

Les supraconducteurs à haute température critique

Bernard Raveau et Claude Michel

Summary

High T_c superconductors

Fifteen years after the discovery of superconductivity at high temperature in copper oxides, this field of investigation remains very attractive and very promising for numerous applications as well as for high currents and for electronics.

A short presentation of the structural and superconducting properties of the layered cuprates is drawn. The recent progresses concerning the optimization of these materials especially from the viewpoint of enhancement of critical current density of the ceramics are described. The developments and potentiality of thin film deposition for the optimization and realization of new frameworks are presented. The future for the discovery of new superconductors, other than copper oxides, is also discussed.

Mots-clés Key-words

Supraconducteurs, structure, céramiques, couches minces, technologie.
Superconductors, structure, ceramics, thin films, technology.

L'annonce, en 1986, par Bednorz et Müller de la supraconductivité à 40 K, plus de 70 ans après la découverte du phénomène, a surpris la majorité des physiciens spécialistes de ce domaine qui, pour certains d'entre eux, avaient même prédit que la température critique T_c des supraconducteurs pourrait atteindre au mieux 25 K. Il s'agit en fait d'un cuprate de lanthane et de baryum, $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, synthétisé et étudié pour sa conductivité métallique dès 1980 par Michel et Raveau. Cette découverte allait provoquer une immense émulation des chercheurs physiciens et chimistes du solide du monde entier, dont les objectifs allaient être d'élever T_c afin que la supraconductivité ne reste plus une curiosité de laboratoire, mais puisse être utilisée dans de nombreuses applications. En 2002, alors que le calme est revenu, on peut dire que la température critique est stabilisée à une valeur maximum de 135 K avec les cuprates de mercure, et a atteint de toute façon des valeurs supérieures à la température de l'azote liquide, avec les cuprates $YBa_2Cu_3O_7$ ($T_c = 92$ K) et $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($T_c = 90$ K). Il est donc clair que, désormais, plusieurs de ces matériaux sont susceptibles d'être utilisés dans les dispositifs à la température de l'azote liquide.

Le phénomène de supraconductivité et ses enjeux technologiques

Parmi les matériaux qui présentent une conductivité métallique, les supraconducteurs se caractérisent par une chute brutale de leur résistivité qui devient nulle en-dessous d'une certaine température appelée température critique T_c (figure 1). C'est ce domaine supraconducteur ($T < T_c$) qui est d'importance capitale puisque dans ces conditions, la puissance dissipée par effet joule dans le matériau devient nulle. Il est donc possible d'envisager le transport du courant sans perte d'énergie, ou du moins de réduire considérablement ces pertes en utilisant des supraconducteurs à haute température critique. Si l'utilisation des supraconducteurs dans les câbles pour les

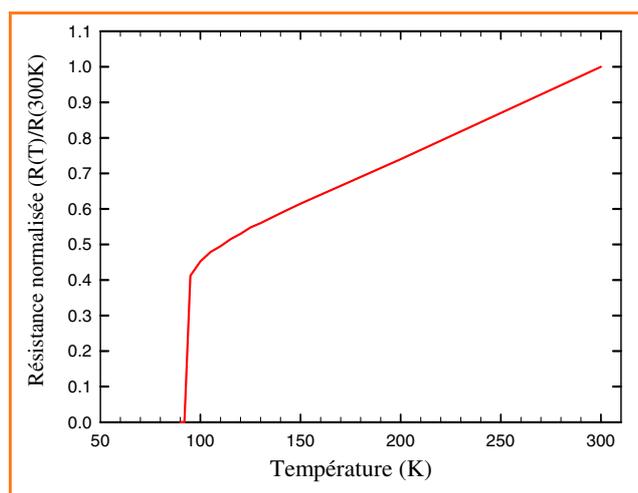


Figure 1 - Évolution de la résistance avec la température pour un supraconducteur (exemple de $YBa_2Cu_3O_7$).

lignes de transport à longue distance est actuellement peu réaliste, il n'en est pas de même de leur utilisation dans les **transformateurs** de puissance, notamment pour les engins de transport ferroviaire dans lesquels ils pourraient réduire du même coup le poids des transformateurs classiques d'environ 50 %. **Les moteurs électriques**, dans lesquels le simple remplacement du cuivre par un supraconducteur haute T_c devrait permettre des gains considérables d'énergie, représentent ainsi un vaste champ d'applications. De la même façon, les **amenées de courant** qui réalisent la jonction entre les aimants supraconducteurs et des sources externes de courant, actuellement en cuivre, se caractérisent par des pertes énormes d'énergie par effet joule, et par conséquent par une évaporation considérable de l'hélium, fluide réfrigérant très coûteux. Dans ce domaine, les supraconducteurs à haute T_c , notamment à base de cuprates de bismuth, sont appelés à jouer un rôle important,

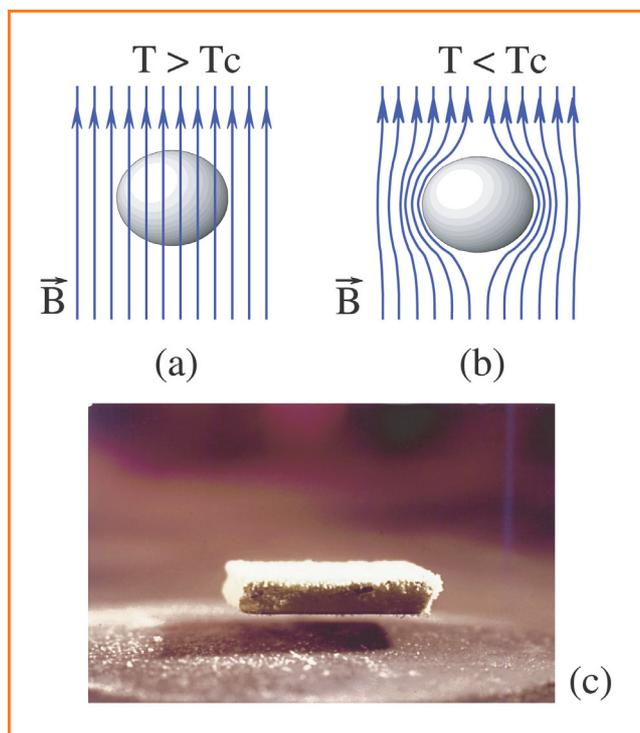


Figure 2 - Effet Meissner : dans l'état normal ($T > T_c$), le champ magnétique n'est pas dévié par le supraconducteur (a) alors que dans l'état supraconducteur ($T < T_c$), il y a expulsion du flux magnétique (b). Lévitation d'un aimant au-dessus d'un supraconducteur ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) refroidi à l'azote liquide (c).

