



**HAL**  
open science

# Etude de l'anisotropie des propriétés de transport des monocristaux $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Mélissa Charalambous

► **To cite this version:**

Mélissa Charalambous. Etude de l'anisotropie des propriétés de transport des monocristaux  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Physique [physics]. Université Joseph Fourier (Grenoble 1), 1992. Français. NNT : . tel-03695598

**HAL Id: tel-03695598**

**<https://hal.science/tel-03695598>**

Submitted on 15 Jun 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

T0301  
1992/20

# THESE

présentée par

**Mélissa CHARALAMBOUS**

**POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR  
DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I  
SPECIALITE PHYSIQUE**

---

**ETUDE DE L' ANISOTROPIE DES  
PROPRIETES DE TRANSPORT DES  
MONOCRISTAUX  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$**

---

DATE DE SOUTENANCE : le 3 juillet 1992

COMPOSITION DU JURY : **P. NOZIERES (Président)**  
**I. CAMPBELL**  
**J. CHAUSSY**  
**P. MONCEAU**  
**J. NOBLANC**  
**N. SCHOPOHL**

THESE PREPAREE AU SEIN DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRES BASSES TEMPERATURES  
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -



Στον Στ εφανο, την Ελευθερια,  
την Αυγη και την Χαρα  
γιατι ειμαστε ενα



## Remerciements

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur P.Nozières pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury. Je remercie également M.I.Campbell, Directeur de Recherches du CNRS à Orsay, M.P.Monceau, Directeur du CRTBT, M.J.Noblanc, Directeur du CNET à Grenoble et M.N.Schopohl, Directeur de Recherches du CNRS à Grenoble, d'avoir bien voulu siéger dans ce jury.

Ce travail a été effectué au sein du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures. Je remercie MM J.Flouquet et P.Monceau, directeurs successifs, de m'y avoir accueillie dans un cadre fort sympathique, dynamique et efficace.

Mon directeur de thèse était Jacques Chaussy. J'ai travaillé avec lui pendant presque 4 ans (y compris le stage du DEA). Il m'a formée à la physique expérimentale; il m'a montré comment surmonter les difficultés sans se perdre devant des problèmes de détail; il m'a communiqué sa joie pour la recherche et son goût pour l'innovation. Ma dette envers lui est donc profonde, et ces quelques lignes n'en expriment qu'une partie. Pendant ces années j'ai aussi gagné un ami, dont le support moral a été décisif aux moments difficiles. Je tiens à lui exprimer ici ma reconnaissance sincère et profonde.

Pendant ces années j'ai collaboré étroitement avec Bernard Picot et Pierre Brosse-Maron. Je suis consciente que sans leur compétences et leur dévouement exceptionnel, ce travail n'aurait pu aboutir. Je tiens à leur exprimer ici ma reconnaissance et mon admiration.

J'ai eu la chance de discuter longuement avec Rammal Rammal. Rammal avait la qualité rare de pouvoir expliquer avec des mots simples les problèmes compliqués, car il en avait vraiment saisi l'essence. Nos discussions m'ont ouvert de nouvelles perspectives pour le métier de chercheur, qu'il concevait comme un déficit permanent pour se dépasser soi-même. Je ne l'oublierai pas.

Je suis très sensible à l'aide précieuse que Jean Geneste et Jean-Louis Bret m'ont apportée par leur compétence et leur disponibilité. Je leur exprime ici ma gratitude.

Pascal Lejay a fabriqué les monocristaux; j'en ai eu une quantité considérable et de qualité. Je le remercie pour sa patience, qui m'a permis d'en détruire un grand nombre avant d'arriver à un résultat valable. Jamais je n'aurai pu mettre au point la technique des



contacts par lithographie si je ne disposais pas d'un tel afflux d'échantillons, beaux comme des cubes parfaits. Je lui exprime ici ma reconnaissance.

Fred Holtzberg a été de passage à Grenoble quand je débutais mon travail de thèse. Je le remercie pour les heures qu'il a passées avec moi au microscope métallurgique, à m'enseigner les secrets des cristaux d'YBaCuO.

Je remercie aussi Z.Z. Wang de m'avoir fourni des monocristaux dopés au Nickel qui m'ont permis de démontrer que ma méthode était reproductible sur un grand nombre d'échantillons différents.

Le Professeur M. Renard a effectué le calcul qui nous a permis de réaliser l'analyse quantitative de nos résultats d'anisotropie. Je lui en sais gré.

J'ai profité de nombreuses discussions avec J.Ranninger, N. Schopohl, B.Douçot et T. Hsu. Je les remercie pour l'apport théorique à la compréhension de mes résultats. J'ai aussi eu l'occasion de discuter avec P. Littlewood, C. Varma, G. Crabtree, R. Koch, M. Fisher, R. Dynes et N. Ong. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont accordé aux résultats de ce travail. J'ai eu plusieurs discussions avec R.Tournier; son enthousiasme communicatif et son intuition physique sont uniques et très précieuses pour un jeune chercheur. J'exprime aussi ma sincère gratitude envers Monique Giroud pour sa disponibilité et son intérêt permanent, qui s'est traduit par d'éclaircissantes discussions physiques.

J'ai pleinement profité du potentiel technique exceptionnel et très compétent du CRTBT. Je tiens à remercier l'ensemble des techniciens et ingénieurs pour leur disponibilité, leur efficacité et leur gentillesse.

Je remercie aussi Patricia Poirier à qui revient le mérite d' avoir patiemment transformé le manuscrit en thèse.

