentes couches constitutives du ruban. De plus, nous nous sommes astreints à minimiser le nombre d'étapes pour l'élaboration des rubans en réduisant le nombre de couches tampon. L'objectif premier consistait à concevoir un ruban supraconducteur à faible coût ayant une densité de courant critique  $J_c$  de l'ordre de  $1 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$  (77 K, sf) pour une épaisseur d'YBCO d'environ  $1 \mu\text{m}$ . L'objectif final consistait à concevoir un conducteur adapté à la limitation de courant. Cette application est très prometteuse et fait l'objet d'autres études dans le cadre du projet Régional SESUC.

La MOCVD est une technique adaptée à la croissance de couches d'YBCO hautement texturées. Cependant, les conditions de dépôt par MOCVD sur ces substrats métalliques provoquent leur oxydation et dégradent leur structure cristalline. Il n'est donc pas possible de les utiliser tels-quels en MOCVD. L'utilisation d'une première couche tampon de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) déposée par MOD sous atmosphère réductrice d'Ar + 5%  $\text{H}_2$  est une solution pour palier à ce problème. La phase pyrochlore LZO possède un paramètre de maille proche de celui d'YBCO et sa structure est défavorable au transport de l'oxygène, ce qui limite l'oxydation du substrat. Protégé par cette première couche tampon, le substrat peut alors recevoir les couches de  $\text{CeO}_2$  et/ou d'YBCO, déposées par MOCVD. La combinaison de ces deux méthodes de dépôt n'était pas triviale car les mécanismes de croissance sont très différents. Nous nous sommes focalisés sur l'étude de deux architectures simples :  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  et  $\text{NiW}_{\text{RABIT}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ .

Préalablement au dépôt par MOCVD, une étude a été menée sur la synthèse de la couche tampon de LZO par MOD car elle est le pilier des deux architectures étudiées. Les films de LZO sont obtenus par trempage dans une solution stœchiométrique de précurseurs de La et Zr dissous dans de l'acide propionique ; ensuite le film est recuit à  $960^\circ\text{C}$  pendant 30 min sous Ar+5% $\text{H}_2$  afin d'éviter l'oxydation du substrat. Ce procédé permet d'obtenir des couches de LZO de 60 nm à 250 nm d'épaisseur. Une partie importante de ce travail de recherche a porté sur l'étude des couches tampon, et notamment sur le dépôt et la compréhension de la croissance des couches de LZO.

En premier lieu, nous avons étudié la décomposition des précurseurs de La et de Zr pour différencier les étapes qui gèrent la croissance de cette couche tampon, à savoir la pyrolyse et la croissance cristalline. Une analyse thermogravimétrique de la décomposition des précurseurs a

démontré que le précurseur de Zr est totalement décomposé vers 550°C alors que celui de La l'est vers 850°C. La décomposition de ces précurseurs semble être à l'origine de la formation des porosités de la couche de LZO, observés ultérieurement par TEM.

La qualité structurale des couches de LZO obtenues par MOD est excellente. Des mesures AFM ont montré que la surface des films est lisse ( $R_{\text{rms}} \approx 1$  nm). L'analyse de texture en diffraction de rayons X a montré que la désorientation moyenne des cristallites est de l'ordre de 6,5° dans le plan et de 7° hors du plan. Cette étude a aussi permis de constater que les couches de LZO subissent une légère perte de texture pour de fortes épaisseurs : l'épaisseur limite pour avoir une qualité structurale suffisante (désorientation moyenne dans le plan < 7.5°) est de 200 nm. Les observations EBSD ont prouvé que ces couches sont texturées jusqu'en surface. Ceci permet d'avoir une interface de bonne qualité avec YBCO et favorise une bonne reprise d'épithaxie des couches déposées ultérieurement (LZO, CeO<sub>2</sub> et YBCO). De plus, l'analyse EBSD a permis de démontrer que la microstructure du substrat (joints de grains, rayures de laminage) est transférée à la couche tampon de LZO : la reprise d'épithaxie de LZO sur NiW est telle que même les joints de grains et leurs sillons sont reproduits. Nous avons cependant observé un phénomène de correction de la désorientation angulaire au niveau des joints de grain du substrat de NiW par la couche de LZO: l'oxyde a tendance à croître perpendiculairement au plan moyen du substrat plutôt que perpendiculairement à chaque grain de NiW. Ceci permet d'obtenir un meilleur état de surface que celui du substrat et garantit des désorientations angulaires suffisamment faibles (<7.5°) pour que la couche d'YBCO, déposée par la suite, transmette un maximum de courant.

Une étude TEM, réalisée à différents instants du recuit et pour différentes vitesses de montées en température, a permis de comprendre la croissance des couches de LZO et la formation des porosités au sein de cette oxyde. Les cavités se forment pendant la décomposition des précurseurs dans le film en fusion. Ensuite, les cations Zr<sup>4+</sup> et La<sup>3+</sup> réagissent pour former la couche de LZO qui se cristallise vers 850°C, d'abord sous une forme partiellement ordonnée (assimilable à la phase fluorite), puis totalement ordonnée (phase pyrochlore) vers 950°C. Selon que la vitesse de montée en température est lente ou rapide, les porosités coalescent ou non jusqu'à la surface. Pour des faibles vitesses de montée en température (100°C/H), les cavités coalescent dans le film en fusion et forment des canaux qui pourraient faciliter la percolation de l'O<sub>2</sub> vers le substrat lors des dépôts par MOCVD. Pour des fortes vitesses de montée en température (1500°C/H), les porosités sont figées dans la matrice solidifiée dès leur apparition. Après cristallisation, les cavités obtenues sont alors de très petites tailles et le chemin de diffusion de l'oxygène est rallongé : les couches ainsi obtenues devraient donc protéger plus efficacement le substrat. Dans le cas de recuits standard (550°C/H), les pores ont légèrement coalescé, mais ne forment pas de canaux jusqu'en surface.

L'étude structurale des couches de CeO<sub>2</sub>, déposées sur LZO, a montré que la croissance de ces couches respectives est très différente. La croissance étagée des couches de CeO<sub>2</sub> par MOCVD permet d'obtenir des films denses ; et contrairement au LZO, l'épaisseur de celles-ci améliore leur qualité cristalline : au-delà de 60 nm, la désorientation moyenne des cristallites diminue légèrement.

Nous avons aussi volontairement oxydé des substrats de NiW recouverts de différentes couches tampon (LZO, LZO/CeO<sub>2</sub> et LZO/LZO) afin d'étudier leur cinétique d'oxydation, et la capacité de protection des couches de LZO. Les films de LZO ont été réalisés dans des conditions standard par MOD (550°C/h jusqu'à 960°C) et celles de CeO<sub>2</sub> par MOCVD. Les résultats obtenus ont montré que la présence de couches tampon, et notamment LZO, retarde efficacement la cinétique d'oxydation du substrat.

Finalement, la qualité de l'état de surface des couches tampon de LZO (de 80 nm à 240 nm) et leur efficacité à ralentir suffisamment l'oxydation du substrat ont été validées par le dépôt d'une couche texturée et supraconductrice d'YBCO, sans apparition notable en DRX de NiO ou d'autres phases parasites pour YBCO. Il en est de même pour les couches tampon de CeO<sub>2</sub> déposées par MOCVD sur LZO<sub>MOD</sub>.

L'autre partie importante de cette étude a porté sur le dépôt et la caractérisation des couches d'YBCO pour la réalisation de conducteur à faibles coûts. Les films d'YBCO ont été déposés par MOCVD à 800°C sous une atmosphère contrôlée de 60% Ar + 40% O<sub>2</sub> et à une pression réduite de 5 Torr. Grâce aux multiples qualités des couches tampon de LZO, il nous a été possible de réaliser une architecture simplifiée et inédite : NiW<sub>RABITS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub>. Les caractéristiques structurales et supraconductrices des couches d'YBCO ainsi obtenues sont prometteuses : la désorientation moyenne des cristallites dans le plan est de l'ordre de 7°, et de 6.5° hors du plan ; et la densité de courant obtenue est de l'ordre de 0,8 MA.cm<sup>-2</sup> avec un courant critique maximal de 34 A/cm à 77 K. L'ajout d'une couche supplémentaire de 100 nm de CeO<sub>2</sub> permet d'améliorer légèrement la texture en surface des couches tampon et permet d'élaborer des couches d'YBCO avec une meilleure qualité structurale (désorientation moyenne dans le plan de 7°) qui offrent de meilleures propriétés supraconductrices : J<sub>c</sub> = 1.2 MA.cm<sup>-2</sup> et I<sub>c</sub> = 54 A/cm.

L'étude EBSD des films d'YBCO a montré que la microstructure du substrat (joints de grains, rayures de laminage) est aussi transmise à la couche d'YBCO. La désorientation angulaire maximale, obtenue au niveau des joints de grains de NiW, est majoritairement inférieure à 7°. Ces défauts de désorientation ne devraient donc pas trop perturber la percolation du courant dans la couche d'YBCO. Une étude complémentaire en microscopie magnéto-optique a cependant démontré que les défauts liés à la microstructure du substrat de NiW génèrent des faiblesses dans la couche supraconductrice. Les grains d'YBCO ne sont pas électriquement parfaitement connectés au niveau des joints de grains du substrat de NiW, ce qui peut gêner la percolation du courant. Nous avons également observé par MO que des couches plus épaisses de LZO (> 150 nm) absorbent la majorité des défauts microstructuraux du substrat. Cela permet d'avoir une meilleure connectivité entre les grains d'YBCO et d'augmenter la densité de courant critique. Il en est de même si l'on ajoute une couche supplémentaire de CeO<sub>2</sub>.

Finalement, nous avons réalisé l'étude du comportement d'un conducteur de NiW<sub>RABITS</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/CeO<sub>2</sub><sub>MOCVD</sub>/YBCO<sub>MOCVD</sub> réalisé au cours de cette thèse en conditions limites d'utilisation. Nous avons testé ce conducteur en limitation de courant (jusqu'à 5\*I<sub>c</sub>) et en traction

sous microscopie magnéto-optique. Ceci nous a permis de qualifier la robustesse des rubans obtenus et démontrer que le procédé de fabrication de ceux-ci est valide pour la limitation de courant et aussi pour leur mise en forme.

Les résultats obtenus en limitation de courant sont très prometteurs : grâce à un simple ruban de 25 mm de  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  nous avons réalisé un démonstrateur de limitation de courant fonctionnel de 0.4 kVA ! Avec seulement 7 m d'un tel ruban, il est donc possible de réaliser un limiteur d'environ 100 kVA.

Pour la première fois des mesures de courant critique sous contraintes ont été réalisées et observées en temps réel par microscopie magnéto-optique. Les essais en traction sur un conducteur de  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  ont démontré que ces rubans sont suffisamment robustes : ils résistent à des tractions de 225 MPa (limite élastique du substrat), et une déformation de l'ordre du pourcent, sans détériorer fortement la qualité de la couche supraconductrice. Cette grande déformabilité semble être liée à une décohésion entre le substrat et les couches tampon, qui crée un plan de glissement entre le substrat et les couches céramiques. Ces résultats sont très encourageants pour l'ensemble des conducteurs réalisés à base de substrats RABITS oxydables.

Les efforts développés jusqu'ici pour produire des conducteurs supraconducteurs économiquement compétitifs commencent à porter leurs fruits : nous avons démontré qu'il est possible de réaliser de tels conducteurs, mais uniquement sur des longueurs centimétriques. Ces efforts doivent être soutenus afin de produire des conducteurs de plus grandes envergures pour la réalisation d'un démonstrateur de limiteur de courant de 10 kVA (70 cm de CCs), puis de 100 kVA (7 m) avec l'architecture simplifiée et optimisée de  $\text{NiW}/\text{LZO}_{150\text{nm}}/\text{YBCO}_{1\mu\text{m}}$  ou celle de  $\text{NiW}/\text{LZO}_{150\text{nm}}/\text{CeO}_{2100\text{nm}}/\text{YBCO}_{1\mu\text{m}}$  qui devrait facilement atteindre une densité de courant critique de  $1.5 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et des courants critiques de 100 A/cm.

Les futures étapes de développement de ce travail consistent à réaliser un procédé de *dip-coating* en continu et un four de recuit de LZO de plus grande envergure pour obtenir des longueurs décimétriques ou métriques de substrats protégés par une couche de LZO. Ensuite, après avoir redimensionné le système de chauffage du système MOCVD en défilement du LMGP, il sera possible de réaliser des conducteurs déposés de  $\text{NiW}/\text{LZO}_{\text{MOD}(150\text{nm})}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}(1\mu\text{m})}$  ou  $\text{NiW}/\text{LZO}_{\text{MOD}(150\text{nm})}/\text{CeO}_{2\text{MOCVD}(100\text{nm})}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}(1\mu\text{m})}$  sur de grandes longueurs et concevoir des limiteurs de courant de plus grande puissance.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus, quelques efforts de recherche doivent cependant encore être portés. En effet, il reste encore à déterminer l'épaisseur optimale de LZO pour trouver le meilleur compromis entre la qualité cristalline et la correction des défauts du substrat pour garantir la meilleure densité de courant. De même, quelques efforts doivent encore être portés pour optimiser le recuit des couches de LZO et réduire ou éliminer les porosités en différenciant au mieux les étapes de pyrolyse, de cristallisation et de mobilité des pores. De plus, les dernières observations réalisées en microscopie magnéto-optique ouvrent la porte à de multiples études. Ainsi, il serait intéressant de comparer l'allongement relatif de plusieurs échantillons de  $\text{NiW}/\text{LZO}/\text{YBCO}$  et  $\text{NiW}/\text{LZO}/\text{CeO}_2/\text{YBCO}$ , à

l'aide d'une jauge de contrainte, pour confirmer les résultats obtenus, mais aussi de déterminer la variation de vitesse d'une transition thermique en fonction du courant appliqué ou de la densité de courant critique de plusieurs échantillons.





## Annexe 1

## Le Monde - 25 juin 2008

TECHNOLOGIE UNE LIGNE DE 600 MÈTRES INSTALLÉE À LONG ISLAND PAR UN INDUSTRIEL FRANÇAIS

## Record mondial pour un câble électrique supraconducteur

C'EST une inauguration d'un genre particulier qui doit avoir lieu, mercredi 25 juin, sur l'île de Long Island (New York). Pas de bâtiment officiel, pas de stade, pas de monument, mais... trois câbles. Trois câbles électriques très spéciaux, parce que supraconducteurs : l'électricité qui les parcourt sur 600 mètres n'y rencontre aucune résistance. Cette propriété curieuse, mise en évidence en 1911, nécessite toutefois une très basse température, de l'ordre de  $-200^{\circ}\text{C}$  dans le cas présent, condition difficile à obtenir.