comme en témoignent les réalisations industrielles aussi bien en Europe, qu'aux États-Unis et au Japon. **Les limiteurs de courant**, qui permettent de protéger les lignes de courant en cas de surcharge électrique, sont également un débouché important pour les supraconducteurs à haute T_c , notamment les cuprates de bismuth. Basée sur la transition de l'état supraconducteur (résistance nulle) à l'état normal (élévation importante de la résistance), cette application est désormais possible à la température de l'azote liquide, alors qu'elle était trop onéreuse avec les supraconducteurs classiques qui requièrent l'utilisation d'hélium liquide.

Une seconde propriété remarquable des supraconducteurs concerne leurs propriétés diamagnétiques, c'est-à-dire leur aptitude à repousser le champ magnétique. Alors que dans l'état normal ($T > T_c$), les lignes de force du champ magnétique ne sont pas déviées par le supraconducteur (figure 2a), il y a au contraire dans l'état supraconducteur ($T < T_c$) expulsion du flux magnétique par le matériau (figure 2b). C'est cette propriété connue sous le nom d'effet Meissner qui est à l'origine de la **lévitation magnétique** observée pour un aimant placé au-dessus d'un supraconducteur haute T_c tel que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ refroidi à la température de l'azote liquide (figure 2c). L'aptitude considérable de ces matériaux supraconducteurs à piéger le flux magnétique, entraîne des applications potentielles remarquables pour la réalisation de **paliers magnétiques**, permettant ainsi d'éviter les problèmes de friction. Un autre champ d'investigation est donc ouvert, notamment dans le domaine des volants magnétiques pour le stockage de l'énergie.

Une autre particularité intéressante des supraconducteurs à haute T_c tels que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est relative à leur résistance de

surface qui est d'un ordre de grandeur plus faible que celle du cuivre. Il en résulte que $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ est un matériau tout à fait adapté pour la réalisation de dispositifs micro-ondes. Déposé sous forme de couches minces, il permet la réalisation de **résonateurs** à hautes performances de taille plus faible, et plus légers que les résonateurs conventionnels. Un champ important d'applications pour ces résonateurs est ouvert pour les **filtres** utilisés dans les **technologies de la communication**, notamment pour les satellites. Les applications en micro-électronique et en techniques micro-ondes sont aussi prometteuses, par exemple dans les technologies des **radars**, les systèmes RMN, mais aussi les filtres ou les antennes pour les **téléphones cellulaires**.

Enfin, la possibilité de réaliser des jonctions Josephson ouvre une voie d'application dans le domaine des **détecteurs magnétiques** de très haute sensibilité, appelés SQUID (« superconducting quantum interference devices »).

Les oxydes de cuivre supraconducteurs : structures et propriétés

Les oxydes de cuivre supraconducteurs forment une immense famille dont les caractéristiques structurales dérivent de la perovskite, à la fois par la création de lacunes d'oxygène dans la structure, et par formation de structures d'intercroissance entre la matrice perovskite et la structure type NaCl.

Il n'est pas possible de décrire ici en détail tous ces types structuraux. A titre d'exemples, nous verrons les cuprates de type $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ qui ont fait l'objet de la découverte de la supraconductivité à haute T_c en 1986, et les cuprates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ et $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, qui jouent un rôle essentiel dans les applications.

Les supraconducteurs $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) et La_2CuO_4 , ont des T_c comprises entre 20 et 38 K. Leur structure (figure 3) est de type K_2NiF_4 : elle peut être décrite

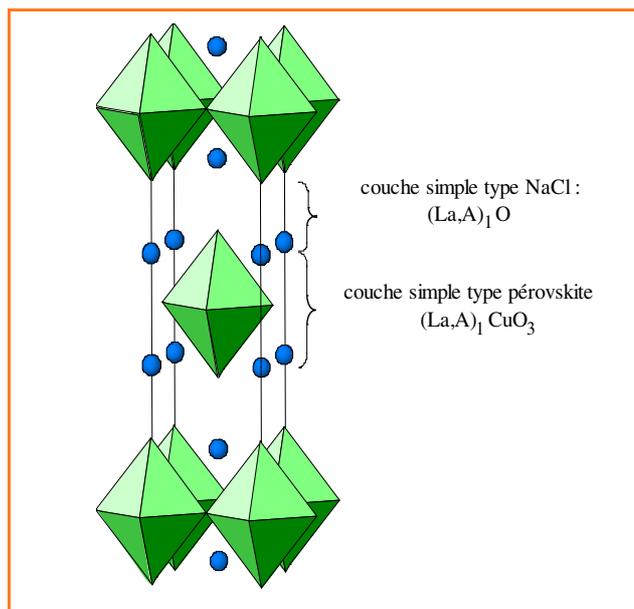


Figure 3 - Structure du cuprate supraconducteur $\text{La}_{2-x}\text{A}_x\text{CuO}_4$ constitué de l'intercroissance de couches simples perovskites $(\text{La}, \text{A})_1\text{CuO}_3$ et de couches simples NaCl : $(\text{La}, \text{A})_1\text{O}$.