Enfin, je remercie mes amis: Henri, Youla et Thierry pour leur support moral et leur aide quotidienne; Katharina (Tchitchi), Nathalie (Cookie), Férial (Fifi), Redha (le Petit), Freddy (la Terreur) et Monique (en Jupe) pour l'ambiance vivante et humoristique qui aura rendu mes journées au laboratoire inoubliables.





# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

### CHAPITRE I

#### PHENOMENOLOGIE DE L'ETAT MIXTE DES OXYDES DE CUIVRE SUPRACONDUCTEURS

<b>i. Introduction</b>	I-2
<b>ii. Rappels sur l'état mixte d'un supraconducteur type II</b>	
1. Définitions	I-3
2. Flux flow	I-8
3. Flux creep	I-13
4. Pinning collectif	I-17
5. Courants critiques du Nb	I-22
<b>iii. Supraconducteurs haut <math>T_c</math> : limites de l'approximation du champ moyen</b>	
1. Longueurs caractéristiques-Région critique	I-24
2. Dépinning thermique	I-28
3. Survol des résultats expérimentaux	I-29
<b>iv. Etat des vortex. Transitions de phase</b>	
1. Fusion du cristal d'Abrikosov	I-35
2. Effets du désordre-pinning	I-40
3. Verre de vortex	I-42
<b>vi. Conclusion</b>	I-46
<b>Références Chapitre I</b>	I-48

### CHAPITRE II

#### METHODES DE MESURE DU TENSEUR DE RESISTIVITE

<b>i. Méthode de Montgomery</b>	II-2
<b>ii. Méthode directe</b>	II-6
<b>iii. Méthode quasi-directe</b>	II-8
1. Solide isotrope équivalent - analogie avec les problèmes d'électrostatique	II-10
2. Méthode des images	II-16
3. Un seul plan vu comme une infinité de sources linéiques	II-18
4. Transformation conforme	II-20
5. Variation des profils $\rho_c(T)$ pour des anisotropies variables	II-30

<b>iv. Approximation d'électrodes résistives</b>	
1. Electrodes d'injection	II-36
2. Electrodes de tension	II-39
<b>v. Permutation des contacts courant-tension</b>	II-42
<b>vi. Vérification expérimentale du facteur f</b>	II-44
<b>vii. Conclusion</b>	II-46
<b>Références Chapitre II</b>	II-48

### CHAPITRE III

#### CONTACTS PAR LITHOGRAPHIE

<b>1. Introduction</b>	III-2
<b>2. Contacts intégrés</b>	
i. Principe	III-6
ii. Etude de la continuité de la couche métallique	III-7
a) Colle U.V.	III-8
b) Résine photosensible	III-9
c) Polyimide	III-14
d) Spin On Glass (SOG)	III-21
iii. Conclusion	III-21
<b>3. Contacts en deux étapes</b>	
i. Principe	III-23
ii. Substrat en or	III-24
iii. Nettoyage de la surface	III-27
iv. Analyse Auger	III-30
v. Métallisation - Adhérence	III-33
vi. Lithographie sur les six faces - Lithoprojection	III-47
vii. Gravure ionique - Redéposition	III-55
viii. Connexions électriques	III-64
a) Plaquage sur saphir	
b) Soudure des fils double-face	
<b>4. Conclusion</b>	III-72
<b>ANNEXE 1</b>	
A. "Process" $\rho_{ab}$	III-74
B. "Process" $\rho_c$	III-81
<b>ANNEXE 2</b>	
A. Masques mécaniques en cuivre	III-91
B. Masques mécaniques en or	III-93
<b>Références Chapitre III</b>	III-96

**CHAPITRE IV**  
**RESISTANCE DE CONTACT**

- i. Rôle de la résistance de contact ( $R_c$ )**
- ii. Principe de mesure de  $R_c$ .**
- iii. Résultat des différents "process"**
- iv. Comparaison avec la littérature**
- v. Dépendance avec la température**
- vi. Homogénéité de  $R_c$ .**
- vii. Contacts non ohmiques**
- viii. Recuits**
- ix. Conclusion**

**Références Chapitre IV**

**CHAPITRE V**  
**RESISTIVITE DANS L'ETAT NORMAL**

- i. Structure de l'YBaCuO et considérations chimiques** V-3
- ii. Résistivité transverse et longitudinale en fonction du taux d'oxygène** V-10
- iii. Discussion** V-22
- iv. Conclusion** V-27
- Références Chapitre V** V-28
- Publication**

**CHAPITRE VI**  
**RESISTIVITE DANS L'ETAT MIXTE**

**PUBLICATION 1**

- I. Introduction** VI-4
- II. Procédure expérimentale** VI-7
- III. Résultats expérimentaux**
  - i. Résistivité à champ nul** VI-10
  - ii.  $\rho$  vs T sous champ magnétique** VI-11
  - iii. Effets du courant de mesure et caractéristiques V-I** VI-12
  - iv.  $\rho$  vs H à température fixe** VI-14
  - iv. Diagramme H-T et lignes d'isorésistance** VI-15
- IV. Discussion de la résistivité selon l'axe c à champ nul** VI-16
- V. Analyse des résultats sous champ magnétique**
  - i. Paramétrisation** VI-18