Le câble inventé par le français Nexans – numéro un mondial du secteur – pour le compte de l'opérateur américain Long Island Power Authority, est donc un bijou de technologie de 15 cm de diamètre. Au cœur de cette nouveauté, un ruban de seulement 4 mm de largeur, une matrice

d'argent sur laquelle sont « brodés » des filaments supraconducteurs à base de bismuth. Autour coule le liquide réfrigérant, de l'azote liquide. L'enveloppe cryogénique, qui empêche l'ensemble de se réchauffer, est réalisée avec un système de deux tubes concentriques séparés par un excellent isolant : le vide.

**300 000 foyers alimentés**

« Il s'agit du câble supraconducteur de transport électrique le plus long et le plus puissant du monde », résume Jean-Maxime Saugrain, directeur de l'activité supraconducteurs chez Nexans. La liaison doit alimenter en électricité quelque 300 000 foyers avec une tension de seulement 138 000 volts, alors qu'avec un câble traditionnel, il faudrait tripler la tension pour transporter une puissance équivalente. Comme le souligne

Jean-Maxime Saugrain, « le but de la manœuvre, c'est de montrer la faisabilité du système, mais aussi d'éviter de tirer une ligne aérienne à haute tension de 345 000 volts », avec tous les inconvénients que cela suppose dans un milieu fortement urbanisé. « Le câble supraconducteur ne génère, par construction, aucun champ magnétique, poursuit Jean-Maxime Saugrain. Il n'a donc aucun impact électromagnétique sur l'environnement. Il n'y a pas non plus d'impact thermique, à la différence d'un câble standard, qui chauffe et dont il faut évacuer la chaleur. »

Les avantages d'un système supraconducteur sont multiples : placé dans les points stratégiques du réseau, il permet de le désengorger et d'éviter qu'il s'effondre en cas de demande subite ; à la différence des lignes à haute tension, les câbles peuvent être tirés

dans des conduites existantes, sur des ponts ou dans des tunnels de service, à condition toutefois d'installer des stations de refroidissement tous les 5 kilomètres ; par son absence de champ magnétique et son absence d'échauffement, il répond aux attentes des protecteurs de l'environnement.

Reste la question du prix. L'installation de Long Island a coûté 50 millions de dollars – « essentiellement en coût de développement », précise M. Saugrain. Nexans, qui compte une longueur d'avance sur ses concurrents, le japonais Sumitomo et l'américano-danois Ultera, travaille déjà sur une version plus commerciale, pour minimiser les coûts. Une quatrième ligne devrait être tirée à Long Island en 2010, avec un supraconducteur à base d'yttrium, moins cher que celui au bismuth. ■

PIERRE BARTHÉLÉMY



## Annexe 2

## Méthodes instrumentales

## 2. 1 La diffraction de rayon X

La diffraction de rayons X (DRX) permet de déterminer la nature des phases cristallines et de quantifier la texture des différentes phases. La longueur d'onde ( $\lambda$ ) des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), les interférences des rayons diffusés sont alternativement constructives ou destructives.

### 2. 1. 1 Diagramme $\theta$ - $2\theta$

Le diagramme  $\theta$ - $2\theta$  est employé pour déterminer la nature des phases cristallisées. Il est réalisé dans la géométrie de Bragg-Brentano, Figure A 2.1. Un faisceau incident de rayons X (de longueur d'onde  $\lambda$ ) est envoyé sur l'échantillon selon un angle  $\theta$  et le détecteur est placé à un angle  $2\theta$  par rapport au faisceau incident. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », sont obtenues lorsque la loi de Bragg ci-dessous est vérifiée :

$$2 * d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda$$

avec  $d$  = distance interarticulaire de la famille des plans (hkl)

$\theta$  = angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon plans (100)

$n$  = ordre de réflexion

$\lambda$  = longueur d'onde des rayons X.

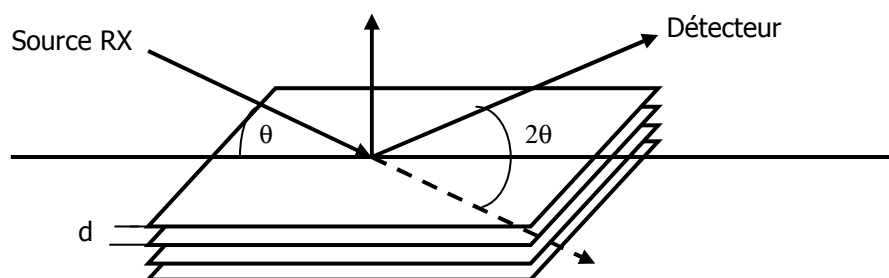


Figure A 2.1 Diffraction de rayons X en géométrie de Bragg-Brentano

Lorsque les grains sont orientés aléatoirement (cas des poudres), toutes les raies (hkl) sont présentes sur le diagramme  $\theta$ - $2\theta$ . Si le film présente une orientation privilégiée par rapport à la surface du substrat, seules les raies correspondant à la famille des plans orientés diffractent.

### 2. 1. 2 Rocking curve ( $\omega$ -scan)

Les architectures de conducteurs que nous étudions sont fortement texturées. Un  $\omega$ -scan effectué sur les raies (00 $l$ ) donne des informations sur la distribution angulaire moyenne de l'axe  $c$  des cristallites par rapport à la normale au substrat. L'angle ( $2\theta$ ) est fixé sur une réflexion donnée (00 $l$ ) et l'échantillon est incliné d'un angle  $\omega$  de quelques degrés par rapport à l'angle incident  $\theta$ . La source de rayon X et le détecteur sont fixe. La largeur à mi hauteur  $\omega_{FWHM}$  du pic de diffraction obtenu nous donne une information quantitative de la désorientation hors du plan moyenne des cristallites.

### 2. 1. 3 $\phi$ -scan

Un  $\phi$ -scan réalisé sur les raies  $(h0l)$  ou  $(0kl)$  renseignent sur l'orientation dans le plan du substrat des grains dont l'axe cristallographique est perpendiculaire au substrat. Les réflexions sont obtenues dans la géométrie de Schulz, Figure A 2.2 L'axe de rotation  $\phi$  est parallèle à la normale de la surface de l'échantillon. L'axe de rotation  $\chi$  est défini par l'intersection du plan d'incidence et de la surface de l'échantillon (en  $\chi = 0^\circ$ , la position correspond à la configuration classique  $\theta-2\theta$ ). Un  $\phi$ -scan consiste à balayer l'angle  $\phi$  sur un domaine angulaire (classiquement  $0-360^\circ$ ), les angles  $\theta$  et  $\chi$  étant fixés par le plan d'observation. La largeur à mi hauteur  $\phi_{FWHM}$  des pics de diffraction obtenus nous donne une information quantitative sur la désorientation moyenne dans le plan des cristallites.

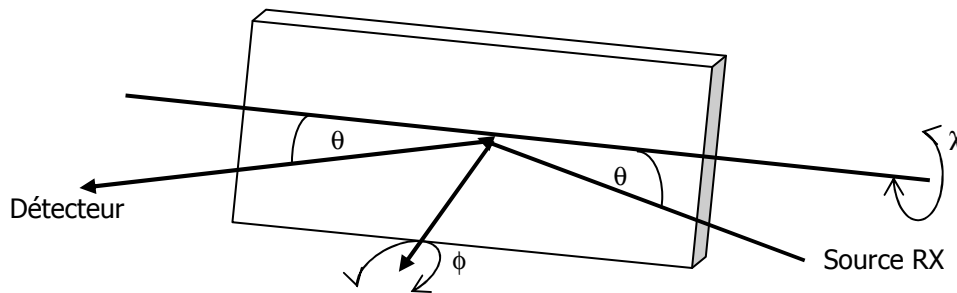


Figure A 2.2 Diffraction X en géométrie de Schulz

### 2. 1. 4 Quantification des grains orientés axe-a/b et axe-c dans les films d'YBCO

Pour le composé YBCO, un  $\phi$ -scan réalisé sur la raie  $(103)$  résulte autant de la diffraction des grains axe-c que des grains axe-a/b puisque les deux types de cristallites diffractent pour le même angle  $\chi = 45^\circ$ . Pour distinguer la contribution des deux orientations et évaluer leur poids respectif, on utilise la diffraction du plan  $(102)$ . Dans ce plan, chaque type de cristallite diffracte pour un angle  $\chi$  différent ( $56,5^\circ$  pour les grains axe-c, et  $33,5^\circ$  pour les grains axe-a/b), Figure A 2.3. Lorsque l'axe c d'YBCO est perpendiculaire au plan du substrat, une rotation d'un angle  $\chi = 56,5^\circ$  doit être appliquée pour positionner le plan  $(102)$  en condition de diffraction ; et lorsque l'axe a (ou b) d'YBCO est perpendiculaire au plan du substrat, une rotation d'un angle  $\chi = 33,5^\circ$  et  $\phi = 90^\circ$  doit être appliquée pour faire diffracter le plan  $(102)$ .

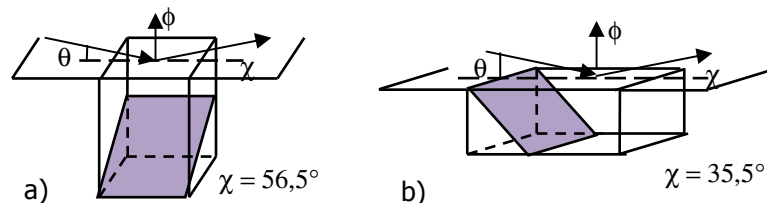


Figure A 2.3 Représentation des plans  $(102)$  pour les deux orientations principales d'YBCO : (a) l'axe c d'YBCO est perpendiculaire au plan du substrat, (b) l'axe a est perpendiculaire au plan du substrat

La mesure d'intensité intégrée des pics permet de déterminer la proportion relative entre les grains axe-c et axe-a/b grâce aux formules suivantes :

$$\%ab = \left( \frac{2 \cdot I_{ab}}{I_c + I_{ab}} \right) * 100 \quad \text{et} \quad \%c = \left( \frac{I_c}{I_c + 2 \cdot I_{ab}} \right) * 100$$

avec  $I_c$  : intensité mesurée sur le  $\phi$ -scan (102) en faisant diffracter les cristallites c :  $\chi = 56,5^\circ$ .

et  $I_{ab}$  : intensité mesurée sur le  $\phi$ -scan (102) en faisant diffracter les cristallites a et b :  $\chi = 33,5^\circ$ .

Le facteur 2 provient de la différence de multiplicité de réflexions pour les 2 angles  $\chi$ .

## 2.2 La diffraction d'électrons rétrodiffusés : EBSD

La diffraction des électrons rétrodiffusés (ou EBSD *Electron Back-Scattered Diffraction*) est une technique d'analyse cristallographique locale relativement récente qui s'est développée dans les années 80. Ce mode d'imagerie utilise la propriété ondulatoire des électrons et leur capacité à diffracter sur un réseau cristallographique. Elle est particulièrement efficace pour caractériser la microstructure des matériaux polycristallins. L'EBSB permet de connaître l'orientation cristalline à l'échelle du microscope électronique à balayage (MEB) : orientation des grains, désorientations entre grains adjacents, ....

Le détecteur EBSD est un écran phosphorescent qui se trouve dans la chambre d'analyse du microscope. L'échantillon est incliné de  $70^\circ$  par rapport au faisceau d'électrons primaires. Lorsque les électrons viennent frapper la surface de l'échantillon, ils pénètrent d'une certaine profondeur (10 - 20 nm) et sont diffractés par les plans cristallographiques selon un angle  $\theta$  dont la valeur est donnée par la loi de Bragg :  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ . La diffraction se fait sur  $360^\circ$  et chaque plan diffractant crée un « cône de diffraction » dont le sommet se situe au point d'impact du faisceau d'électrons primaires, Figure A 2.4.a. Il existe donc autant de cônes de diffraction que de plans diffractant. L'espacement entre ces différents cônes est, par l'intermédiaire de la loi de Bragg, relié à la distance entre les plans cristallins.

L'inclinaison de l'échantillon et la position de l'écran phosphorescent sont telles que ces cônes viennent frapper l'écran. Les électrons font scintiller l'écran phosphorescent et peuvent être détectés par une caméra CCD. Sur l'écran, les portions de cônes tronqués apparaissent sous la forme de lignes. Le cliché de diffraction que l'on obtient est une superposition de bandes sombres alternées avec des bandes de plus forte intensité que l'on appelle *lignes de Kikuchi*. Ces lignes, leurs divers points d'intersection et leurs espacements, peuvent être convertis en angles en connaissant la distance entre l'écran et l'échantillon au niveau du point d'impact du faisceau d'électrons. On peut ainsi déterminer les paramètres de maille. Le dépouillement des résultats est effectué grâce au logiciel OIM 3.6 de la compagnie TSL. Ce logiciel permet de post-traiter les données EBSD afin de générer des cartographies quantitative de l'orientation cristallographique des différents grains et des joints de grains, de générer des figures de pôles locales, ...

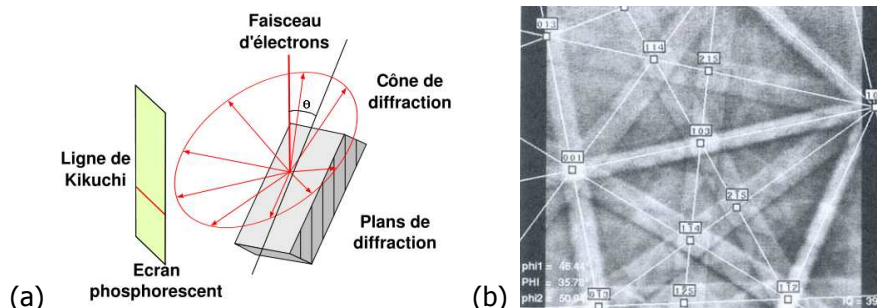


Figure A 2.4 (a) Schéma de principe de l'EBSD : la diffraction des électrons dans le réseau cristallin de l'échantillon génère un cône de diffraction qui vient former des lignes de Kikuchi sur un écran phosphorescent ; et (b) exemple de lignes de Kikuchi indexées

Comme pour une mesure MEB classique, le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon. A chaque incrément du faisceau d'électrons, l'indexation des lignes de Kikuchi permet de connaître l'orientation cristalline de l'échantillon en un point. Après collectes des données, il est possible de générer une cartographie de l'orientation cristallographique de la surface de l'échantillon observée.