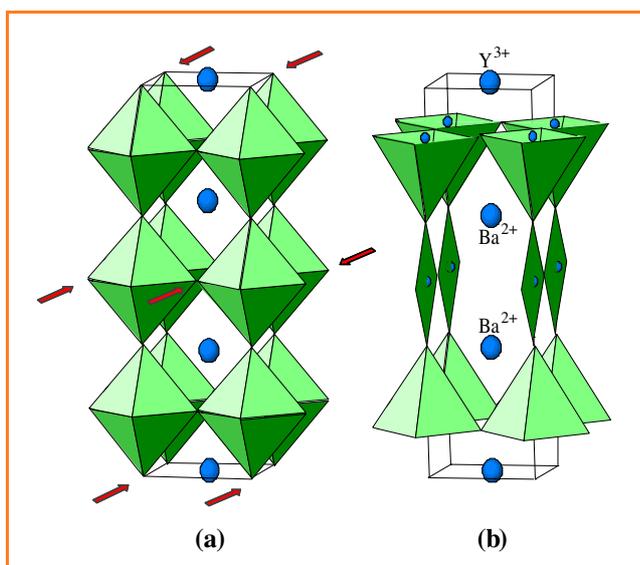


Figure 4 - A partir de la perovskite stœchiométrique ABO_3 constituée d'octaèdres CuO_6 joints par les sommets (a), l'élimination ordonnée de rangées d'oxygènes (flèches) conduit à la structure du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ (b) formée de couches $[Cu_3O_7]_{\infty}$ contenant des plans d'ions Ba^{2+} , et entre lesquelles sont intercalés des plans d'ions Y^{3+} .

comme une intercroissance de feuillets simples perovskite de formule « $(La, A)_1CuO_3$ » et de feuillets simples $(La, A)_1O$ de type NaCl. Dans une telle structure, les plans $[La_{1-x}A_xO]_{\infty}$ sont à l'interface des couches perovskite et des couches type NaCl. En d'autres termes, la structure consiste en un empilement de couches $[CuO_2]_{\infty}$ séparées par des couches $[La_{1-x}A_xO]_{\infty}$ suivant la séquence « Cu-La-La-Cu ». Les cations A^{2+} et La^{3+} sont distribués statistiquement et le taux de substitution varie suivant la nature du cation A^{2+} , mais la supraconductivité n'est obtenue que pour un domaine d'homogénéité étroit ($x \approx 0,10-0,20$).

L'oxyde $YBa_2Cu_3O_7$ (appelé aussi « 123 »), supraconducteur jusqu'à 92 K, dérive de la structure perovskite classique (figure 4a) par simple élimination de rangées d'oxygènes parallèles à $[010]_p$, et par une mise en ordre des cations Ba^{2+} et Y^{3+} dans les sites A de la perovskite ABO_3 , de telle sorte que deux plans baryum alternent avec un plan yttrium suivant c. Donc cette structure (figure 4b) est formée de couches triples $[Cu_3O_7]_{\infty}$ faites de polyèdres CuO_5 et CuO_4 , séparées par des couches yttrium. Chaque couche $[Cu_3O_7]_{\infty}$ est constituée de deux couches cuivre à coordination pyramidale $[CuO_{2,5}]_{\infty}$ interconnectées par des chaînes $[CuO_2]_{\infty}$ formées de carrés plans CuO_4 . En fait, cette structure possède un trait commun avec la structure type $La_{2-x}A_xCuO_4$: son caractère bidimensionnel. Les polyèdres CuO_5 et CuO_4 ne sont pas connectés de façon tridimensionnelle, mais forment des couches séparées par des couches Y^{3+} . Il en résulte que la structure peut être décrite de façon très voisine à celle de $La_{2-x}A_xCuO_4$, par l'empilement de couches $[CuO_2]_{\infty}$, de couches $[BaO]_{\infty}$, $[Y]_{\infty}$ et $[CuO]_{\infty}$ suivant la séquence « Cu-Ba-Cu-Ba-Cu-Y-Cu ».

Les cuprates de bismuth, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ et $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$, dont les températures critiques atteignent respectivement 90 K et 110 K, sont directement apparentés à la perovskite, en combinant les deux mécanismes : intercroissance comme dans $La_{2-x}A_xCuO_4$ et création de lacunes oxygène comme dans $YBa_2Cu_3O_7$. Ainsi, la structure de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (figure 5a), résulte de

l'intercroissance de couches doubles perovskites lacunaires en oxygène $[SrCaCu_2O_5]_{\infty}$ et de couches triples NaCl $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$ déformées. De la même façon, l'oxyde $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (figure 5b) consiste en une intercroissance de couches triples perovskites lacunaires en oxygène $[SrCa_2Cu_3O_7]_{\infty}$ et de couches triples NaCl $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$. Dans ces deux structures, les couches perovskites lacunaires sont obtenues à partir de la perovskite stœchiométrique par élimination ordonnée de rangées d'oxygène parallèles à $[100]_p$ de façon à former des couches cuivre pyramidales dans la première (figure 5a) et des couches de cuivre en coordination carrée plane encadrées par des couches pyramidales dans la seconde (figure 5b). D'une façon générale, les cuprates de bismuth appartiennent à une série structurale de formule $Bi_2Sr_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$, et représentent les termes $m = 2$ et 3 de cette série ; le terme $m = 1$ $Bi_2Sr_2CuO_{6+\delta}$, pour lequel $T_c = 22$ K, est constitué comme $La_{2-x}A_xCuO_4$ de couches simples perovskites, dans lesquelles le cuivre est en coordination octaédrique, et de couches triples NaCl $[BiO]_{\infty}$ et $[Ca]_{\infty}$. En réalité, la chimie de ces matériaux est très