ii. $T < T_m(H)$ , région du "genou"	VI-19
(a) Caractéristiques $V(I)$	VI-19
(b) Analyse de $\rho$ vs $T$	VI-22
(c) Analyse de $\rho$ vs $H$	VI-25
(d) Comparaison avec $\rho_{ab}$	VI-26
iii. $T > T_m(H)$ , région de la transition élargie	VI-28
<b>VI. Discussion</b>	
i. "Depinning" thermique ou transition de phase?	VI-29
ii. Fusion du réseau de vortex	VI-31
iii. Elargissement de la transition, "genou", et force de Lorentz	VI-32
<b>VII. Conclusion</b>	VI-35
<b>QUELQUES RESULTATS SUPPLEMENTAIRES</b>	
1. Importance des mâcles	VI-36
2. Importance de la distribution des courants	VI-38
3. Régime ohmique pour les très faibles courants	VI-39
4. Hystérésis thermique	VI-40
5. Preuve expérimentale d'une transition de phase?	VI-44
<b>Références chapitre VI</b>	VI-45
<b>PUBLICATION 2</b>	

## CONCLUSION

## INTRODUCTION

Ce travail concerne l'étude d'anisotropie des propriétés de transport de très petits monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (dimensions typiques  $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$ ). Ces matériaux supraconducteurs ont été découverts en 1987. Leur caractéristique principale, mise à part la haute température critique, est leur structure "lamellaire" intrinsèque en feuillets d'oxyde de cuivre. Il en résulte une anisotropie importante de leur propriétés électroniques : la résistivité selon l'axe  $c$  (perpendiculaire aux plans de  $\text{CuO}$ ) est 100 fois plus grande que la résistivité dans les directions  $ab$  (selon les plans de  $\text{CuO}$ ). Dès la découverte de la supraconductivité à haute température, la bidimensionalité de ces matériaux a été invoquée comme une des causes possibles de leur propriétés exceptionnelles. La clarification du rôle de la dimensionalité est donc primordiale pour une compréhension du mécanisme de la supraconductivité. Notre but était d'étudier la résistivité transverse de  $\text{YBaCuO}$  en fonction de la concentration en oxygène. Ceci devait permettre de faire la part entre les propriétés extrinsèques (induites par un déficit en oxygène) et les propriétés intrinsèques du matériau quand on atteint le dopage optimum.

Le comportement de ces matériaux sous champ magnétique est aussi d'un grand intérêt scientifique et pratique. Du côté pratique, la réalisation d'aimants supraconducteurs est limitée par la disparition de la supraconductivité sous forts champs magnétiques. La découverte des supraconducteurs à base d'oxyde de cuivre a réanimé le débat scientifique sur ce sujet, car plusieurs phénomènes qui n'étaient pas détectables sur les supraconducteurs classiques ont été observés. Ainsi, de nouvelles approches théoriques pour expliquer le comportement des supraconducteurs sous champ magnétique ont été explorées, une multitude de régimes différents ont été identifiés. Notre approche de ce problème est l'étude détaillée de la résistivité en fonction du champ magnétique  $H$ , de la température  $T$ , et du courant de mesure  $I$ . L'angle existant entre le courant de mesure et le champ appliqué est d'une grande importance, car il définit l'amplitude de la force de Lorentz qui déforme le réseau des vortex. Une inhomogénéité des lignes de courant induit des effets perturbatifs qui masquent les effets sous jacents. Pour ces raisons, nous avons pris grand soin de maîtriser la direction du courant dans l'échantillon relativement aux axes cristallins.

**A.** L' étude expérimentale de l'anisotropie de la résistivité nécessite:

- d'une part des échantillons très purs, pour s'affranchir des effets extrinsèques
- d'autre part des techniques de mesure très précises pour éviter un moyennage des propriétés selon les différentes directions.

Pour ces raisons, nous avons développé une technique de lithographie en trois dimensions pour réaliser des contacts avec une géométrie bien définie (résolution : 1  $\mu\text{m}$ ) sur des échantillons très petits (dimensions typiques 100 x 100 x 20  $\mu\text{m}^3$ ). L'utilisation des cristaux très petits favorise l'homogénéité du contenu en oxygène.

La lithographie en trois dimensions est une méthode non standard: il s'agit de définir un motif métallique sur les 6 faces d'un corps microscopique. De surcroît, pour obtenir une faible résistance de contact, il faut éviter la contamination de la surface. Lorsqu' on connaît l'instabilité chimique de la surface de l'YBaCuO et sa réactivité avec diverses substances (eau, composés organiques etc), on comprend la difficulté d'utilisation des techniques lithographiques. Nous avons résolu ces problèmes de la manière suivante:

- fixation provisoire du cristal sur un substrat d'or sans utilisation de colle
- décapage ionique de la surface avec des ions lourds (Xénon)
- dépôt d'or à température élevée sous pression partielle d'oxygène
- gravure sèche.

Cette procédure nous a permis d'obtenir 4 électrodes en or avec une très bonne adhérence et une faible résistance de contact ( $10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ ). Ces électrodes, de largeur variable (10-100  $\mu\text{m}$ ), peuvent être positionnées sur les différentes faces du cristal. L'utilisation des contacts étendus permet d'injecter un courant strictement parallèle à la direction étudiée.

**B.** Pour étudier les effets de la résistivité sous champ magnétique nous avons développé deux dispositifs expérimentaux qui nous ont permis de mesurer des tensions électriques très petites (<1nV) en présence de forts champs magnétiques (8T) avec une stabilité de température meilleure que 100  $\mu\text{K}$  à 90K. La difficulté des mesures sous champ magnétique provient de la présence accrue des perturbations électromagnétiques, qui introduisent du

bruit. L'obtention d'une bonne stabilité de température est donc difficile et nécessite la maîtrise des techniques de thermométrie et de calorimétrie.