## 2. 3 Mesure de la température critique ( $T_c$ )

La température critique peut être mesurée via la susceptibilité magnétique de la couche supraconductrice. L'échantillon à mesurer est placé entre deux bobines : une bobine d'excitation et une de détection. L'ensemble de ce dispositif est inséré dans un cryostat à l'azote liquide, qui permet d'imposer une température à l'échantillon variant entre 77 K et 300 K. Le courant alternatif parcourant la bobine d'excitation ( $I < \text{mA}$ ,  $f \approx 1 \text{ kHz}$ ) crée un faible champ magnétique alternatif. Tant que l'échantillon est dans l'état normal, le champ magnétique le traverse et crée un courant de détection. Lorsque le film passe dans l'état supraconducteur, des courants d'écrantage apparaissent à la surface de l'échantillon et expulsent le champ magnétique ; aucun courant n'est alors créé dans la bobine de détection.

L'évolution de la partie réelle  $\chi'$  de la susceptibilité magnétique ( $\chi = \chi' + i\chi'' = dM/dH$ ) en fonction de la température permet de mettre en évidence la transition supraconductrice. La température critique  $T_c$  est définie au centre de l'intervalle de température entre 10% et 90% de la transition, Figure A 2.5. Une transition complète est détectée lorsque l'échantillon est diamagnétique ( $\chi' = -1$ ), c'est-à-dire lorsqu'une unique boucle de courant écrante la totalité de l'échantillon. Cet état nécessite une bonne connexion électrique des grains dans tout le volume de l'échantillon. Si les grains sont en partie déconnectés (mauvaise stœchiométrie en oxygène, grains désorientés, dislocations, porosités, phases d'impuretés, ...) un écrantage est néanmoins observé, mais l'amplitude du signal est plus faible et la transition supraconductrice plus large.

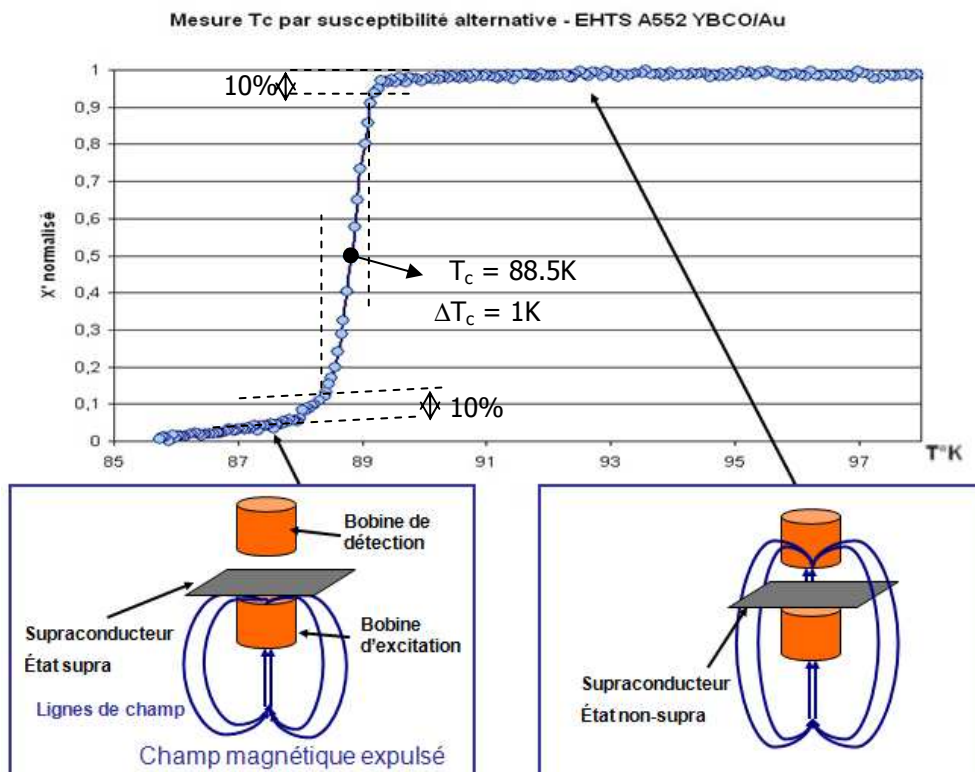
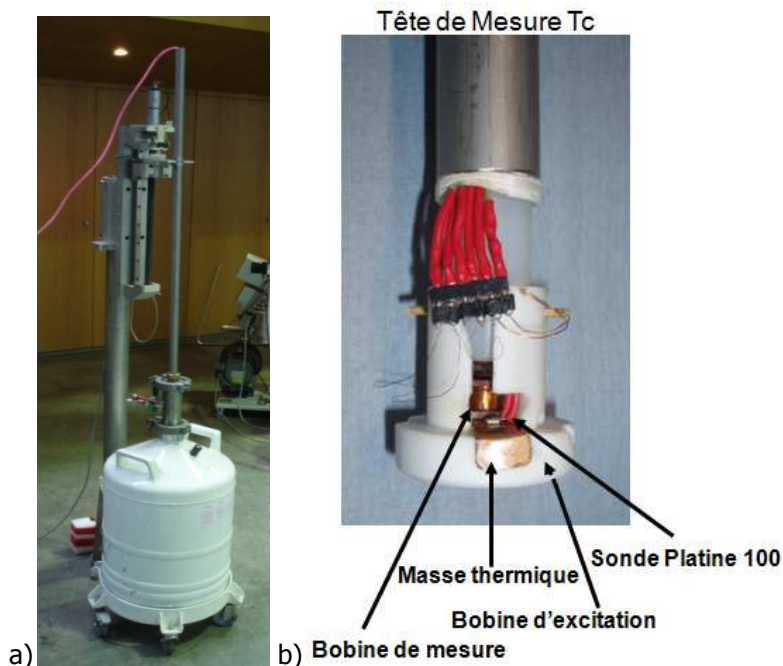


Figure A 2.5 Schéma du fonctionnement de la mesure de T<sub>c</sub> par susceptibilité magnétique : dans l'état normal l'échantillon laisse passer le champ magnétique qui induit un courant dans la bobine de détection, et dans l'état supraconducteur l'échantillon écrante en partie ou totalement le champ magnétique





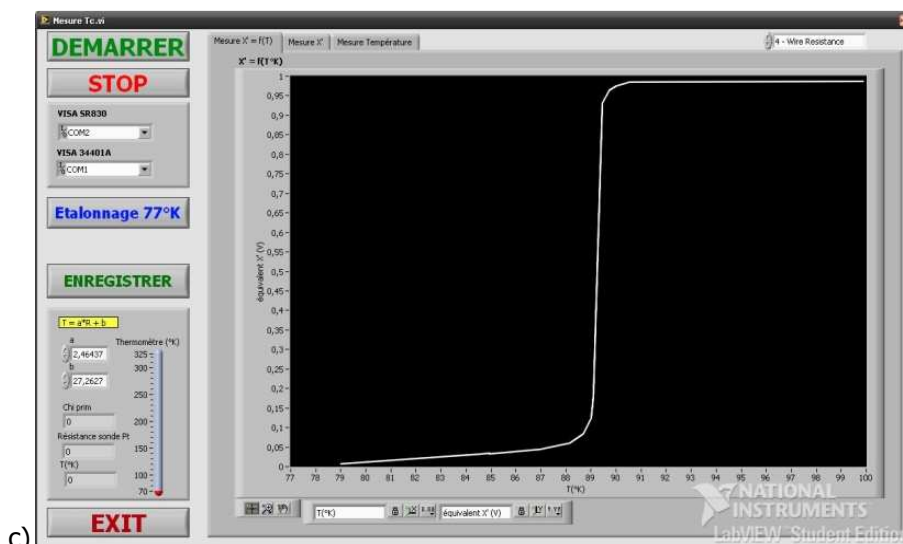


Figure A 2.6 Dispositif de mesure de susceptibilité magnétique : (a) canne de mesure plongée dans un cryostat d'azote, (b) tête de mesure comportant la bobine d'excitation et de détection, c) interface Labview de la mesure.

Cette mesure présente le principal avantage de prendre en compte la totalité de l'échantillon mesuré, contrairement à la mesure de résistivité qui détecte une transition totale dès qu'un simple chemin de percolation est assuré. Le dispositif expérimental est présenté Figure A 2.6.

## 2. 4 Mesure de la densité de courant critique ( $J_c$ ) par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique

La densité de courant critique peut être calculée à partir de la réponse non-linéaire de la troisième harmonique de la susceptibilité magnétique. Cette non-linéarité est causée par la dissipation du courant induit par un champ magnétique alternatif sinusoïdal dans le supraconducteur lors de la transition supraconducteur->normal. Une tension ( $V_{3\text{ème harm}}$ ) apparaît au niveau de la troisième harmonique du signal de la bobine d'excitation lorsque les courants induits sont dissipés dans l'échantillon. Le dispositif expérimental est schématisé Figure A 2.7.

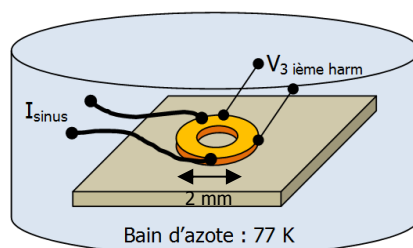


Figure A 2.7 Schéma du dispositif de mesure par la méthode de 3<sup>ème</sup> harmonique

Le champ magnétique  $B_{||}$  obtenu lors de la transition (correspondant à un courant d'induction  $I_{\text{sinus}}$  donné) est relié à la densité de courant critique  $J_c$  par l'équation suivante:

$$J_c = \frac{B_{\parallel}}{\mu_o * \lambda * \tanh \left[ \frac{e}{\lambda} \right]} \xrightarrow{e \ll \lambda} \left( \frac{B_{\parallel}}{\mu_o * e} \right)$$

avec  $B_{\parallel}$  : la composante parallèle du champ magnétique, par rapport à un vecteur normal au film  
 $e$  : l'épaisseur du film supraconducteur

$\mu_o$  : la perméabilité magnétique dans le vide

$\lambda$  : la longueur de pénétration de London pour les matériaux supraconducteurs

Pour des films dont l'épaisseur ( $e$ ) est supérieure à  $\lambda$ , le calcul de  $J_c$  ne peut être obtenu qu'en utilisant l'équation complète et donc en supposant que la longueur de pénétration de London est identique à celle mesurée sur des films d'YBCO de bonne qualité ( $\lambda_c = 150$  nm).

Pour des films dont l'épaisseur est supérieure à  $2*\lambda$  (300 nm dans notre cas), l'équation devient :

$$J_c = \frac{B_{\parallel}}{\mu_o * \lambda}$$

## 2. 5 Microscopie magnéto-optique

La microscopie magnéto-optique (MO) est un outil précieux pour l'étude des propriétés supraconductrices d'un matériau massif ou en couche mince avec une résolution spatiale de l'ordre du micromètre. Cette technique permet de détecter nettement les défauts de la couche supraconductrice et de mettre en évidence l'augmentation locale de la résistivité d'un échantillon pendant une mesure en transport de courant (en champ propre). Cette méthode de caractérisation est intéressante pour des applications industrielles où une validation directe du produit est nécessaire.

La technique d'imagerie magnéto optique s'appuie sur l'effet Faraday : à la traversée d'un milieu optiquement actif (Grenat), le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement tourne sous l'action d'un champ magnétique extérieur ( $\mu_o * H_{ext}$ ). A faible champ, la rotation du plan de polarisation, dite rotation Faraday, suit la loi :  $\theta_f = V * H * d$ , où  $\theta_f$  est la rotation Faraday (Figure A 2.8).

Actuellement, il existe deux types de grenats à effet Faraday utilisés pour l'imagerie MO des supraconducteurs :

- Les grenats à l'euporium, EuS et EuSe utilisés à basse température ( $T < 20K$ ). Ils possèdent des champs d'anisotropies de plusieurs teslas.
- Les grenats YIG (Yttrium Iron Garnet), possèdent une forte rotation Faraday (de l'ordre du degré par micromètre) et sont utilisables de 4 à 300 K. En revanche le champ d'anisotropie n'est que de quelques centaines de milliteslas. Ces grenats ont été utilisés pour notre étude.

L'image obtenue par cette technique provient du contraste induit par la rotation du plan de polarisation entre les zones de champ magnétique (magnétisation hors du plan responsable de la rotation Faraday de la lumière) et les zone sans champ (magnétisation dans le plan).

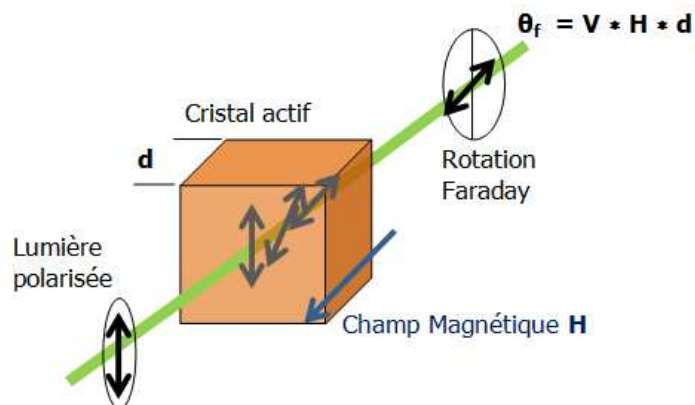


Figure A 2.8 illustration de l'effet Faraday :  $V$  est la constante de Verdet, caractéristique du matériau,  $d$  le trajet optique dans ce matériau, et  $H$  le champ appliqué.