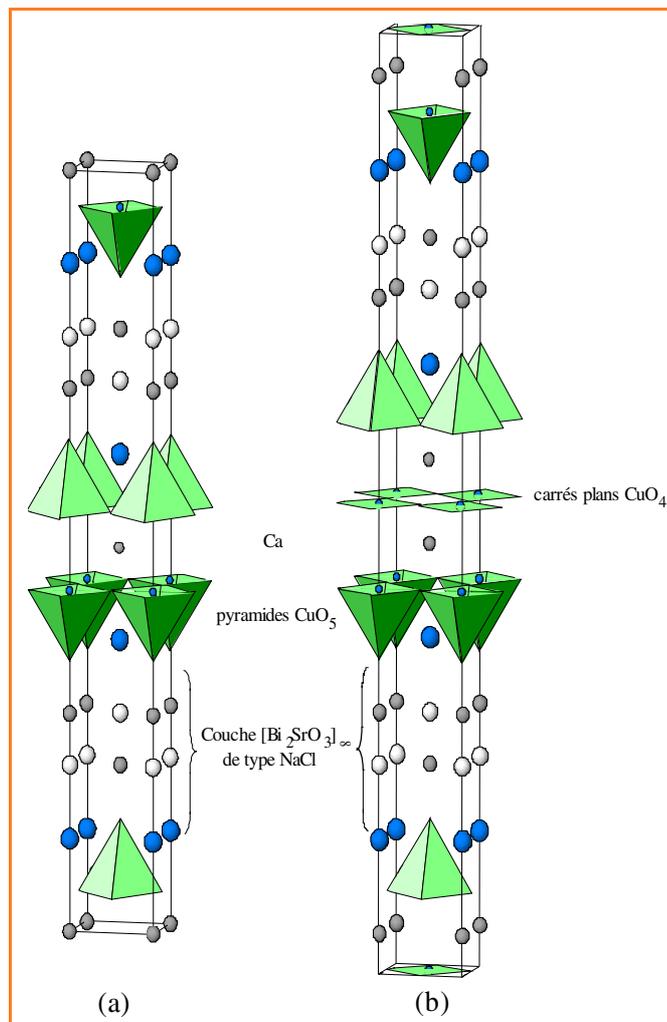


Figure 5 - Structures des cuprates de bismuth supraconducteurs $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (a) et $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ (b) faisant apparaître les couches de pyramides CuO_5 et de carrés plans CuO_4 , séparés par des couches NaCl distordues $[Bi_2SrO_3]_{\infty}$.

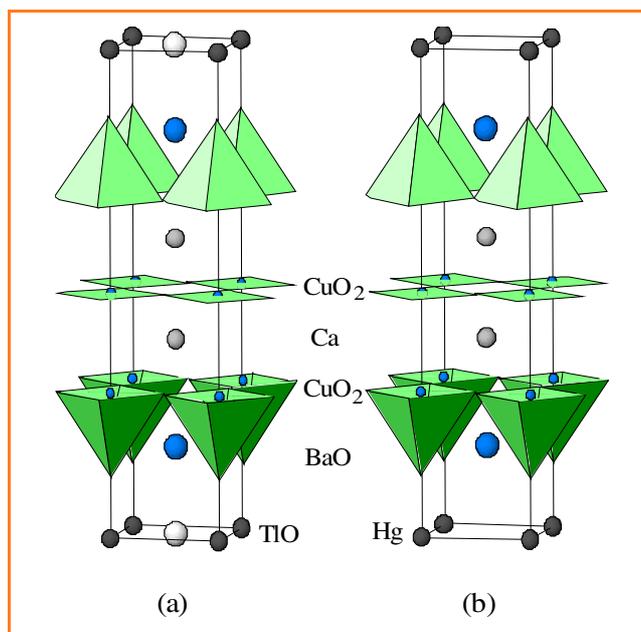


Figure 6 - Structures des cuprates supraconducteurs $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ (a) et $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ (b).

complexe. La structure de ces oxydes est modulée, incommensurable, et les couches $[BiO]_{\infty}$ ne sont pas planes mais présentent une ondulation, permettant ainsi d'accepter un excès d'oxygène par rapport à la formule stœchiométrique idéale. Cet aspect structural joue un rôle important dans les propriétés supraconductrices de ces composés : il permet l'existence de la valence mixte du cuivre nécessaire à la délocalisation des porteurs.

Les quelques exemples cités plus haut suggèrent clairement la possibilité d'associer des couches perovskites déficitaires en oxygène avec des couches variées de type NaCl pour générer de nombreux édifices supraconducteurs. Ainsi, les supraconducteurs $Tl_2Ba_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$ ont une structure et des propriétés très proches de celles des cuprates de bismuth, T_c atteignant 130 K pour le terme $m = 3$. La possibilité de remplacer les couches triples de type NaCl, $[BaTi_2O_3]_{\infty}$, par des couches doubles $[BaTiO_2]_{\infty}$ dans les oxydes $Tl_2Ba_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+4}$, a permis de synthétiser les supraconducteurs $TlBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+3}$ avec des T_c pouvant atteindre 120 K pour le terme $m = 3$ (figure 6a). De la même façon, le remplacement des couches NaCl, $[BaTi_2O_3]_{\infty}$, par des couches $[BaHg]_{\infty}$ dans les oxydes $TlBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+3}$, conduit aux cuprates de mercure supraconducteurs $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2}$, dont la T_c atteint 135 K pour le terme $m = 3$ (figure 6b). Les couches de type NaCl ne sont pas indispensables à la réalisation de tels matériaux à structure : elles peuvent être remplacées par des couches d'ions carbonates, CO_3 , triangulaires, qui assurent la jonction entre deux couches de polyèdres de cuivre et d'oxygène. Les oxycarbonates de thallium et de mercure tels que $(Tl, M)Sr_4Cu_2O_7CO_3$ (figure 7a), ou $HgBa_2Sr_2Cu_2CO_3O_{7-\delta}$ (figure 7c), et les oxycarbonates $(CaCuO_2)_m(BaCuO_2CO_3)_n$ préparés en couches minces (figure 7b), montrent l'extraordinaire richesse de ces systèmes dont les propriétés supraconductrices sont maintenues, T_c pouvant atteindre 75 K.

Les propriétés électriques de ces oxydes résultent des interactions entre les électrons des couches externes des éléments de transition et ceux des atomes d'oxygène.

L'existence d'une conduction métallique est une condition nécessaire pour l'apparition de la supraconductivité. On peut en effet réaliser dans ces matériaux une bande de conduction, le plus souvent étroite, et une bande de valence par recouvrement des orbitales d de l'élément de transition et des orbitales p des atomes d'oxygène. Pour présenter une conductivité métallique, le matériau devra alors posséder des porteurs libres, c'est-à-dire des électrons dans sa bande de conduction ou des trous dans sa bande de valence. Cette condition sera remplie par l'aptitude du cuivre, dont les orbitales d sont partiellement remplies, à présenter une valence mixte Cu(II)-Cu(III) qui est à l'origine des propriétés métalliques de ces oxydes. Cette stabilisation de la valence mixte du cuivre, dans des conditions normales de pression, démontrée dès 1980, est obtenue par synthèse en milieu oxydant en présence de cations très basiques tels que les ions alcalino-terreux.