Le premier dispositif réalisé contient un volume fermé d'azote liquide. L'échantillon est plongé dans le liquide et sa température est régulée par le contrôle de la tension de vapeur. Ceci permet la réalisation des mesures de résistivité à température fixe sous champ magnétique variable. L'élimination des forces thermoélectriques permet la mesure de voltages continus très faibles. Ce dispositif m'a permis de parcourir le diagramme thermodynamique  $H(T)$  de l' $\text{YBaCuO}$  et aussi de mesurer les caractéristiques  $V(I)$  en différents points.

Le deuxième dispositif est basé sur un porte échantillon à inertie thermique très faible. Il s'agit d'un petit disque de saphir ( $10 \times 10 \times 0.1 \text{ mm}^3$ ) métallisé et gravé double-face. Les éléments chauffants, les thermomètres et les connexions électriques sont en couche mince. Leur très bon couplage thermique permet des variations de température très rapides (temps de réponse  $\sim 10$  sec). Ce dispositif m'a permis d'effectuer des cyclages thermiques en évitant les problèmes de gradients entre le thermomètre et l'échantillon.

Ce mémoire est construit de la manière suivante:

Chapitre I nous exposons les bases physiques du comportement d'un supraconducteur de type II extrême sous champ magnétique, en présence de fortes fluctuations thermiques. Ce chapitre est directement lié au chapitre VI où nous présentons nos résultats sous champ, et le lecteur pourra lire ces deux chapitres successivement sans perdre la suite logique.

Chapitre II nous présentons notre méthode de mesure du tenseur de la résistivité et nous analysons les sources possibles d'erreur. Ce chapitre est très important car une grande partie de la controverse concernant la résistivité transverse de l' $\text{YBaCuO}$  provient de l'utilisation des méthodes expérimentales mal adaptées.

Chapitre III nous présentons notre technique de contacts par lithographie. Cette technique étant non standard, j'ai choisi d'analyser dans les détails les différents problèmes rencontrés et la manière de les résoudre.



Un lecteur peu averti pourra se contenter de lire la publication issue de ce travail, exposée en début de chapitre. Nous espérons cependant que ce chapitre sera utile pour les étudiants et expérimentateurs confrontés aux problèmes délicats de mesures de transport sur des échantillons très petits.

Chapitre IV nous présentons nos résultats concernant la résistance de contact sur les monocristaux d'YBaCuO. L'intérêt de ce chapitre est surtout de connaître le comportement des contacts afin d'assurer une mesure de résistivité correcte. Un autre intérêt est apparu en cours de route car le comportement de surface de ces cristaux est parfois surprenant. Ce travail peut être utile dans le futur pour des mesures type effet tunnel qui nécessitent une maîtrise parfaite de l'état de surface.

Chapitre V et VI nous abordons nos résultats obtenus dans l'état normal et dans l'état mixte. Ces chapitres sont le "coeur" de cette thèse, mais il a bien fallu passer par les étapes précédentes pour établir leur validité. Chapitre V nous démontrons que la résistivité transverse de l'YBaCuO devient métallique quand la qualité des échantillons s'améliore. Ce résultat est à vérifier sur les autres composés haut  $T_c$ ; nous espérons pourtant avoir apporté une contribution à ce sujet très controversé. Le chapitre VI est consacré aux résultats sous champ, et principalement à l'analyse de la transition que nous avons observé à l'intérieur de l'état mixte. Il est constitué en grande partie par les deux publications issues de ce travail et aussi par nos derniers résultats qui ne sont pas encore publiés. Nous prions le lecteur d'excuser la "bilanguissité" de ce chapitre qui le rend moins inélégant littérairement mais que nous n'avons pas pu éviter.

Les références sont assemblées à la fin de chaque chapitre par raison de simplicité.

## CHAPITRE I

### PHENOMENOLOGIE DE L'ETAT MIXTE DES OXYDES DE CUIVRE SUPRACONDUCTEURS

- i. Introduction**
- ii. Rappels sur l'état mixte d'un supraconducteur type II**
  - 1. Définitions
  - 2. Flux flow
  - 3. Flux creep
  - 4. Pinning collectif
  - 5. Courants critiques du Nb
- iii. Supraconducteurs haut  $T_c$  : limites de l'approximation du champ moyen**
  - 1. Longueurs caractéristiques-Région critique
  - 2. Dépinning thermique
  - 3. Survol des résultats expérimentaux
- iv. Etat des vortex. Transitions de phase**
  - 1. Fusion du cristal d'Abrikosov
  - 2. Effets du désordre-pinning
  - 3. Verre de vortex
- vi. Conclusion**
- Références Chapitre I**



## **i. Introduction**

Ce chapitre est construit de la manière suivante:

Paragraphe **ii** on présente les théories classiques de flux-flow et de flux-creep, on discute les propriétés élastiques du réseau de vortex et on montre quelques résultats illustrant ces points dans le Niobium. Ce paragraphe sert surtout à poser les bases dans la discussion qui suivra.

Paragraphe **iii** on souligne que les petites longueurs de cohérence, les grandes longueurs de pénétration et les hautes températures disponibles accentuent les effets de fluctuations thermiques dans les nouveaux supraconducteurs. En conséquent, des phénomènes qui étaient inaccessibles dans les anciens supraconducteurs sont maintenant observables. On illustre ça dans un survol rapide des résultats expérimentaux qui sert à faire le lien avec nos résultats présentés ch. VI.