Dans la pratique, les grenats sont utilisés en réflexion, et non en transmission. Comme illustré sur la Figure A 2.9. L'ensemble optique (substrat GGG - grenat - miroir - couche de protection) est posé à la surface de l'échantillon supraconducteur que l'on souhaite observer. Un polariseur et un analyseur décroisés d'un angle  $(90^\circ + \alpha)$ , où  $\alpha \approx 1^\circ$  permettent d'obtenir des images avec un contraste optimal. La rotation Faraday étant indépendante du sens de propagation de la lumière, les effets MO s'ajoutent lors de la double traversée. On récupère ainsi une image sur laquelle les zones sombres correspondent à des champs faibles, et les zones claires à des champs magnétiques plus élevés.

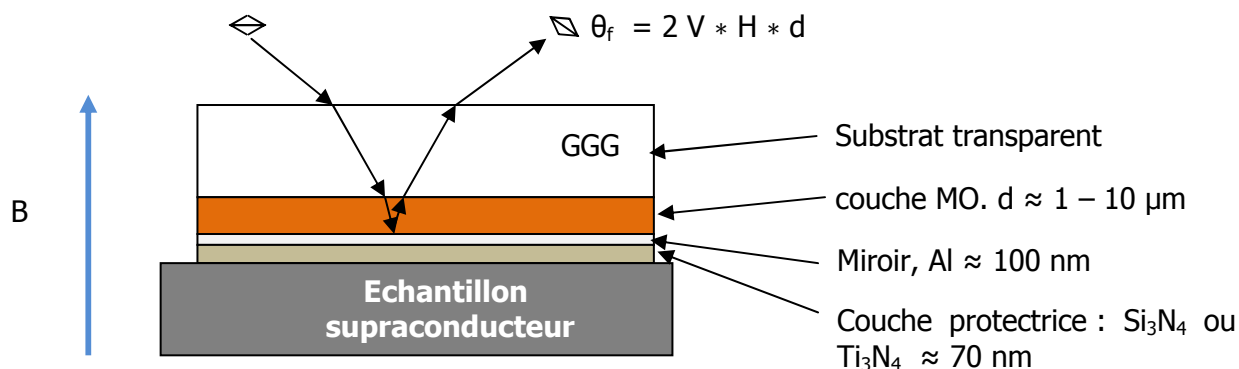


Figure A 2.9 Empilement MO constitué du substrat transparent GGG, du grenat, du miroir et de la couche de protection. En pratique, l'incidence n'est pas oblique mais normale à la surface de l'échantillon

Le montage magnéto-optique que nous avons utilisé est constitué d'un microscope optique commercial, d'un cryostat à hélium inséré dans une bobine de champ résistive et d'une caméra CCD à haute sensibilité, Figure A 2.10. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par l'intermédiaire d'un doigt froid. Le contact thermique de l'échantillon est obtenu via de la graisse Apiezon, Figure A 2.11.

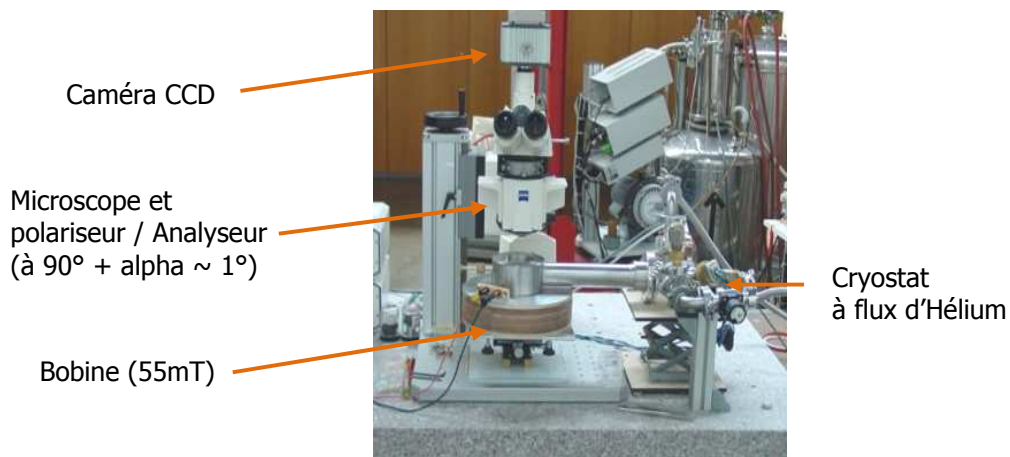


Figure A 2.10 Montage du microscope magnéto-optique réalisé au CRETA – A. Villaume [Vil07]

La surface de l'échantillon doit être extrêmement propre et lisse afin d'obtenir une image détaillée du champ magnétique : un écart de quelques  $\mu\text{m}$  entre le grenat et l'échantillon réduit considérablement la précision de la mesure (effet de flou).

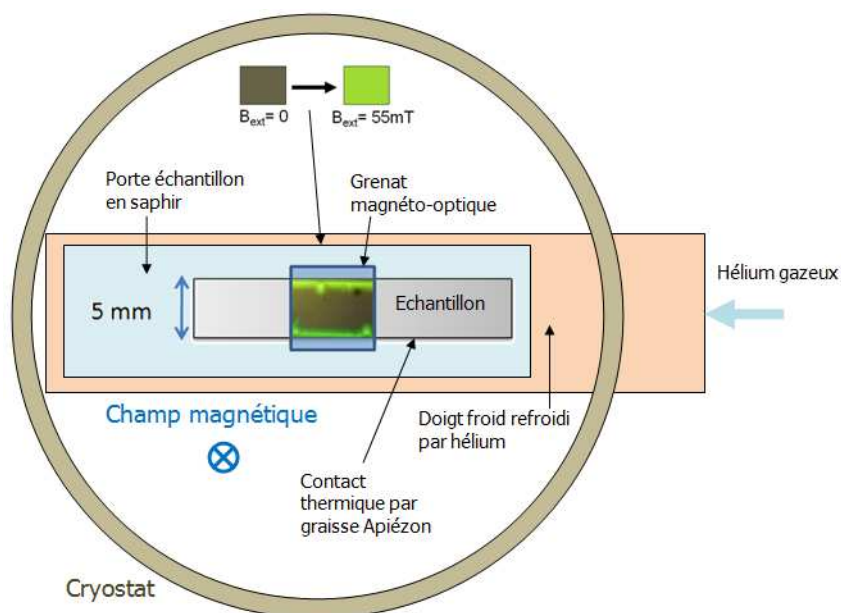


Figure A 2.11 Schéma du cryostat de microscopie magnéto-optique du CRETA

## Annexe 3 Etude Raman de la qualité cristalline de CeO<sub>2</sub> déposé sur LZO

---

## Raman study of the CeO<sub>2</sub> texture as buffer layer on the CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Ni architecture for coated conductors

---

### Thin Solid Films

C. Jiménez<sup>1</sup>, T. Caroff<sup>1</sup>, A. Bartaszyte<sup>1</sup>, S. Margueron<sup>1</sup>, A. Abrutis<sup>2</sup>, O. Chaix-Pluchery<sup>1</sup>, F. Weiss<sup>1</sup>

1 LMGP – UMR 5628 CNRS – Grenoble INP –Minatec. 3, parvis Louis Néel, BP 257 38016 Grenoble France

2 Dept of General and Inorganic Chemistry - Vilnius University - Naugarduko str.24, LT-03225 Vilnius - Lithuania.

#### **Abstract**

CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Ni piled-up structure is a very promising architecture for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) coated conductors. We have grown YBCO/CeO<sub>2</sub>/ LZO/Ni epitaxial structures by metalorganic decomposition (MOD) and metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD) methods. The crystallographic quality of the CeO<sub>2</sub> layer is not well determined by conventional X-Ray Diffraction (XRD) due to the superposition of LZO and CeO<sub>2</sub> reflections. An alternative simple Raman spectroscopy analysis of crystalline quality of the CeO<sub>2</sub> films is proposed. The F<sub>2g</sub> Raman mode of CeO<sub>2</sub> can be quantified either by using two polarization configurations (crossed or parallel) or at two different rotation angles around the normal axis (0° and 45°) to obtain information about the sample texture. The sample texture can be determined via a quality factor (referred as Raman Intensity Ration, RIR) consisting in calculating the ratio of the integrated intensity of the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode at 0° and 45° in parallel polarization. This factor correlates with superconducting performance and can be used as an on-line non destructive method.

## 1. Introduction

The CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Ni piled-up structure is a very promising architecture for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (YBCO) coated conductors. Coated conductors developed by all-chemical routes are based on the excellent quality of lanthanum zirconate, La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (LZO), as buffer layer. Metal organic decomposition (MOD) allows the growth of LZO on Ni-based substrates in reducing atmosphere, which avoids the undesirable oxidation of the substrate. Pyrochlore LZO (Fd3m) lattice parameters match these of YBCO ( $|(ε_{YBCO}-ε_{LZO})/ε_{LZO}| = 1.05\%$ ), and it provides a good barrier against O<sub>2</sub> diffusion [1,2]. This material filling all the characteristics for buffer layers (structural and chemical compatibility between substrate and active layer) has been already probed as a simple low cost architecture YBCO<sub>MOCVD</sub>/LZO<sub>MOD</sub>/NiW<sub>RABiTS</sub> [3]. Nevertheless, we tried to improve the YBCO performance by adding a CeO<sub>2</sub> layer grown by MOCVD. The architecture YBCO (800 nm MOCVD) / CeO<sub>2</sub> (120 nm MOCVD) / LZO (80 nm MOD) / NiW exhibited a higher J<sub>c</sub> value (1.2 MA/cm<sup>2</sup>) than the one-layer buffered structure YBCO/LZO/Ni (J<sub>c</sub>= 0.8 MA/cm<sup>2</sup>).

The improvement of the YBCO properties by the addition of a CeO<sub>2</sub> layer has been also found by other authors [4] concerning the CeO<sub>2</sub> and YBCO deposited by physical methods on LZO buffered tapes and also by Paranthaman et al [5] with the more complex architecture YBCO (0.8 μm MOD-TFA) / CeO<sub>2</sub> (60 nm MOD) / LZO (200 nm MOD) / Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 nm PVD) / Ni , but with very good transport properties (J<sub>c</sub> = 2.5 MA/cm<sup>2</sup> and I<sub>c</sub>/w= 200 A/cm).

The main factor determining texture as well as physical properties of YBCO layer is the epitaxial and crystalline quality of CeO<sub>2</sub> layer. However, the quality of CeO<sub>2</sub> films in the CeO<sub>2</sub>/LZO/Ni architecture cannot be evaluated by conventional X-ray Diffraction method due to very similar lattice parameters of CeO<sub>2</sub> and LZO films. CeO<sub>2</sub> presents a fluorite structure with a lattice parameter of 5.41134 Å, while LZO crystallizes either in pyrochlore with a lattice parameter of 10.808 Å or in a disorder fluorite structure with a half value of the lattice parameter (5.407 Å).

In this paper we propose a simple and non-destructive Raman study of the texture quality of CeO<sub>2</sub> films based on the variation with polarization of the intensity of the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode in polarized spectra. The ability of Raman spectroscopy to analyse the in-plane texture of YBCO thin films has been reported since a long time [6-9]. We show that the texture quality of CeO<sub>2</sub> layer can be determined by the intensity variation of the first order F<sub>2g</sub> mode with polarization

## 2. Experimental

Ni-5%at.W RABiTS tapes presenting a cubic texture were provided by Evico GmbH (Dresden) and described previously [10] The full width half maximum (FWHM) values of the ϕ-scan (111) reflection (in plane texture) is 6° ± 0.5°, and the FWHM values of the rocking curve (ω, out-of-plane)

of the (002) reflection in the longitudinal (RD) and transverse (TD) direction with respect to the rolling direction are  $5.5^\circ \pm 0.3^\circ$  and  $9^\circ \pm 0.3^\circ$  respectively. RABiTs tapes also present a small roughness (mean square roughness, rms < 5 nm). The grain size of the substrate is around 50  $\mu\text{m}$  and its thickness is 150  $\mu\text{m}$ . (001) oriented LaAlO<sub>3</sub> (LAO) pseudocubic single crystals provided by Crystec were also used as substrates.

Lanthanum zirconate (LZO) was grown on nickel or LAO substrates by MOD according to a procedure previously described [11]. Lanthanum (III) 2, 4-pentadionate and zirconium (IV) 2, 4-pentadionate were dissolved in propionic acid (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) to form lanthanum and zirconium propionates. Propionic acid was added to get a total concentration of cations of 0.6 mol/L. Before deposition, substrates were ultrasonically cleaned in ethanol and acetone during 10 min. LZO films were deposited by dip coating at room temperature in a glove-box. Substrates were immersed for 30 s in the solution and withdrawn at the rate of 6 cm/min. The samples were dried at 80°C under infrared lamps for 60 s inside the glove box. The films were then annealed at 960°C under Ar + 5% H<sub>2</sub> gas flow for 30 min.

CeO<sub>2</sub> and YBCO layers were deposited by pulsed injection MOCVD on the LZO buffered Ni tape or LAO single crystal. A single liquid source based on flash evaporation using pulsed injection CVD was used to evaporate the solution. A detailed description of the deposition conditions has been presented in [3]. The injector sequentially delivered precise micro-doses of metalorganic precursors dissolved in organic solvent: Ce(tmhd)<sub>4</sub> in monoglyme, or a mixture of Y(tmhd)<sub>3</sub>, Ba(tmhd)<sub>2</sub>, Cu(tmhd)<sub>2</sub> (tmhd = 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) in monoglyme with the appropriate molar ratio. The flash evaporation of the solution was performed at 280°C and film deposition took place at 750°C for CeO<sub>2</sub> and at 800°C for YBCO under a controlled atmosphere (60% Ar + 40% O<sub>2</sub>) at 5 Torr of total pressure. CeO<sub>2</sub> layers were deposited with thickness ranging between 30 and 200 nm; YBCO thickness was 600 nm in all cases. The transport properties of the Ni/LZO/CeO<sub>2</sub>/YBCO layers were evaluated by the determination of J<sub>c</sub> and T<sub>c</sub> values by susceptibility measurements. Then the YBCO layer was chemically removed by dissolution in an aqueous orthophosphoric acid solution (1/10 v/v) before CeO<sub>2</sub> layer characterization.

Film texture and epitaxial relations among the different layers were determined by X-Ray Diffraction (XRD) in Shultz geometry using a D5000 Siemens four-circle diffractometer with monochromatic Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda=0.15418$  nm).

Raman spectra were collected using a Jobin Yvon/Horiba LabRam spectrometer equipped with a liquid nitrogen cooled charge coupled device detector. Experiments were conducted in the micro-Raman mode in a backscattering geometry with a notch filter technology. Experiments were conducted at room temperature in air-conditioned room and calibrated using 520.7 cm<sup>-1</sup> silicon Raman peak.