La valence mixte du cuivre n'est pas suffisante à elle seule pour donner naissance à la supraconductivité. Plusieurs oxydes de cuivre possèdent en effet une valence mixte et donc une conductivité métallique, mais ne sont pas pour autant supraconducteurs. Le meilleur exemple en est le cuprate $La_4BaCu_5O_{13}$, objet de la première investigation de Bednorz et Müller, dont la charpente des polyèdres cuivre est tridimensionnelle et qui est un excellent conducteur métallique, mais n'est pas en fait supraconducteur. Une seconde condition apparaît clairement en considérant les structures des cuprates supraconducteurs décrites plus

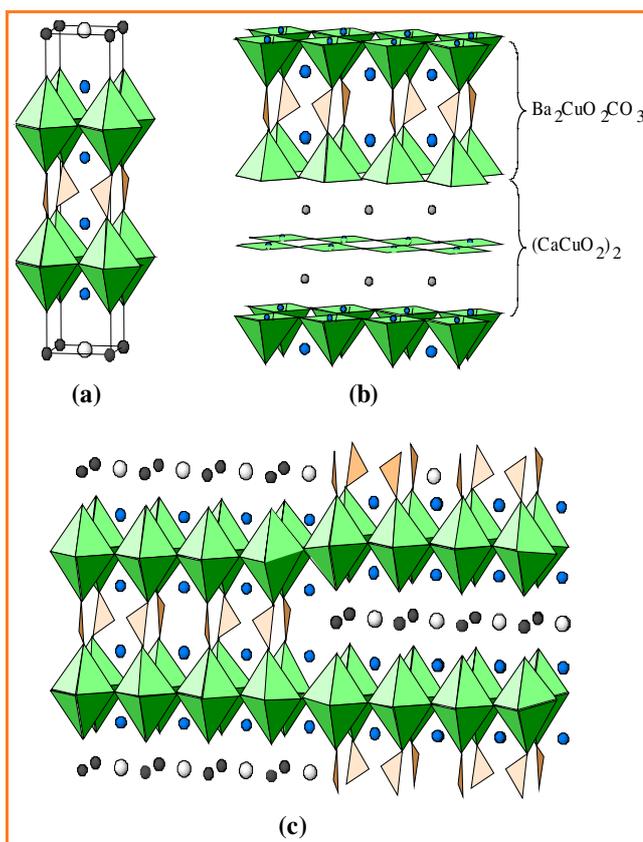


Figure 7 - Structures de quelques oxycarbonates supraconducteurs : $(Tl, M)_1Sr_4Cu_2O_7CO_3$ (a), $(Ba_2CuO_2CO_3)_1(CaCuO_2)_2$ (b) et $HgBa_2Sr_2Cu_2CO_3O_{7-\delta}$ (c). On notera que les groupements triangulaires CO_3 assurent la jonction entre les couches d'octaèdres CuO_6 ou de pyramides CuO_5 , leur orientation est seulement donnée pour illustration.

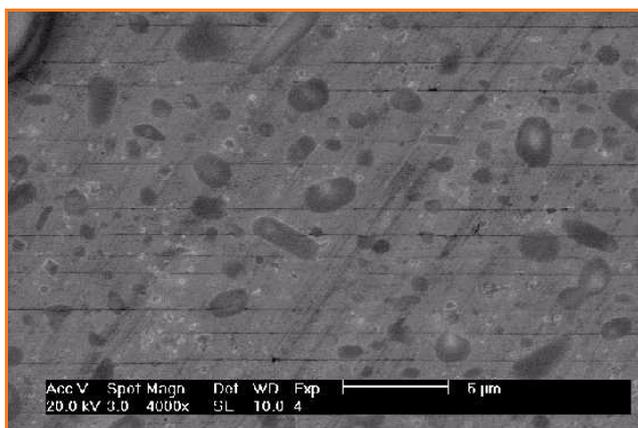


Figure 8 - Microstructure d'une céramique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ texturée par une méthode MTG, vue au microscope électronique à balayage. On remarquera la distribution homogène des grains (en noir) de phase verte (Y_2BaCuO_5) dans la matrice parfaitement texturée.

haut : l'importance d'une bidimensionnalité de la structure, caractérisée par l'absence de connexion des polyèdres cuivre suivant une direction, de façon à former des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$, isolés les uns des autres, séparés par des couches « neutres » (BiO , TlO , BaO , etc.) susceptibles de jouer le rôle de réservoirs de porteurs. Une telle condition est réalisée grâce à l'aptitude particulière du cuivre à présenter l'effet Jahn-Teller, favorisant ainsi l'anisotropie de la structure, soit par allongement des octaèdres CuO_6 dans la direction perpendiculaire aux plans $[\text{CuO}_2]_\infty$, soit encore par création de lacunes oxygène en accord avec la formation de pyramides CuO_5 ou de carrés plans CuO_4 .

Dans l'état actuel de nos connaissances, l'origine de la supraconductivité dans les oxydes de cuivre ne peut être expliquée de façon claire et définitive. De nombreux modèles théoriques s'affrontent encore. Cependant, le scénario de Van Hove proposé dès le début des investigations en 1987 par Labbé, Bok et Friedel, apparaît comme le plus vraisemblable. Sans remettre en cause la validité de la théorie BCS (Bardeen, Cooper et Schrieffer), ce modèle explique la nécessité de créer des couches cuivre-oxygène conductrices dans lesquelles se déplacent les porteurs, séparées par des couches d'ions calcium ou yttrium ou encore d'oxydes AO jouant le rôle de réservoirs de porteurs.