Paragraphe **iv** nous présentons deux sujets très discutés dans les supraconducteurs haut  $T_c$ : la fusion du réseau d'Abrikosov et le verre de vortex. Nous examinons l'importance du pinning pour l'observation de ces phénomènes et nous précisons le cadre physique qui nous intéresse: le comportement dans la limite "propre" en quasi-absence de pinning.



## ii. Rappels sur les supraconducteurs classiques

### 1. Définitions

Un supraconducteur est caractérisé par deux longueurs caractéristiques : la longueur de cohérence  $\xi$  et la longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda$ . Le diagramme de phase d'un supraconducteur de type II ( $\kappa = \lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$ ) selon la théorie de champ moyen de Ginzburg-Landau (réf. 1) est montré fig. 1.

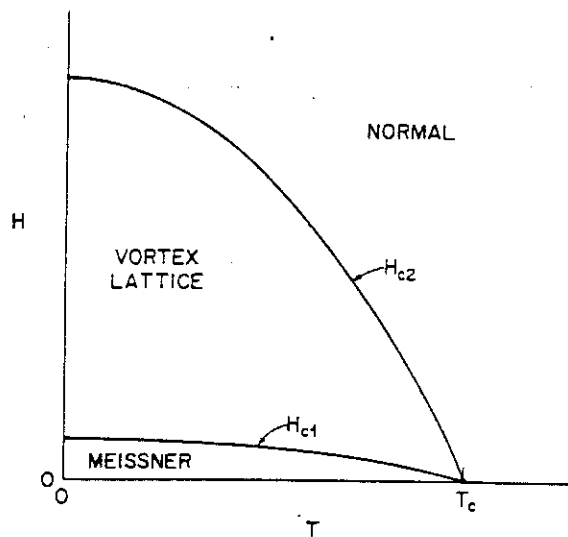


Fig.1 Diagramme de phase d'un supraconducteur de type II en fonction du champ magnétique H et de la température T

Le champ  $H_{c2}$  correspond au champ de nucléation en volume. Près de  $T_c$  on a les relations suivantes (limite propre, c.à.d. libre parcours moyen électronique  $l \gg \xi$ ) :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

$$\xi^2 = \frac{(0.74)^2 \xi_0^2}{1-t}$$

$$\lambda^2 = \frac{\lambda_0^2}{2(1-t)} \quad (1)$$

$$H_c = \frac{H_{c2}}{\sqrt{2\kappa}}$$

où  $t = \frac{T}{T_c}$  et  $H_c$  est le champ critique thermodynamique.

L'énergie volumique de condensation à champ nul est égale à

$$f = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (2)$$

La ligne  $H_{c2}$  en l'absence des fluctuations thermiques définit une transition continue (du deuxième ordre) entre l'état normale et l'état mixte. La solution des équations de Ginzburg Landau pour des champs inférieurs à  $H_{c2}$  (et supérieurs à  $H_{c1}$ ) a été donnée par Abrikosov en 1957 (réf. 2) : il s'agit d'un arrangement périodique des tubes de flux  $\Phi_0$  sur un réseau triangulaire. La densité de paires supraconductrices présente des singularités périodiques dans l'espace qui coïncident avec les centres des vortex (fig. 2).

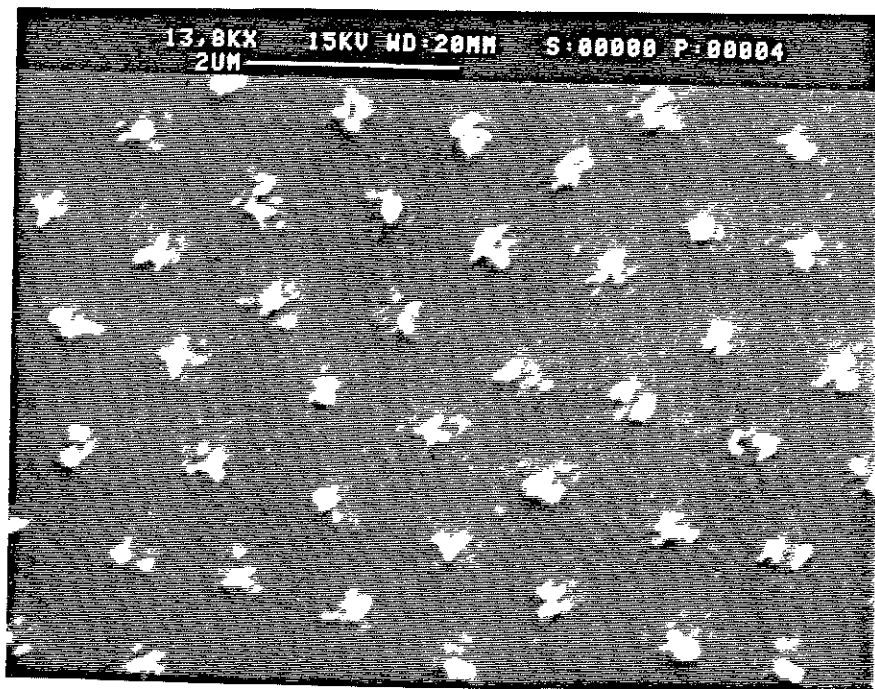
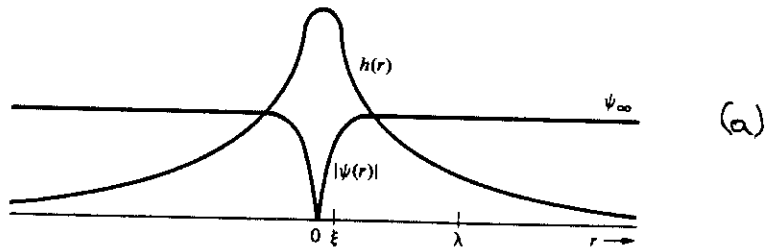