Visible Raman scattering experiments were done with the TE<sub>00</sub> 514.5 nm line of an Ar<sup>+</sup> ion laser was focused using a x50 long working distance (LWD) Olympus objective (numerical aperture = 0.5). The laser power was kept at ~ 5 mW at the sample surface on a spot size close to 2 μm. The output light was dispersed on a 1800tr/mm spectrometer with notch filter cutting at ~100 cm<sup>-1</sup>. In the following, backscattering VV and VH polarized Raman spectra will refer to polarization of the analyzer parallel (V) and in crossed (H) with respect to the incident polarization (V) with the direction of the incident and scattered laser beams normal to the substrate plane.

UV Raman scattering experiments were done at 266 nm wavelength produced from the fourth harmonic of a Nd:YAG laser. Acquisitions were done through a x40 UV OFR objective and with an UV extended spectrometer with 2400 tr/mm grating. The notch filter cuts at ~350 cm<sup>-1</sup> and no analyzer was used.

### 3. Results

LZO layers (~ 80 nm thick) were obtained by MOD on LAO single crystal and on Ni substrates. As already reported in [3], XRD analyses confirm the biaxial texture of the sample. For LZO layers deposited on LAO, the in-plane texture quantified from  $\phi$ -scans performed on the (222) reflection is FWHM= 1° and the out-of-plane texture quantified from rocking curves measured on the (002) reflection is FWHM= 0.7°. On Ni-based substrates, LZO out-of-plane orientation was given by FWHM<sub>RD</sub>=8° ± 0.3° in the rolling direction, FWHM<sub>TD</sub>=5.3° ± 0.2° in the transverse direction and in-plane texture was such that FWHM=7° ± 0.3. These results confirm that LZO grains have a c-axis orientation and that the LZO film nucleates with a biaxial texture over the substrate with its unit cell axis rotated by 45° with respect to the substrate in both cases (Figure 1).

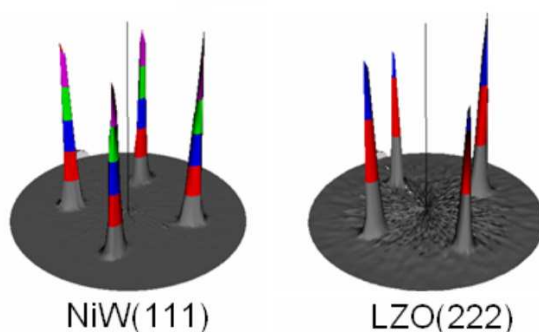


Figure 1 Ni and LZO pole figures obtained by XRD on a LZO/Ni sample

CeO<sub>2</sub> grows epitaxially on LZO, with a cube-on-cube configuration. By XRD, the crystalline quality of the CeO<sub>2</sub> layer can be only quantified by the comparison of the intensity (counts/sec) of the

(400) X-ray reflection for the same sample before and after CeO<sub>2</sub> deposition. If the CeO<sub>2</sub> layer is not completely textured or polycrystalline, an additional (222) reflection will be detected at theoretical position of  $2\theta = 28.6^\circ$  when using  $\lambda_{Cu}$ . In the case of partial crystallisation or amorphous state of the CeO<sub>2</sub> layer, no increase of the intensity of the (400) reflection will be measured after deposition.

In any case, the systematic measurements of the intensity before and after CeO<sub>2</sub> deposition are not compatible with sequential experiments and increase the delay in production of samples. As a consequence, an alternative method is needed to evaluate the texture quality of the CeO<sub>2</sub> layer. We will expose now the main principles involved in the Raman characterization of these buffer layers.

### 3.1 Raman selection rules for LZO and CeO<sub>2</sub> and texture evaluation

Raman spectra of LZO crystallized in the pyrochlore structure (space group Fd-3m or O<sub>h</sub><sup>7</sup>) have been reported by Vandenberg [12] as well as their mode assignment.

CeO<sub>2</sub> presents a fluorite structure lattice (space group Fm-3m or O<sub>h</sub><sup>5</sup>). Its first-order Raman spectrum is very simple and consists of a triply degenerated F<sub>2g</sub> mode at 465 cm<sup>-1</sup>, assigned to the symmetrical Ce-O stretching mode. The second order Raman spectrum is more complex and has been reported by Weber [13].

The observation of Raman modes strongly depends on polarization selection rules. Considering the polarization directions of the incident and scattered beams,  $e_i$  and  $e_s$ , respectively, the intensity of Raman peak F<sub>2g</sub> is given by [9]:

$$I \propto \sum_{\gamma=x,y,z} |e_i \cdot R(F_{2g}, \gamma) \cdot e_s|^2 \quad (1.1)$$

where  $R(F_{2g}, \gamma)$  are the Raman polarizability tensor defined in the cubic crystallographic coordinate system (X=[100], Y=[010], Z=[001]) as:

$$F_{2g}(x) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix} \quad F_{2g}(y) = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad F_{2g}(z) = \begin{pmatrix} \cdot & d & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

From the above relations, the intensity of the F<sub>2g</sub> mode in both LZO and CeO<sub>2</sub> crystals will be zero in the VV polarization with VV along xx (or yy or zz) whereas it will give a Raman signal in the VH polarization with VH = xy (or yz or xz). However, this technique has the disadvantage to depend on the efficiency of the spectrometer in VH and VV configuration.

Another way of varying the Raman intensity consists in rotating the crystal in a polarization configuration. Considering the crystal oriented in (X,Y,Z) with Z along the incident beam and (X,Y) in the plane of incidence and defining  $\alpha$  as the angle between the incident polarization V and the X crystallographic axis of CeO<sub>2</sub>, the backscattering Raman active mode F<sub>2g</sub>(z) present a intensity variation given by:

$$IF_{2g_{VW}}(\theta) \propto |d \sin(2\theta)|^2 \quad (1.3)$$

$$IF_{2g_{VH}}(\theta) \propto |d \cos(2\theta)|^2 \quad (1.4)$$

As a consequence, in a fully biaxially oriented film, a rotation of the sample around an axis normal to the substrate plane will modulate the intensity from 0 to  $I_{\max}$  whereas a sample exhibiting a fibre texture or a polycrystalline sample will show no modulation at all.

### 3.2 Raman spectra of LZO and $\text{CeO}_2$

The Raman spectra of 80nm thick MOD LZO films on Ni and on LAO did not show any detectable peak whatever the incident laser light, whereas a strong peak associated to  $\text{CeO}_2$  peak is detectable even for very thin films (30 nm thick). We deduce that LZO presents a weak Raman scattering efficiency that is hardly detectable in our thin films. As a consequence, Raman spectroscopy cannot be used to evaluate LZO texture quality. As a consequence, the Raman spectrum of the  $\text{CeO}_2/\text{LZO}$  structure did not differ from the  $\text{CeO}_2$  film spectrum.

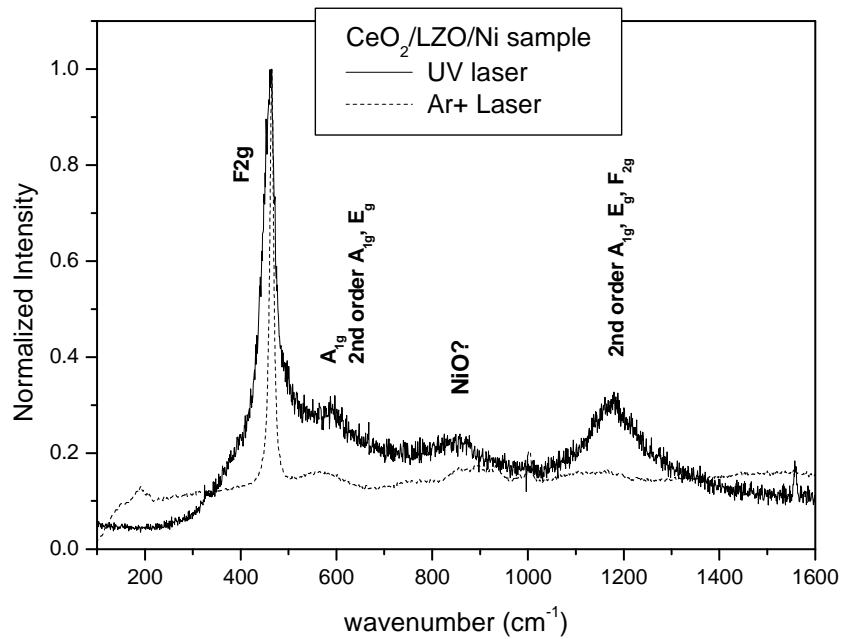


Figure 2 Raman spectra of a  $\text{CeO}_2$  layer on LZO/Ni obtained with a UV laser (continuous line) or an  $\text{Ar}^+$  laser (dashed line). Labelled modes are related to  $\text{CeO}_2$ .

Another confirmation was given by UV Raman scattering in the  $\text{CeO}_2/\text{LZO}/\text{Ni}$  heterostructure. The excitation at 266 nm (above the optical gap of  $\text{CeO}_2$  at 3.2 eV) results in a strong absorption of

light at the  $\text{CeO}_2$  surface. The comparison of visible and UV Raman spectra gives similar feature confirming the Raman intensity result mainly from the  $\text{CeO}_2$  layer.

Some differences are however observed: the  $\text{CeO}_2$  film Raman spectrum obtained with  $\text{Ar}^+$  laser light involved a single Raman line at  $465\text{ cm}^{-1}$  related to the  $\text{CeO}_2$   $F_{2g}$  mode (Figure 2). When using UV excitation, higher frequency bands near  $600$  and  $1180\text{ cm}^{-1}$  are additionally collected. This feature is assigned to second-order spectra of  $\text{CeO}_2$  exalted in the UV in addition to the  $F_{2g}$  line as seen in Figure 2. In the following, we will focus on  $F_{2g}$  mode measured with  $\text{Ar}^+$  laser excitation.

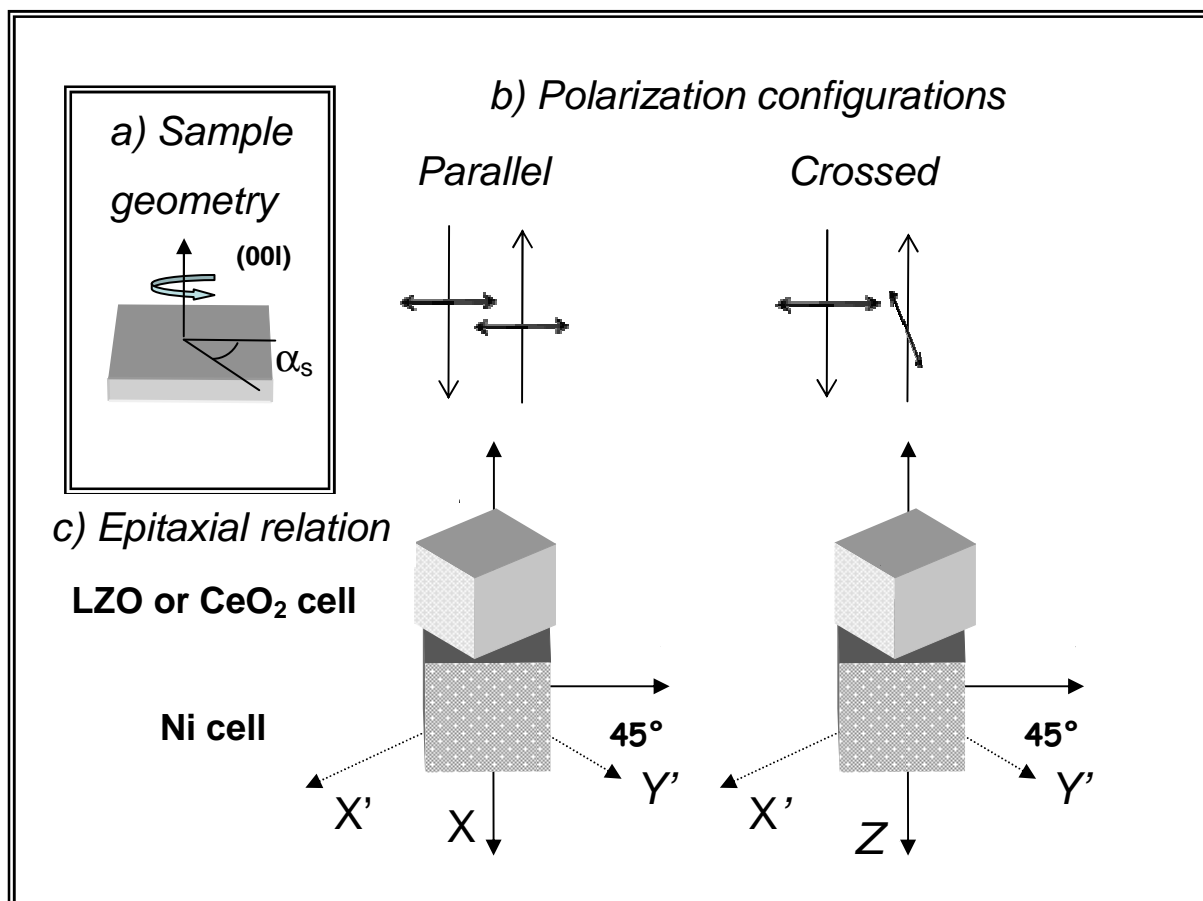


Figure 3 Schematic representation of the experimental setup. a) Description of the  $\alpha_s$  angle used for intensity modulation, which defines the rotation of the sample around its normal. b) Polarization configurations in the sample reference (X,Y). c) Representation of the crystalline cell of LZO or  $\text{CeO}_2$  rotated by  $45^\circ$  with respect to the Ni cell.

The  $\text{CeO}_2/\text{LZO}$  structure (Figure 3) grows biaxially textured on a nickel cubic substrate and on (001) LAO, but rotated by  $45^\circ$ . We will define a new reference system (X,Y,Z) made of the geometrical axis of the sample with  $Z=z$  normal to the surface and (X,Y) in coincidence with the [100] and [010] directions of the LAO or Ni substrate. On the other hand, the reference system (X', Y') for the definition of the Raman tensor taking into account the  $\text{CeO}_2$  crystal axis used in (1.2) is rotated by

$45^\circ$  on the (X, Y) reference system. We will define the rotation angle  $\alpha_s$  around the normal Z in the (X,Y,Z) system to be  $0^\circ$  (Figure 2a) in the [100] direction of the LAO substrate or the Ni tape. The rotation angle  $\alpha_s$  and the  $\theta$  angle defined in equations (1.3) and (1.4) are related as follows:  $\alpha_s = \theta + 45^\circ$ . This means the  $F_{2g}$  mode is Raman active in the parallel configuration (VV) at  $0^\circ$  rotation angle.