La mise en forme : céramiques et couches minces

L'utilisation de ces matériaux dans les différents dispositifs nécessite le plus souvent le passage d'un courant d'intensité élevée, notamment pour les applications « courants forts ». Or, dans un supraconducteur, il existe une valeur limite de l'intensité (courant critique I_c) au-delà de laquelle la supraconductivité est détruite et la dissipation d'énergie réapparaît. On définit donc une densité de courant critique $J_c = I_c/s$ où s est la section du matériau supraconducteur. Dans la plupart des applications, des densités de courant voisines de 10^4 à 10^6 A/cm² sont requises, dans des champs magnétiques compris entre 0 et 15 teslas. A la différence des supraconducteurs classiques, les supraconducteurs à haute T_c présentent généralement des densités de courant faibles à l'état massif, et surtout une valeur de J_c qui décroît très rapidement sous champ magnétique, ce qui rend leur utilisation difficile. L'origine de ce handicap réside dans la

faible longueur de cohérence (une dizaine d'angströms) de ces matériaux comparativement aux supraconducteurs classiques (plusieurs milliers d'angströms), qui rend donc difficile la propagation des porteurs dans le matériau massif. Dans une céramique, les joints de grains qui séparent les microcristallites ont en effet très souvent des épaisseurs supérieures aux longueurs de cohérence et jouent aussi le rôle de « liens faibles » (weak links), réduisant ainsi considérablement la valeur de J_c . De plus, ce phénomène est aggravé par le caractère très anisotrope de ces matériaux. Nous avons vu que le phénomène de supraconductivité a lieu dans les plans cuivre-oxygène infinis $[\text{CuO}_2]_\infty$. Lorsque ces plans sont interrompus à la jonction entre deux grains, J_c décroît brusquement, de façon plus ou moins importante suivant le degré de désorientation des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ entre les grains.

Afin de contourner cette difficulté, la préparation des céramiques sous forme de matériaux texturés est actuellement très utilisée, notamment dans le cas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Les méthodes de texturation, appelées MTG (« melt texture growth »), et leurs dérivées, consistent à chauffer au-delà de la fusion un échantillon préalablement mis en forme par pressage d'une poudre. Un cycle thermique approprié permet alors, en tenant compte du gradient de température, d'aligner tous les plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ de la céramique ainsi frittée dans la même direction, évitant ainsi des cassures ou des microfissures intergrains. Dans ces méthodes, la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ chauffée au-delà de sa température péritectique, fond de façon incongruente, donnant naissance à la formation d'une phase secondaire Y_2BaCuO_5 , appelée « 211 » ou phase verte, dont la distribution et la taille des grains jouent un rôle important dans les propriétés supraconductrices de la céramique texturée, favorisant ainsi l'encrage des vortex et donc l'augmentation de J_c . De plus, des additifs tels que l'argent, le platine, l'oxyde CeO_2 sont souvent utilisés (quelques %) afin de modifier la microstructure de la céramique et d'en améliorer les propriétés. Cette physico-chimie très complexe permet ainsi de réaliser des céramiques très bien texturées avec une distribution homogène des grains de la phase verte (figure 8) et des transitions électriques et magnétiques très abruptes (figure 9). Par cette méthode, des échantillons céramiques avec des courants critiques $J_c \approx 10^5$ A/cm²

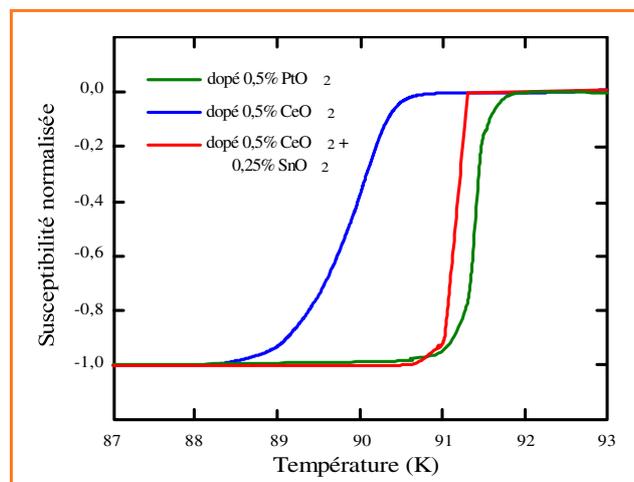


Figure 9 - Évolution de la susceptibilité magnétique normalisée en fonction de la température $\chi(T)$ de céramiques texturées de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par la méthode MTG, avec différents additifs.

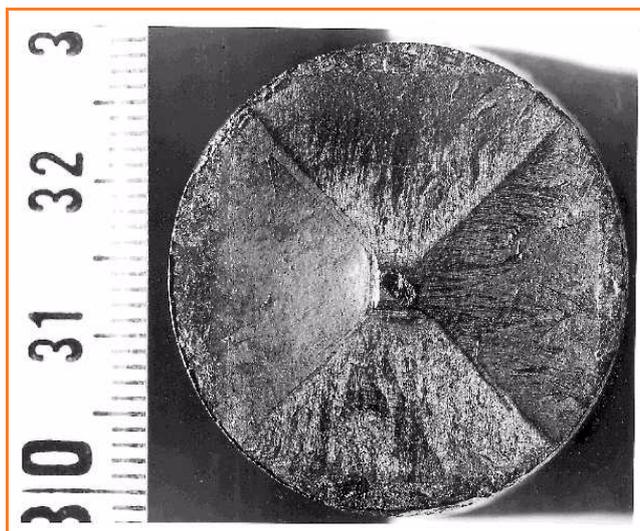


Figure 10 - Disque d'une céramique texturée de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, obtenue par « top seeding » à partir d'un germe de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

à 77 K sous 0 T peuvent ainsi être obtenus. La propriété remarquable de ces céramiques est aussi caractérisée par leur aptitude à piéger le flux magnétique avec des forces de piégeage voisines de 20 Newton par cm^2 , permettant ainsi la réalisation d'aimants permanents ou de paliers magnétiques. Enfin, il faut souligner que les méthodes MTG ne sont pas les seules utilisées pour la réalisation de céramiques texturées, les méthodes de croissance à partir d'un germe monocristallin (« top seeding ») sont également très efficaces (figure 10). Elles consistent, à partir de petits cristaux de la phase $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, d'appliquer ensuite les cycles thermiques appropriés. La texturation sous champ magnétique a aussi permis d'améliorer la qualité des microstructures et par conséquent les propriétés.