Fig.2 (a) Structure d'un vortex isolé, pour un supraconducteur de type II extrême (b) Réseau d'Abrikosov visualisé par décoration Bitter sur une couche mince de Niobium (réf.3)

Le champ magnétique d'un vortex isolé décroît exponentiellement à grande distance :

$$h = \Phi_0 / 2\pi\lambda \sqrt{\frac{\pi \lambda}{2 r}} e^{-r/\lambda} \quad (3)$$

La variation du champ devient logarithmique à "courte" distance ( $\xi < r < \lambda$ ):

$$h = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \left[ \ln \frac{\lambda}{r} + \text{cte} \right] \quad (4)$$

Chaque vortex porte un énergie de ligne  $\varepsilon_1$ , due au champ magnétique et à l'énergie cinétique des courants qui circulent autour du coeur :

$$\varepsilon_1 = \frac{H_c^2}{8\pi} 4\pi\xi^2 \ln \kappa \quad (5)$$

ou

$$\varepsilon_1 = \frac{\Phi_0^2}{8\pi^2\lambda^2} \ln \kappa$$

La tension de ligne d'un vortex est comparable à l'énergie linéique de condensation du coeur normal ( $\frac{H_c^2}{8\pi\xi} \pi\xi^2$ ). Elle est aussi comparable à l'énergie linéique du champ magnétique présent dans le tube de flux ( $\frac{h^2}{8\pi} \pi\lambda^2$  avec  $h \sim \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2}$ ).

Deux lignes de flux de même signe se repoussent avec une force par unité de longueur égale à:

$$f_2 = j_1 \Phi_0 \quad (6)$$

$j_1$  est le supercourant du vortex 1 qui circule au point  $r_2$  près du vortex 2. Cette force répulsive est à l'origine de l'arrangement périodique des vortex dans le réseau d'Abrikosov. Le cristal d'Abrikosov a une symétrie uniaxiale (selon la direction du champ) et on peut définir ses propriétés élastiques. Le réseau de vortex est caractérisé par trois modules élastiques, dont l'amplitude dépend de  $B$  et  $T$  (on notera  $b=B / B_{c2}$ ). La réponse du réseau à une contrainte est supposée élastique pour les petites déformations. Les fortes contraintes créent une déformation plastique donc irréversible. Les modules élastiques pour des déformations de grande uniformes sont:



$$c_{11} \text{ module de compression } \frac{B^2}{\mu_0} \left[ 1 - \frac{1}{2\kappa^2} \right] \quad (7)$$

$$c_{44} \text{ module de "tilt" } \frac{B^2}{\mu_0} \quad (8)$$

$$c_{66} \text{ module de cisaillement } \frac{B^2}{\mu_0} \left( 1 - \frac{1}{2\kappa^2} \right) b (1-b)^2 (1-0.29b) \frac{1}{8\kappa^2} \quad (9)$$

L'énergie élastique volumique est exprimée en fonction du tenseur de déformation  $e_{ij}$  :

$$f = \underbrace{(c_{11}-c_{66}) (e_{xx} + e_{yy})^2}_{\text{dilatation}} + \underbrace{c_{66} [(e_{xy}+e_{yx})^2 + (e_{xx}-e_{yy})^2]}_{\text{cisaillement}} + \underbrace{c_{44} (e_{xz}^2 + e_{yz}^2)}_{\text{tilt}} \quad (10)$$

Dans les supraconducteurs haut  $T_c$  les interactions dipolaires sont de longue portée: les longueurs de pénétration sont typiquement de 2000Å tandis que les distances moyennes entre les vortex sont typiquement de 500Å (eq 11).

$$\frac{\alpha^2}{\pi} = \Phi_0 / B \Rightarrow \alpha \sim 500\text{Å pour } 1\text{ Tesla} \quad (11)$$

Ainsi une déformation du réseau coûte moins cher en énergie si sa longueur d'onde est petite par rapport à  $\lambda$ . Quand les interactions sont de longue portée les déformations à grand  $k$  deviennent donc prépondérantes conduisant à une grande dispersion du module de "tilt"  $c_{44}$  et du module de compression  $c_{11}$  (fig.3). Dans ce cas les formules (7-9) ne sont plus valables. Les nouveaux modules élastiques ont été calculés par Brandt en 1977 en utilisant la théorie d'élasticité non locale (réf.4-5).

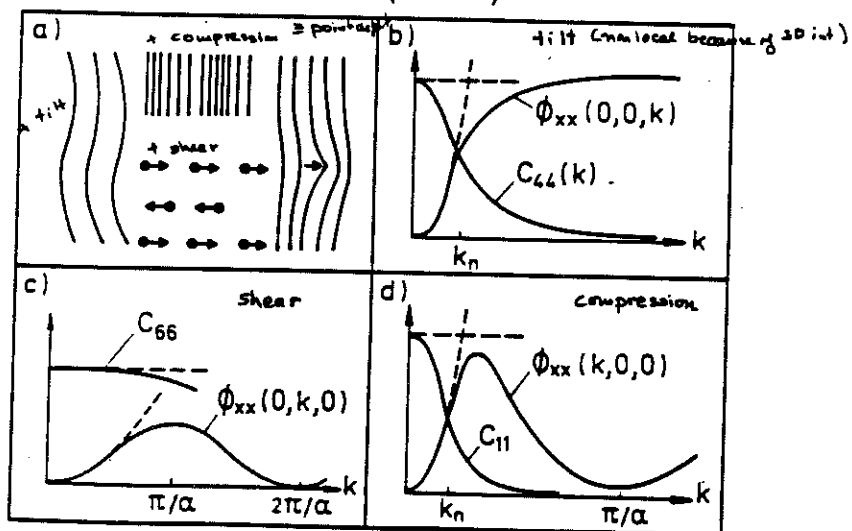


Fig.3 Dispersion des modules élastiques à cause de l'élasticité non locale.