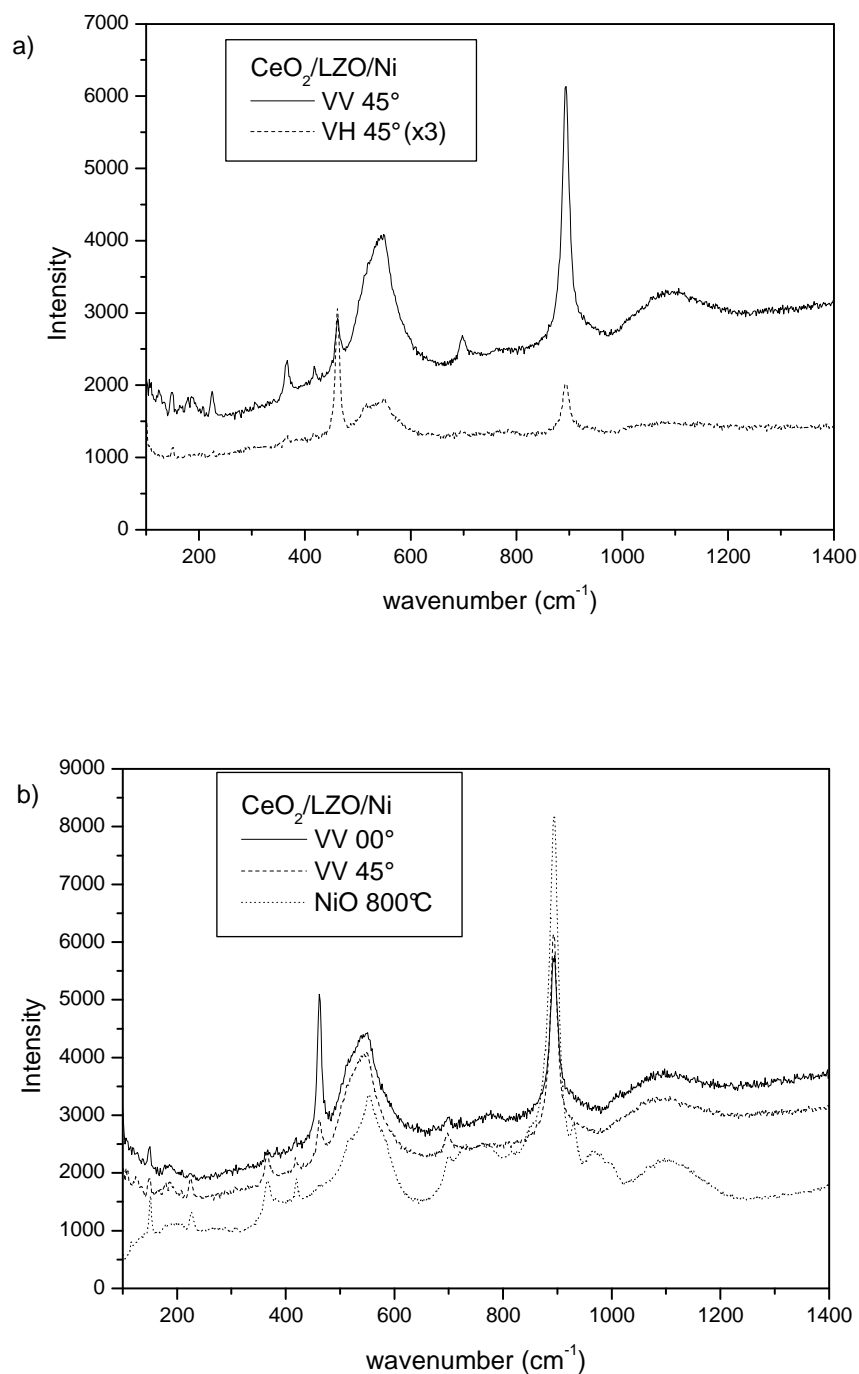


Figure 4 Raman spectra of a 30 nm thick  $\text{CeO}_2$  layer on LZO/Ni. a) In the  $\text{CeO}_2$  crystal axis

reference system ( $\alpha_s = 45^\circ$ ) using VV polarisation configuration (solid line) and using VH polarization configuration with a correction factor (dashed line). b) In VV polarisation configuration at  $\alpha_s = 0^\circ$ , i.e. the substrate reference system (solid line) and at  $\alpha_s = 45^\circ$ , i.e. in the CeO<sub>2</sub> crystal axis reference system (dashed line). The Raman spectrum of a thermal NiO film obtained by direct oxidation of Ni tapes at 800°C is also presented (dotted line).

The equivalence between both experimental configurations can be observed for a CeO<sub>2</sub>-MOCVD (30nm)/LZO-MOD (80 nm)/ Ni structure as shown in Figure 4. First, we have worked at  $\alpha_s = 45^\circ$ , i.e. in the CeO<sub>2</sub> crystal axis reference system, to obtain the standard variation of the F<sub>2g</sub> mode with polarization (Figure 4a). In VH polarisation, the spectrum was obtained for three times longer measuring time than in VV in order to correct the spectrometer efficiency. The highest CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode intensity is obtained in the VH  $\alpha_s = 45^\circ$  Raman spectrum (equivalent to VV  $\alpha_s = 0^\circ$ ) and decreases in the VV  $\alpha_s = 45^\circ$  spectrum. Then (Figure 4b), we have measured the Raman intensity in VV polarisation configuration for two rotation angles: at  $\alpha_s = 0^\circ$  and at  $\alpha_s = 45^\circ$ . The highest CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode intensity is obtained in the VV  $\alpha_s = 0^\circ$  Raman spectrum. From these spectra, it is evident that measuring in VV polarisation at  $0^\circ$  and at  $45^\circ$  contains the same texture information than changing polarisation configuration, but it is a faster and more direct method.

Some additional Raman modes are also observed in this spectrum. As suggested by the reference spectrum of nickel oxide obtained by thermal oxidation of a nickel substrate in air at 800°C for 5 min, they have been identified as NiO modes due to the nickel oxidation through the LZO layer during the MOCVD process.

### 3.3 Angular dependence of CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> Raman intensity

The dependence of the intensity of the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode in a CeO<sub>2</sub>/LZO/LAO sample has been studied by varying  $\alpha_s$  in VV polarization configuration. For this experiment, we have used a CeO<sub>2</sub> layer deposited on LZO-buffered LAO instead of Ni substrate to avoid the NiO signal in the spectrum. Both spectra shown in Figure 5 for  $\alpha_s = 0^\circ$  and  $\alpha_s = 45^\circ$  correspond to the highest intensity variation. The peak observed at 462 cm<sup>-1</sup> is related to the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode whereas the 500 cm<sup>-1</sup> corresponds to the E<sub>g</sub> mode of LAO [14]. Both modes are Raman active in VH configuration, but they appear out of phase due to the 45° rotation between the LAO and CeO<sub>2</sub> lattices.

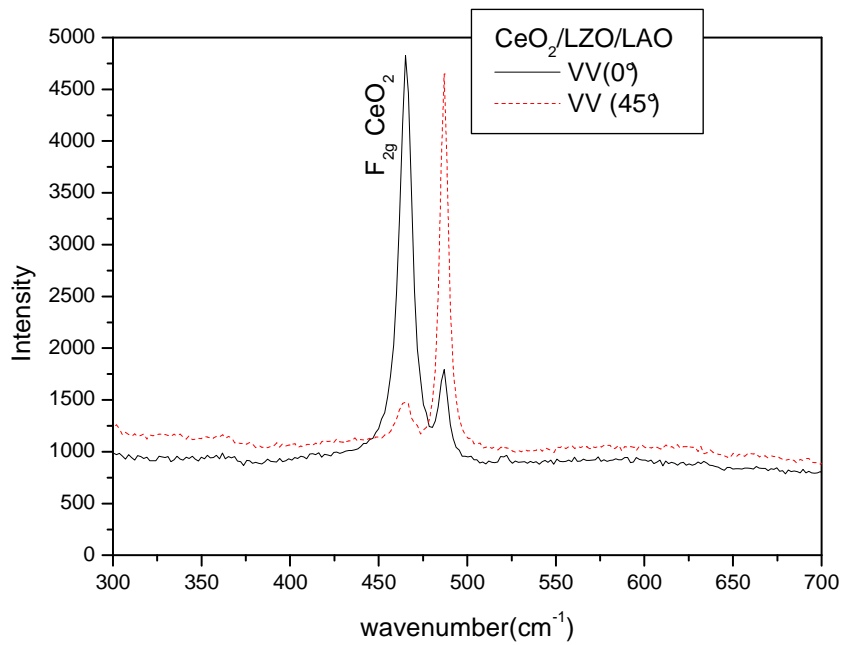


Figure 5 Raman spectra of a  $\text{CeO}_2$  layer on LZO/LAO. The peak near  $500 \text{ cm}^{-1}$  is related to LAO  $E_g$  mode.

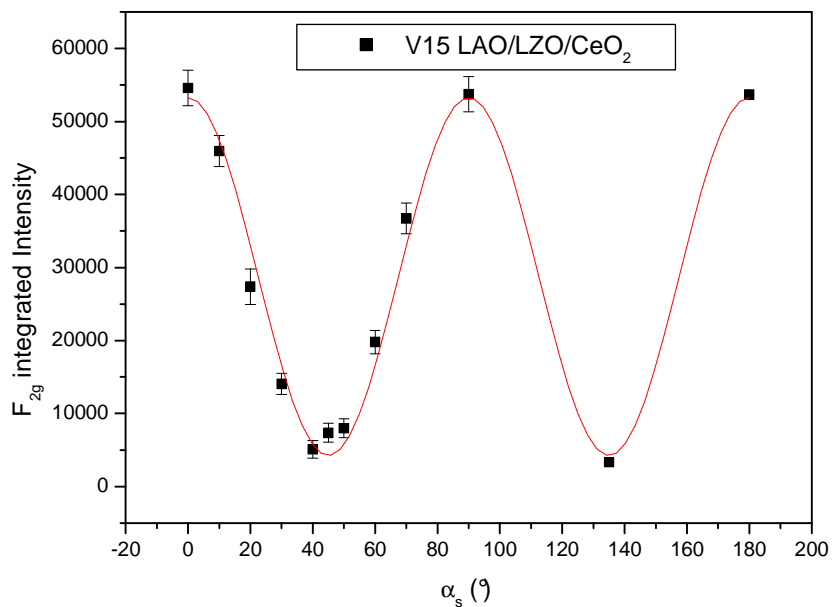


Figure 6. Intensity modulation of the  $F_{2g}$  Raman mode of  $\text{CeO}_2$  ( $465 \text{ cm}^{-1}$ ) in a  $\text{CeO}_2/\text{LZO}/\text{LAO}$  structure measured in VV polarization configuration.

The modulation of the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode intensity with the rotation angle,  $\alpha_s$ , has been determined by measuring four points at each angle to estimate the dispersion. Peaks were fitted and the integrated intensities thus obtained are reported in Figure 6. The intensity variation with  $\alpha_s$  follows a sinusoidal law with  $\theta$  as predicted by equation (1.3)

### 3.4 Raman Intensity Ratio and YBCO performances

To determine the correlation of the CeO<sub>2</sub> layer texture with the intensity ratio of the F<sub>2g</sub> Raman mode at 0° and 45°, we have defined a Raman Intensity Ratio (RIR) given by the integrated intensity ratio of CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> Raman mode at 0° and 45° in VV polarization ( $RIR = I_{VV}(0^\circ) / I_{VV}(45^\circ)$ ). We have studied the correlation of YBCO performance ( $J_c$  values) for several YBCO/CeO<sub>2</sub>/LZO samples on Ni and on LAO with RIR. The quality of the YBCO layer was not identical in all the samples, so the  $J_c$  values are strongly dependent on the experiment. Results are summarized in Table I as well as FWHM values obtained from XRD characterizations. A correlation diagram between the RIR and  $J_c$  values is presented in Figure 7 for each sample. It is to be noticed that the number included in the sample label denotes the YBCO deposition experiment; so V19Ni and V19LAO are related to the same YBCO deposition but on two different substrates: the poor  $J_c$  value obtained with the LAO sample, correlated to an absence of texture in YBCO film, can be only explained by a poorly textured CeO<sub>2</sub> layer. This is characterized by a RIR value smaller than 1. On the other hand, the highest  $J_c$  values were obtained for samples with RIR values higher than 2.5.

*Table I.* Raman Intensity Ratio values for the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode ( $RIR = I(0^\circ)/I(45^\circ)$ ), YBCO texture parameters obtained from XRD measurements and  $J_c$  values obtained by susceptibility measurements. The sample name is relative to the substrate used and the experiment number for YBCO deposition.