Dans le cas des cuprates de bismuth, l'alignement des plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ de la céramique est obtenu par une méthode différente, le forgeage. La poudre d'abord pressée de façon isostatique est ensuite chauffée sous pression uniaxiale pour aligner les grains, sous des pressions pouvant atteindre quelques dizaines de MPa. Des céramiques de cuprates Bi-2212 avec des densités de courant critique voisines de $10\,000\ \text{Å}/\text{cm}^2$ peuvent ainsi être obtenues. Mais le plus souvent, les cuprates Bi-2212 et Bi-2223 sont préparés sous forme de fils ou de rubans. La technique préférée de préparation de ces matériaux est celle de la « poudre en tube » (« powder-in-tube »). La poudre du supraconducteur est tassée dans des tubes en argent d'environ 1 cm de diamètre. Ces derniers sont ensuite extrudés et pressés, ou roulés avec des étapes intermédiaires de chauffage en présence d'oxygène. Des rubans de quelques mm de diamètre et de 0,1 à 0,2 mm d'épaisseur, et pouvant atteindre 1 km de longueur, sont ainsi fabriqués. Ces rubans supraconducteurs peuvent atteindre des densités de courant critique de $3,5 \cdot 10^4\ \text{Å}/\text{cm}^2$ à 77 K sur toute la longueur, mais ne sont utilisables que sous des champs magnétiques faibles.

Les applications en électronique, telles que la réalisation d'antennes micro-ondes, l'interconnexion hybride, l'écrantage magnétique et les détecteurs SQUIDS, requièrent l'utilisation de couches minces de quelques milliers d'angströms d'épaisseur. Ces dernières sont réalisées par dépôt épitaxial du supraconducteur sur un substrat

monocristallin. Les méthodes les plus utilisées sont la pulvérisation cathodique, le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (« chemical vapour deposition »), l'épitaxie à jet moléculaire ou MBE (« molecular beam epitaxy ») et l'ablation laser. Parmi ces techniques, l'ablation laser s'est révélée particulièrement efficace avec la découverte des supraconducteurs à haute T_c . La configuration du dispositif d'ablation laser (figure 11) est simple. Une source laser à excimères émet une radiation de longueur d'onde $\lambda = 248\ \text{nm}$ qui vient frapper la cible du supraconducteur et arrache ainsi les atomes de la surface de cette cible pour les transférer sur la surface du substrat monocristallin. Les atomes ainsi évaporés à partir de la cible se déposent de façon parfaitement ordonnée sur le substrat, en « obéissant » à l'orientation cristallographique de ce dernier, réalisant ainsi une épitaxie. Les substrats les plus efficaces seront donc ceux qui présentent des paramètres cristallins proches de ceux du supraconducteur. MgO , ou encore des oxydes à structure perovskite SrTiO_3 , LaGaO_3 ou LaAlO_3 , répondent à cette condition. Un film du supraconducteur, orienté cristallographiquement, est ainsi déposé sur le substrat qui doit être lui-même inerte afin d'être chauffé pendant le dépôt pour mieux contrôler la cristallisation du film et son orientation. Cette méthode, très utilisée pour le dépôt de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, permet de déposer des films supraconducteurs monocristallins parfaitement orientés, dans lesquels les plans $[\text{CuO}_2]_\infty$ sont donc ininterrompus et qui, par suite, présentent des densités de courant élevées, $J_c \approx 10^6\ \text{Å}/\text{cm}^2$ à 77 K. De plus, un système multicibles peut être avantageusement utilisé avec lequel, par rotation des cibles par rapport au faisceau laser, des couches de nature différente peuvent être déposées alternativement sur le même substrat, telles que « supra-isolant » ou encore « supra-métal » etc. Le dépôt de ces multicouches est bien évidemment d'importance capitale pour la réalisation des hétérostructures utilisées en microélectronique. Enfin, cette méthode a l'avantage de stabiliser des structures métastables qui ne peuvent être obtenues par chauffage à haute température et de permettre ainsi, en dépôt couche par couche, la réalisation de super réseaux impossibles à obtenir par d'autres méthodes. Clairement, il s'agit d'une technique très prometteuse pour la découverte de nouveaux édifices et, par suite, de nouvelles propriétés.

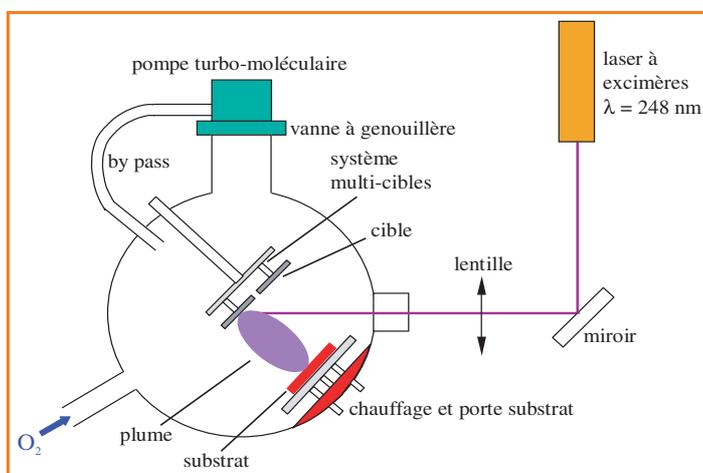


Figure 11 - Dispositif d'ablation laser permettant la réalisation de couches minces de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et de super réseaux de cuprates supraconducteurs.