Pour un seul vortex l'approximation locale ou non locale concerne sa rigidité. Dans l'approximation locale le vortex est supposé infiniment rigide : la seule manière de l'incliner par rapport au champ magnétique est de l'incliner sur toute sa longueur. Par contre, l'approximation non locale permet des fluctuations de la ligne de vortex peu coûteuses pour les longueurs inférieures à la longueur de pénétration  $\lambda$  :

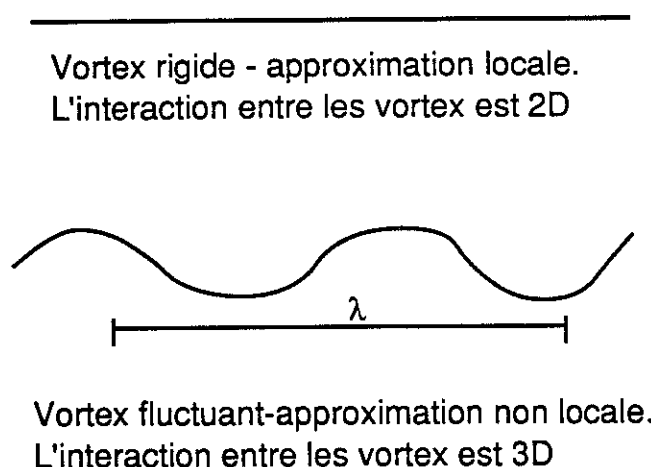


Fig.4 Différence entre les approximations locales et non locales pour un seul vortex.

L'anisotropie du supraconducteur ( $\lambda_c > \lambda_{ab}$ ) abaisse d'avantage le module de "tilt" pour  $H // c$  seulement pour les petites longueurs d'onde ( $\frac{2\pi}{k} \ll \lambda_c$ ) (réf.6). Pour les grandes longueurs d'onde les vortex sont presque rigides et l'anisotropie selon l'axe  $c$  n'a plus d'effet. Dans ce cas le module de "tilt" est isotrope:

$$c_{44}(k) = \frac{B^2}{\mu_0} \left( \frac{1-b}{1-b + k_z^2 \lambda_{ab}^2 + k_{ab}^2 \lambda_c^2} + \frac{1-b}{k_{Bz}^2 \lambda_c^2} \right) \quad (12)$$

Dans le cas où la structure cristalline du supraconducteur est anisotrope la corrélation avec le réseau de vortex conduit aussi à une anisotropie du module de cisaillement. Kogan et Campbell (réf.7) ont calculé les modules de cisaillement selon la direction difficile (cisaillement dans les plans) ou selon la direction facile (cisaillement selon  $c$ ). Ils trouvent un rapport

de 600 entre les deux modules de cisaillement  $c_{66}$  en supposant un rapport de masses effectives égal à  $M_c/M_{ab} \sim 25$ .

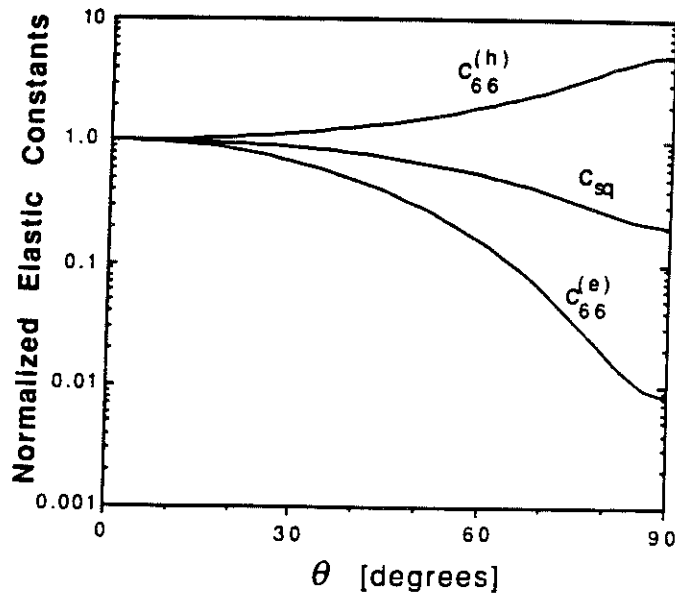


Fig.5 Modules de cisaillement  $c_{66e}$ (selon c) et  $c_{66h}$ (selon ab) pour différentes orientations du champ. On voit que pour H//c les deux modules sont égaux, mais ils se dédoublent quand le champ est parallèle à ab. Leur rapport est égal à  $(\lambda_c/\lambda_{ab})^4$ .