Sample	RIR	YBCO texture: in plane and out of plane FWHM (°)			$J_c$ (MA.cm <sup>-2</sup> )	CeO <sub>2</sub> thickness (nm)
		(103) <sub>φ</sub>	(005) <sub>ω<sub>RD</sub></sub>	(005) <sub>ω<sub>TD</sub></sub>		
V13LAO	33	1.5°	0.67°		2.5	30
V13Ni	3.3	8.7°	5°	7.1°	0.1	30
V15LAO	9.6	1.6°	0.55°		0.5	150
V15Ni	1.33	-	-	-	0.07	150
V17LAO	1.6	-	-	-	0	200
V17Ni	2.6	8.2°	5.2°	6.7°	0.5	200
V19LAO	0.88	Non-textured	1°		0	60
V19Ni	3.8	7.9°	5.5°	7.5°	0.25	60
V21Ni	5.85	7.7°	5.2°	7.4°	1.2	120
V23Ni	2.6	7.9°	5.3°	7.8°	0.2	60



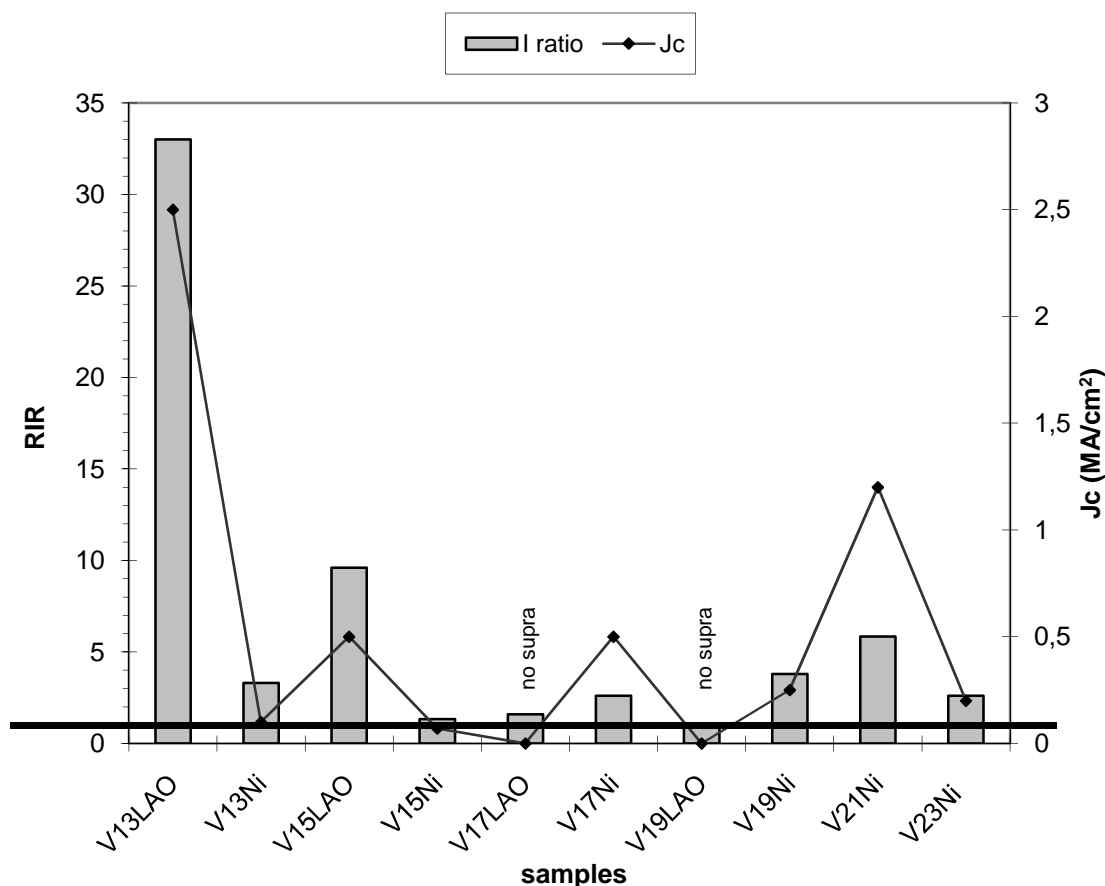


Figure 7. Correlation diagram between RIR ( $= I(0^\circ) / I(45^\circ)$ ) and  $J_c$  values measured in samples consisting in YBCO/ $\text{CeO}_2$ /LZO structure. The sample name is relative to the substrate used and the experiment number for YBCO deposition.

#### 4. Discussion

Raman studies performed on  $\text{CeO}_2$  layers have indicated that information about the film texture can be easily obtained from the  $F_{2g}$  Raman mode. This mode does not overlap with other Raman modes coming from the different materials used in the coated conductor architecture and its intensity is very high, even for very thin films (30 nm thick  $\text{CeO}_2$ , Figure 4). It has also been shown that the biaxial texture of this layer gives an intensity modulation of the  $F_{2g}$  Raman mode when rotating the sample around an axis normal to the substrate plane; this modulation is not thickness dependent.

Raman spectra obtained in VV polarization configuration at  $0^\circ$  and at  $45^\circ$  rotation angles allow detecting a modulation in the  $\text{CeO}_2$   $F_{2g}$  mode intensity due to the film texture. The calculation of the intensity ratio from these two spectra allowed defining a quality factor RIR. RIR values higher than 1 attests the biaxial texture of the  $\text{CeO}_2$  layer. Otherwise, the buffer layer is poorly or not textured and will not transmit the texture template to the YBCO layer. The  $\text{CeO}_2$  crystalline quality depends on the

crystalline quality of the LZO surface. Indeed, despite a well-textured structure revealed by the (00 $l$ ) reflections in their XRD pattern, some LZO layers did not offer a sufficiently high crystalline quality of their surface to obtain a well crystalline contrast in EBSD or by RHEED analyses. Unfortunately, last techniques cannot be routinely used in coated conductor fabrication to qualify the substrates. When using LZO layers as template in next steps, i.e. CeO<sub>2</sub> deposition and YBCO deposition, XRD diagrams are no more accurate enough to evaluate the crystalline quality of the CeO<sub>2</sub> layer while the RIR estimation can give this information before YBCO deposition. Thus, this quality factor can be very useful to qualify substrates for YBCO deposition during the fabrication process.

The collection of the Raman data was performed with using a large working distance x50 objective, which allows the analysis into a small spot (~2  $\mu$ m) at a relatively long distance from the sample (~2 cm). On the other hand, this analysis is non destructive, rapid and extremely local. It can be performed without sample preparation, at atmospheric pressure, directly or through a quartz window on any substrate shape. All these features indicate that Raman characterization of CeO<sub>2</sub> layer can be used to control the sample quality for an on-line process or to perform selective tests on sample uniformity.

## 5. Conclusions

Raman spectroscopy has been used to characterize CeO<sub>2</sub>/LZO structures with different CeO<sub>2</sub> thicknesses. We have shown that the F<sub>2g</sub> Raman mode of CeO<sub>2</sub> can be quantified from spectra collected either in two polarization configurations (VV and VH) or at two rotation angles around an axis perpendicular to the substrate plane (0° and 45°) in VV polarization configuration to obtain information about the sample texture. This kind of information cannot be obtained from XRD measurements due to the overlap of the LZO and CeO<sub>2</sub> lattices. We have defined a quality factor (RIR) consisting in the calculation of the intensity ratio of the CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mode at 0° and 45° in VV polarization. The RIR value quantifies the intensity modulation between both configurations. We have correlated this factor to superconducting performances (J<sub>c</sub>). RIR should be higher than 1 to ensure a crystalline quality of the CeO<sub>2</sub> layer sufficiently high to template the YBCO layer. This determination is fast, non destructive and compatible with an on-line characterization during the fabrication of coated conductors.

## Acknowledgement

This work has been financially supported by the French Research National Agency (ANR) through the MADISUP Project and by Région Rhône-Alpes SESUC project. We acknowledge Dr Ph.

Odier (Institut Louis Néel – CRETA) for fruitful discussions and Dr. M. Decroux (Geneve University) for the collaboration in the  $J_c$  measurements.

## References

- [1] W. Seo, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegwart, J.P. Locquet. *Appl Phys Lett* 83, NO 25, 5211-5213
- [2] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, B. Holzapfel, *Acta Mater*, 55(2) (2006), 517-529.
- [3] T. Caroff, S. Morlens, A Abrutis, M Decroux, P Chaudouët, L Porcar, Z Saltyte, C Jiménez, P.Odier and F Weiss. *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 075007
- [4] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz, B. Holzapfel. *Thin Solid Films* 516 (2008) 2099-2108
- [5] M.P. Paranthaman, S. Sathyamurthy, M.SZ. Bhuiyan, P.M. Martin, T. Aytug, K. Kim, M. Fayek, K.J. Leonard, J. Li, A. Goyal, T. Kodenkandath, W. Li, W. Zhang, M.W. Rupich, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* Vol 17 No 2 (2007) 3332-3335.
- [6] J.C. González, N. Mestres, T. Puig, J. Gázquez, F. Sandiumenge, X. Obradors, A. Usoskin, Ch. Jooss; H.C. Freyhardt, R. Feenstra. *Physical Review B*, 70, 094525(2004)
- [7] U. Weimer, R. Feile, P. Leiderer, U. Poppe, J. Schubert, J. Fröhlingdorf, B. Stritzker, W. Zander. *Physica C* 168 (1990) 359-362
- [8] N. Diekmann, R. Kürsten, M. Löhndorf, A. Bock. *Physica C* 245 (1995) 212-218
- [9] C. Thomsen, R. Wegerer, H.-U. Habermeier, M. Cardona. *Solid State Comm.* Vol 83, No. 3 (1992), 199-203
- [10] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. De Boer, B. Holzapfel, L. Shultz, U. Miller *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 152-159
- [11] Z.M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P.X. Zhang, A. Girard *Materials Science and Engineering B* 130 (2006) 126-131
- [12] N.T. Vandenborre, E. Husson, H. Brusset. *Spectrochimica Acta*, Vol 37A, (1981)113-118
- [13] W.H. Weber, K.C. Hass, J.R. McBride. *Physical Review B* Vol 48, N 1, (1993), 178-185
- [14] J.F. Scott. *Physical Review* Vol 183, NO 3 (1969) 823-825



## Annexe 4      Données cristallographiques

BaCeO<sub>3</sub>

Barium Cerium Oxide

**Lattice** : Orthorhombic

**Mol. weight** = 325.45

**S.G.** : (0)

**Volume [CD]** = 340.19

**a** = 8.77900

**b** = 6.21400

**c** = 6.23600

**a/b** = 1.41278

**c/b** = 1.00354

Additional Patterns: To replace 00-001-0803. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.  
Data collection flag: Ambient.

Mastromonaco et al., Ann. Chim. (Rome), volume 59, page 465 (1969)

**Radiation** : CuK $\alpha$

**Filter** : Beta

**Lambda** : 1.54180

**d-sp** : Debye-Scherrer

**SS/FOM** : F30= 5(0.0229,289)

<b>2th</b>	<b>i</b>	<b>h</b>	<b>k</b>	<b>l</b>
20.119	2	0	1	1
28.587	100	0	0	2
33.679	2	1	1	2
35.236	2	2	0	2
40.952	40	0	2	2
41.089	45	4	0	0
42.277	2	1	2	2
47.437	2	1	3	1
50.765	20	2	1	3
50.856	30	2	3	1
56.290	2	3	3	1
59.221	6	0	0	4
59.388	12	4	2	2
67.198	8	2	3	3
67.362	10	6	1	1
74.610	2	4	0	4
74.817	2	4	4	0
81.673	4	2	1	5
81.926	10	6	1	3
88.796	2	0	4	4
89.205	2	8	0	0
95.821	4	2	3	5
96.066	6	6	3	3
96.189	4	8	0	2
102.791	2	0	2	6
103.084	4	4	4	4
103.334	2	8	2	2
110.168	2	4	0	6
110.325	2	6	1	5
110.678	4	6	5	1
117.885	2	4	2	6
118.332	2	4	6	2
126.111	2	0	4	6
126.478	4	0	6	4
126.689	4	6	5	3
126.982	4	10	1	1
146.562	2	2	3	7
146.800	2	4	4	6
147.331	2	2	7	3
147.871	4	10	3	1

BaZrO<sub>3</sub>

Barium Zirconium Oxide

2th	i	h	k	l
21.167	10	1	0	0
30.116	100	1	1	0
37.105	10	1	1	1
43.103	35	2	0	0
48.513	2	2	1	0
53.493	40	2	1	1
62.615	20	2	2	0
71.043	18	3	1	0
75.087	2	3	1	1
79.048	6	2	2	2
86.849	16	3	2	1
94.594	4	4	0	0
102.415	10	3	3	0
110.483	8	4	2	0
119.022	6	3	3	2
128.313	6	4	2	2
139.029	12	5	1	0

Lattice : Cubic

Mol. weight = 276.55

S.G. : Pm-3m (221)

Volume [CD] = 73.72

a = 4.19300

Dx = 6.229

Z = 1

Analysis: Spectroscopic analysis: <1.0% Hf, Sn; <0.1% Al, Ca, Fe, Mg, Si; <0.001% Mn, Sr. Color: Colorless. Sample Preparation: Sample prepared by heating "Ba C O3" + "Zr O2" at 1550 C for an hour. Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299 K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, volume V, page 8 (1955)

Radiation : CuKα1

Filter : Beta

Lambda : 1.54050

d-sp : Not given

SS/FOM : F17=157(0.0040,23)

CeO<sub>2</sub>

Cerium Oxide

**Also called:** ceria, Cerianite-(Ce), syn

2th	i	h	k	l
28.555	100	1	1	1
33.082	30	2	0	0
47.479	52	2	2	0
56.335	42	3	1	1
59.087	8	2	2	2
69.402	8	4	0	0
76.700	14	3	3	1
79.070	8	4	2	0
88.412	14	4	2	2
95.397	11	5	1	1
107.265	4	4	4	0
114.730	13	5	3	1
117.318	6	6	0	0
128.393	9	6	2	0
137.972	6	5	3	3
141.568	5	6	2	2

**Lattice :** Face-centered cubic

**Mol. weight =** 172.12

**S.G. :** Fm-3m (225)

**Volume [CD] =** 158.46

**a =** 5.41134

**Dx =** 7.215

**Z =** 4

Additional Patterns: See PDF 01-075-0120, 01-075-0151 and 01-075-0390. To replace 00-004-0593. Color: Light gray, yellowish brown. Sample Preparation: This yttria stabilized phase was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with an applied stress of 28 MPa. Structures: The structure of fluorite was determined by Bragg (1914). Temperature of Data Collection: Pattern taken at 299(1) K. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 20, page 38 (1984)

CAS Number: 1306-38-3

**Radiation :** CuKα1

**Filter :** Monochromator crystal

**Lambda :** 1.54060

**d-sp :** Diffractometer

**SS/FOM :** F16=130(0.0076,16)



LaAlO<sub>3</sub>  
  
Aluminum Lanthanum Oxide

2th	i	h	k	l
23.441	80	0	1	2
33.382	100	1	1	0
39.366	3	0	2	1
41.167	45	2	0	2
41.285	40	0	0	6
47.942	60	0	2	4
52.553	3	2	1	1
54.060	20	1	2	2
54.146	11	1	1	6
59.684	30	3	0	0
59.769	30	2	1	4
59.854	13	0	1	8
70.088	14	2	2	0
70.238	19	2	0	8
75.094	8	3	1	2
75.234	6	1	0	10
80.030	16	1	2	8

**Lattice** : Rhombohedral

**Mol. weight** = 213.89

**S.G.** : R3m (160)

**Volume [CD]** = 326.67

**a** = 5.36400

**c** = 13.11000

Additional Patterns: To replace 00-009-0072. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.  
Data collection flag: Ambient.