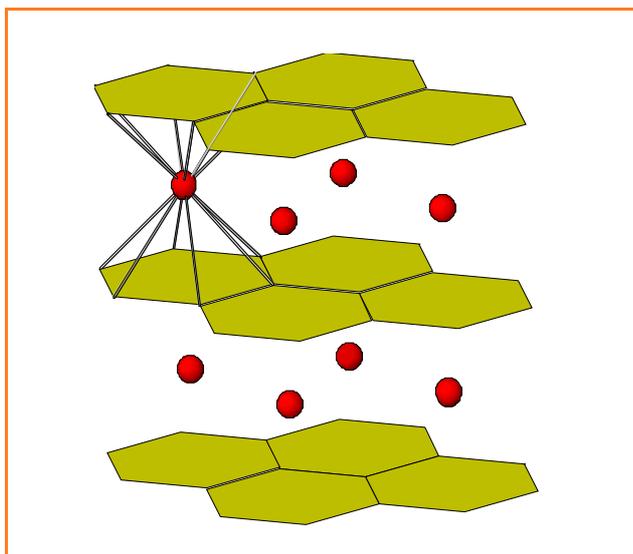


Figure 12 - Structure du borure de magnésium MgB_2 constituée de plans hexagonaux d'atomes de bore interconnectés par des couches d'atomes de magnésium. La coordination 12 du magnésium est montrée pour un atome.

L'avenir des recherches en supraconductivité

Près de quinze ans après la découverte de la supraconductivité à haute T_c dans les oxydes de cuivre, les questions qui se posent concernent l'augmentation de la température critique, mais aussi la possible découverte de matériaux supraconducteurs autres que les oxydes de cuivre, ayant des qualités différentes voire supérieures au niveau de la mise en forme.

Les découvertes récentes de la supraconductivité jusqu'à 50 K dans les fullerènes, mais aussi à 17 K dans les borocarbures $LnNi_2B_2C_3$ et à 25 K dans les chloronitrides $\beta-Li_xMnCl$ ($M = Hf, Zr$), ont clairement démontré que les oxydes de cuivre ne sont pas les seuls matériaux potentiels pour la supraconductivité, même si les températures critiques de ces matériaux restent très inférieures à celles observées dans les cuprates. De la même façon, les supraconducteurs organiques, éclipsés ces dernières années par les découvertes sur les oxydes de cuivre, doivent être pris en considération. La possibilité d'induire des propriétés supraconductrices dans des cristaux organiques isolants tels que l'anthracène par injection de charges ouvre un nouveau champ d'investigations.

Mais le plus bel exemple qui puisse nous inciter à de nouvelles recherches et qui nous rend modestes vis-à-vis de toute prédiction, nous est donné par la toute récente découverte en 2001 de la supraconductivité à 39 K dans le borure de magnésium, MgB_2 , par Akimitsu *et al.* On peut aisément imaginer que cette découverte, si elle avait été faite avant 1986, aurait pu valoir à ses auteurs le prix Nobel et aurait pu du même coup annihiler pour un temps les recherches faites sur les oxydes de cuivre. Quoiqu'il en soit, les propriétés de ce produit commercial, connu depuis des décennies, sont tout à fait remarquables. La structure de ce composé (figure 12), constituée de plans hexagonaux d'atomes de bore interconnectés par des plans d'atomes de magnésium, nous rappelle sans ambiguïté que les deux critères, délocalisation des porteurs et bidimensionnalité de

la structure, sont d'importance capitale pour l'apparition de la supraconductivité à haute température.

Par ailleurs, ce matériau est d'autant plus prometteur que son comportement mécanique, voisin de celui des alliages et métaux, pourrait permettre de l'utiliser plus facilement sous forme de fibres composites. Des investigations importantes restent donc à faire dans cette famille pour augmenter la température critique.

En conclusion, des progrès importants ont été accomplis depuis la découverte des cuprates supraconducteurs à haute température critique qui montrent, sans ambiguïté, que ces matériaux sont d'ores et déjà utilisés dans plusieurs dispositifs et feront l'objet de plusieurs applications importantes. La mise en forme de ces matériaux pour l'obtention de courants critiques élevés, en évitant la formation de microfissures sur de grandes longueurs, reste une préoccupation majeure qui fait actuellement l'objet de nombreuses investigations. L'augmentation de la température critique reste toujours une question importante, même si plusieurs études théoriques semblent indiquer que l'augmentation de T_c devrait entraîner une diminution de la longueur de cohérence, et donc tendrait à faire disparaître le phénomène de supraconductivité à température ambiante. Enfin, les découvertes récentes de nouveaux supraconducteurs autres que des oxydes de cuivre, et notamment du borure de magnésium MgB_2 , démontrent que les nombreuses combinaisons offertes par le tableau périodique sont extrêmement prometteuses pour la génération de nouveaux supraconducteurs à haute T_c .

Bernard Raveau

est professeur à l'université de Caen et à l'Institut Universitaire de France et directeur du Laboratoire CRISMAT*.

Claude Michel

est professeur à l'Institut Universitaire de Technologie de Caen (Département de mesures physiques) et chercheur dans ce même laboratoire*.

* Laboratoire CRISMAT, CNRS UMR 6508, ISMRA, 6 bd du Maréchal Juin, 14050 Caen Cedex.

- Bernard Raveau. Tél. : 02 31 45 26 16. Fax : 02 31 95 16 00.

E-mail : bernard.raveau@ismra.fr

- Claude Michel. Tél. : 02 31 45 26 31. Fax : 02 31 95 16 00.

E-mail : claude.michel@ismra.fr

Pour en savoir plus

- Kresin V.Z., Wolf S.A., *Fundamentals of Superconductivity*, Plenum Press, New York, **1990**.
- High Temperature Superconductors, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 30, éd. K.A. Gschneider, E. Le Roy, M.B. Maple, Elsevier Science, **2000**.
- Raveau B., Michel C., Hervieu M., Groult D., *Crystal Chemistry of High T_c Superconducting Copper Oxides*, Springer-Verlag, **1991**.
- Rao C.N.R., Raveau B., *Transition Metal Oxides*, 2nd éd., Wiley-VCH, **1998**.
- High T_c Superconductivity 1996: Ten Years after the Discovery, éd. E. Kaldis, E. Liarokapis, K.A. Müller, *Nato Asi Series*, Kluwer Academic Publishers, **1997**.