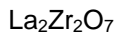
Mizuno, M. et al., Yogyo Kyokaishi (J. Ceram. Assoc. Jpn.), volume 82, page 631 (1974)

**Radiation** :

**Filter** :

**SS/FOM** : F17= 22(0.0227,34)

**d-sp** : Not given



Lanthanum Zirconium Oxide

2th	i	h	k	l
14.182	29	1	1	1
23.259	1	2	2	0
27.346	13	3	1	1
28.587	999	2	2	2
33.128	303	4	0	0
36.198	51	3	3	1
40.871	4	4	2	2
43.473	19	5	1	1
47.553	380	4	4	0
49.877	9	5	3	1
53.585	2	6	2	0
55.726	2	5	3	3
56.427	322	6	2	2
59.179	78	4	4	4
61.192	4	7	1	1
64.463	1	6	4	2
66.384	4	5	5	3
69.524	43	8	0	0
71.377	6	7	3	3
74.422	2	8	2	2
76.228	4	7	5	1
76.827	101	6	6	2
79.207	83	8	4	0
80.980	4	7	5	3
83.915	1	6	6	4
85.669	1	9	3	1
88.583	62	8	4	4

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 572.25

**S.G.** : Fd-3m (227)

**Volume [CD]** = 1262.51

**a** = 10.80800

**Dx** = 6.021

**Z** = 8

**l/cor** = 12.25

ICSD Collection Code: 022229. Calculated Pattern Original Remarks: REM V QUOTED FROM F. BRISSE, PH D THESIS, DALHOUSIE UNIVERSI. REM HALIFAX, N.S., CANADA,1967.. Test from ICSD: No R value given. At least one TF missing. Coordinates, space grp. or unit cell not det.. Minor Warning: No R factor reported/abstracted. No e.s.d. reported/abstracted on the cell dimension. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)  
Sleight, A.W., Inorg. Chem., volume 7, page 1704 (1968)

**Radiation** : CuKα1

**Filter** :

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F27=1000(0.0005,30)

La<sub>5</sub>Zr<sub>5</sub>O<sub>17.5</sub>

Lanthanum Zirconium Oxide

<i>d</i> (Å)	<i>i</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
3.12173	999	1	1	1
2.70350	262	2	0	0
1.91166	453	2	2	0
1.63027	323	3	1	1
1.56087	56	2	2	2
1.35175	53	4	0	0
1.24045	102	3	3	1
1.20904	61	4	2	0
1.10370	86	4	2	2

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 143.06

**S.G.** : Fm-3m (225)

**Volume [CD]** = 158.08

**a** = 5.40700

**Dx** = 6.011

**Dm** = 5.970

**Z** = 4

**Wcor** = 12.25

**ICSD collection code**: 028991

**Test from ICSD**: No R value given.

**Test from ICSD**: At least one TF missing.

**Data collection flag**: Ambient.

Rabenau, A., Z. Anorg. Allg. Chem., volume 288, page 221 (1956)

Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)

**Radiation** : CuKα1

**Filter** : Not specified

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F9=1000(0.0001,9)

NiO  
 Nickel Oxide  
 Bunsenite, syn

2th	i	h	k	l
37.249	61	1	1	1
43.276	100	2	0	0
62.879	35	2	2	0
75.416	13	3	1	1
79.409	8	2	2	2
95.059	4	4	0	0
106.993	3	3	3	1
111.123	7	4	2	0

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 74.70

**S.G.** : Fm-3m (225)

**Volume [CD]** = 72.88

**a** = 4.17710

**Dx** = 6.808

**Z** = 4

**l/cor** = 6.15

General Comments: Average relative standard deviation in intensity of the 5 strongest reflections for 3 specimen mounts = 1.1%. Validated by calculated pattern. Additional Patterns: To replace 00-004-0835. Color: Green. Sample Preparation: Sample annealed for 72 hours at 1100 C. Sample Source or Locality: Sample obtained from J.T. Baker Chemical Corporation. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-in-Aid (1991)

CAS Number: 1313-99-1

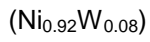
**Radiation** : CuK $\alpha$ 1

**Filter** : Monochromator crystal

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Diffractometer

**SS/FOM** : F8=276(0.0030,8)



Nickel Tungsten

2th	i	h	k	l
43.995	999	1	1	1
51.254	426	2	0	0
75.419	174	2	2	0
91.654	159	3	1	1
97.030	44	2	2	2
119.770	19	4	0	0
140.997	62	3	3	1

**Lattice** : Face-centered cubic

**Mol. weight** = 68.71

**S.G.** : Fm-3m (225)

**Volume [CD]** = 45.19

**a** = 3.56200

**Dx** = 10.099

**Z** = 4

**l/cor** = 8.63

ANX: N. Formula from original source: (Ni<sub>0.92</sub> W<sub>0.08</sub>). ICSD Collection Code: 105455. Test from ICSD: At least one temperature factor missing in the paper. Minor Warning: No R factors reported/abstracted. No e.s.d reported/abstracted on the cell dimension. Minor test comments from ICSD exist. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction. Data collection flag: Ambient.

Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Jongebreur, R., van Engen, P.G., Buschow, K.H.J., J. Magn. Mater.,  
 volume 38, page 1 (1983)

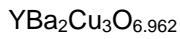
**Radiation** : CuKα1

**Filter** :

**Lambda** : 1.54060

**d-sp** : Calculated spacings

**SS/FOM** : F7=1000(0.0000,7)



Barium Copper Yttrium Oxide

**Lattice** : Orthorhombic

**Mol. weight** = 665.59

**S.G.** : Pmmm (47)

**Volume [CD]** = 173.34

**a** = 3.81930

**b** = 3.88470

**c** = 11.68340

**a/b** = 0.98316

**c/b** = 3.00754

**Z** = 1

**Dx** = 6.376

Color: Black. Sample Preparation: A mixture of "Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", "BaCO<sub>3</sub>", "La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" and "CuO" was calcined at 910 C for 25 hours in air. "La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" powder was dried at 1000 C for 6 hours prior to weighing. The calcined material was pulverized, pelletized and sintered at 945 C for 50 hours in an oxygen atmosphere with intermediate grinding, then annealed at 500 C for 4 hours, followed by furnace cooling. Oxygen content was determined by the iodometric titration method.  
Data collection flag: Ambient.

Ha, D., Superconductivity Group, Korea Research Inst. of Standards and Science, Yusong, Taejeon, Korea., Private Communication (1999)

**Radiation** : CuKα

**Lambda** : 1.54180

**SS/FOM** : F30= 24(0.0224,58)

**Filter** : Monochromator crystal

**d-sp** : Diffractometer

2th	i	h	k	l
22.845	14	0	1	0
*22.845	14	0	0	3
23.271	2	1	0	0
27.553	2	0	1	2
27.887	4	1	0	2
30.583	1	0	0	4
32.530	54	0	1	3
32.839	100	1	0	3
*32.839	100	1	1	0
36.367	3	1	1	2
38.514	19	0	0	5
*38.514	19	0	1	4
38.782	3	1	0	4
40.380	16	1	1	3
45.359	1	1	0	5
*45.359	1	0	1	5
46.606	23	0	0	6
46.730	21	0	2	0
47.580	9	2	0	0
51.490	4	1	1	5
52.569	2	0	1	6
*52.569	2	0	2	3
52.781	2	1	2	0
*52.781	2	1	0	6
53.406	2	2	1	0
*53.406	2	2	0	3
54.969	2	0	0	7
55.299	1	1	2	2
58.236	30	1	1	6
*58.236	30	1	2	3
58.822	12	2	1	3
60.398	1	1	0	7
*60.398	1	0	1	7
62.088	2	0	2	5
62.292	1	1	2	4
62.803	3	2	0	5
*62.803	3	2	1	4
65.542	3	1	1	7
68.130	5	0	2	6
68.596	5	0	1	8
68.779	10	1	0	8
*68.779	10	2	0	6
68.900	4	2	2	0
72.792	1	0	0	9
73.072	1	1	2	6
73.542	2	2	1	6
*73.542	2	1	1	8
73.635	1	2	2	3
74.962	1	0	2	7
75.607	1	2	0	7
77.460	3	0	1	9
77.632	7	0	3	3
*77.632	7	1	0	9
77.827	4	1	3	0
79.087	4	3	0	3
*79.087	4	3	1	0
81.800	2	2	2	5
82.198	1	1	1	9
82.378	2	1	3	3
83.634	1	3	1	3
87.024	2	0	1	10
87.180	5	1	0	10
87.287	7	2	2	6
*87.287	7	1	2	8
87.730	2	2	1	8







---

## Développement de conducteurs à base d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sur des substrats flexibles par MOCVD

---

### Résumé :

L'enjeu de cette étude est de concevoir des rubans supraconducteurs à faible coûts de production, destinés au transport de courant et la limitation de courant. Nous avons utilisé des méthodes originales et peu onéreuses comme le laminage pour l'élaboration du substrat et les méthodes de dépôt chimique « *metal organic decomposition* » (MOD) et « *metal organic chemical vapor deposition* » (MOCVD) pour la réalisation des différentes couches.

La technique MOCVD à injection s'avère particulièrement bien adaptée à la fabrication de rubans supraconducteurs car elle permet d'obtenir des couches épitaxiées d'YBCO de façon reproductible et sur de grandes longueurs. Cependant, le dépôt de couches tampon par MOCVD sur des substrats métalliques souples provoque leur oxydation et dégrade leur structure cristalline. L'utilisation combinée des techniques de dépôt MOD et MOCVD a permis de solutionner ce problème : le dépôt d'une première couche tampon de  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) par MOD dans une atmosphère réductrice d'Ar + 5% $\text{H}_2$  permet d'éviter l'oxydation du substrat et de limiter la diffusion d' $\text{O}_2$  lors des dépôts suivants par MOCVD. Deux architectures ont été développées et caractérisées :  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  et  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ . L'étude de ces conducteurs a prouvé que de telles architectures permettent d'atteindre de forts courants critiques : respectivement  $J_{\text{cLZO/LZO/YBCO}} = 0.8 \text{ MA/cm}^2$  avec  $I_{\text{c}}/\text{cm} = 34 \text{ A/cm}$ , et  $J_{\text{cNW/LZO/CeO}_2/\text{YBCO}} = 1.2 \text{ MA/cm}^2$  avec  $I_{\text{c}}/\text{cm} = 54 \text{ A/cm}$ , sur des rubans de plusieurs centimètres de long recouverts d'une couche de 800 nm d'YBCO.

Une étude TEM a permis de comprendre la croissance des couches de LZO par MOD et d'observer la formation de porosités pendant la pyrolyse des précurseurs. L'étude combinée EBSD/MO a démontré que la microstructure des substrats est transférée à la couche supraconductrice et a une influence néfaste sur la qualité du film d'YBCO. L'utilisation de couches tampons épaisses ( $e > 150 \text{ nm}$ ) permet d'estomper ces défauts et d'améliorer les propriétés supraconductrices des rubans.

Finalement, des essais fructueux en limitation de courant, et en transport de courant sous contrainte mécanique, ont permis de valider le procédé de fabrication des rubans pour cette application spécifique.

---

**Mots-clés :** rubans supraconducteurs, couches minces, dépôt en phase vapeur, MOCVD, MOD,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , épitaxie en phase liquide, texturation biaxiale, limitation de courant, microscopie magnéto-optique, EBSD, TEM

---

---

## Development of d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors on flexible substrates by MOCVD.

---

### Abstract:

The stake of this study was to realize low cost superconducting wires for current transport and current limitation, using original and inexpensive processes like rolling for the elaboration of the substrate, and chemical deposition methods MOD (*metal organic decomposition*) and MOCVD (*metal organic chemical vapor deposition*) for the different layers (buffer layers and superconducting film).

Pulsed injection MOCVD technique is well adapted for coated conductor processing: it allows obtaining reproducible epitaxial YBCO films and can be extrapolated for long length conductors. However the deposition of buffer layers by MOCVD on flexible metallic substrates causes its oxidation and destroys its crystalline structure. The combination of both MOD and MOCVD solves this issue: the deposition of a first  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (LZO) buffer layer by MOD under reducing atmosphere (Ar + 5% $\text{H}_2$ ) avoid the oxidation of the substrate during the following depositions by MOCVD. Two architectures have been developed and characterized:  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$  and  $\text{NiW}_{\text{RABITS}}/\text{LZO}_{\text{MOD}}/\text{CeO}_{2\text{MOCVD}}/\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}$ . The study of these conductors proved such architectures can reach high critical current densities:  $J_{\text{cLZO/LZO/YBCO}} = 0.8 \text{ MA/cm}^2$  with  $I_{\text{c}}/\text{cm} = 34 \text{ A/cm}$ , and  $J_{\text{cNW/LZO/CeO}_2/\text{YBCO}} = 1.2 \text{ MA/cm}^2$  with  $I_{\text{c}}/\text{cm} = 54 \text{ A/cm}$ , on 800 nm thick YBCO conductors.

A TEM study allowed us to understand the growth of the LZO film and to observe the formation of pores during the pyrolysis of the precursors. Combined EBSD and MO studies demonstrated that the microstructure of the substrate (grain boundaries, scratches ...) is transferred to the superconducting film, what has a negative influence YBCO inter-grain connectivity and thus on YBCO film quality. The deposition of thick buffers layers ( $> 150 \text{ nm}$ ) smoothes these defects and improves superconducting properties of the conductors.

Finally, successful tests in current limitation and in current transport under strain validated the fabrication process for such specific application.

---

**Key words:** coated conductors, thin films, MOCVD, MOD,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , liquid phase epitaxy, biaxial texture, current limiters, magneto-optic imaging, EBSD, TEM.

---

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) et au Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées (CRETA) dans le cadre du Cluster ENERGIES, projet SESUC, Région Rhône-Alpes.

LMGP - Grenoble INP - Minatéc - 3 parvis Louis Néel - 38016 Grenoble

CRETA- 25, avenue des martyrs - BP166 - 38042 Grenoble cedex 9