## 2. Flux flow

Quand un courant est injecté dans l'échantillon les lignes de flux subissent une force de Lorentz donnée par la relation :

$$\vec{f} = \vec{j} \times \vec{\Phi}_0 \quad (13)$$

force par unité de longueur

Elles ont donc tendance à bouger avec une vitesse  $v_L$  qui dépend de l'amplitude du courant et de la "viscosité". Le mouvement des lignes de flux donne naissance à un champ électrique  $E$  parallèle à  $j$  et la résistance n'est pas nulle.

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}_L \quad (14)$$

Selon le modèle de Bardeen-Stephen (réf. 8) la vitesse des vortex est donnée par la relation :

$$\vec{v} = \rho_N \frac{\vec{j}}{B_{c2}} \quad (15)$$

Selon ce modèle le tube de flux est représenté par un cylindre entièrement normal de rayon  $\xi$ , autour duquel circulent les supercourants qui créent le flux  $\Phi_0$ . Cette image n'est pas vraie en réalité car  $|\psi|$  s'annule uniquement au centre (fig 2). Cependant, l'approximation Bardeen - Stephen est satisfaisante à cause des excitations basse énergie à l'intérieur du cylindre qui créent une densité finie de quasiparticules dans le coeur (réf. 9). Il est donc facile de calculer le champ électrique crée par un seul vortex qui bouge à vitesse uniforme  $v_L$  en utilisant la première équation de London :

$$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} [\mu_0 \lambda^2 \vec{j}_s] \quad (16)$$

$j_s$  est la densité des supercourants qui circulent autour du coeur. Le tout se déplace à vitesse constante  $v_L$ . En choisissant un référentiel dans lequel le vortex est immobile on a :  $r = r - v_L t$ . La distribution des courants autour d'un vortex immobile est :

$$\vec{j}_s = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \hat{\phi} \quad (17)$$

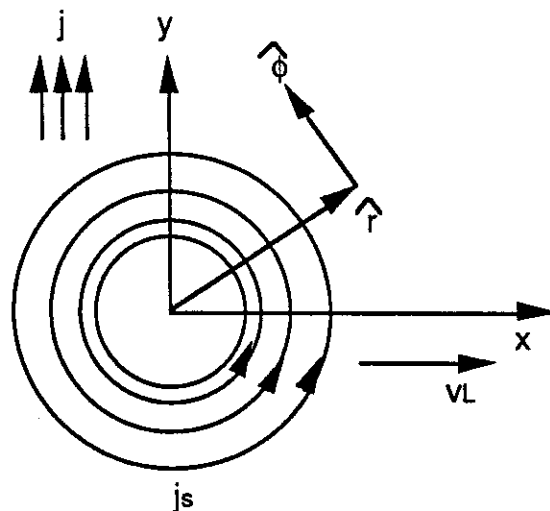


Fig.6 Supercourants circulant autour d'un vortex. Le vortex se déplace vers la droite avec une vitesse  $v_L$  à cause de la force de Lorentz. Le courant de transport est selon la direction  $y$ .

Pour le vortex mobile on écrit :

$$\vec{j}_s = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{(x-v_L t)^2 + y^2}} \hat{\phi} \quad (18)$$

De la formule  $\frac{\partial}{\partial t} j_s = \frac{\partial j_s}{\partial r'} \frac{\partial r'}{\partial t}$  on obtient les lignes de champ électrique à l'extérieur du vortex :

$$\vec{E} = -v_L \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{1}{r'^2} (\sin\phi \hat{r} - \cos\phi \hat{\phi}) \quad (19)$$

La composante tangentielle du champ électrique est continue. On obtient ainsi le champ électrique à l'intérieur du cylindre:

$$\vec{E} = -v_L \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{1}{\xi^2} \hat{y} \quad (20)$$

De la loi d'ohm à l'intérieur du coeur normal on a :

$$\vec{E} = \rho_N \cdot \vec{j} \quad (21)$$

En combinant ces dernières relations on obtient  $v_L = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \rho_N \cdot j$

On réécrit cette relation comme :

$$\vec{v}_L = \rho_N \cdot \frac{\vec{j}}{B_{c2}} \quad (22)$$

Ceci n'est rien d'autre que la relation Bardeen-Stephen pour la vitesse de flux flow.

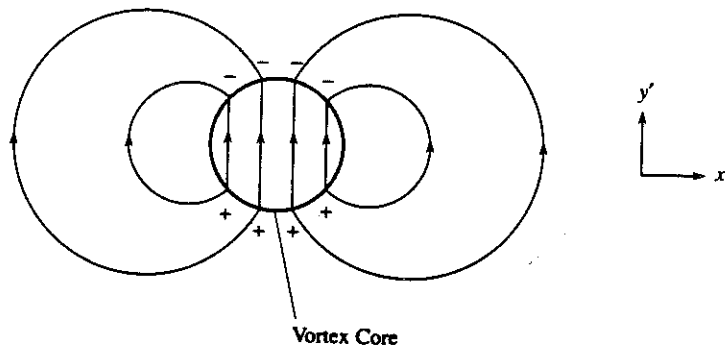


Fig.7 Lignes de champ électrique près d'un vortex qui bouge à vitesse  $v_L$ .

La résistance de flux-flow est donc :

$$\rho_{\text{FLUX FLOW}} = \rho_N \frac{B}{B_{C2}}$$

Cette relation simple peut être interprétée comme une résistance due à la fraction de l'échantillon qui est normal. Cette interprétation est simpliste (fig.8), car le mouvement des vortex est essentiel pour le mécanisme de dissipation : si les vortex étaient immobiles le courant passerait en dehors du coeur normal en restant dans la partie supraconductrice.

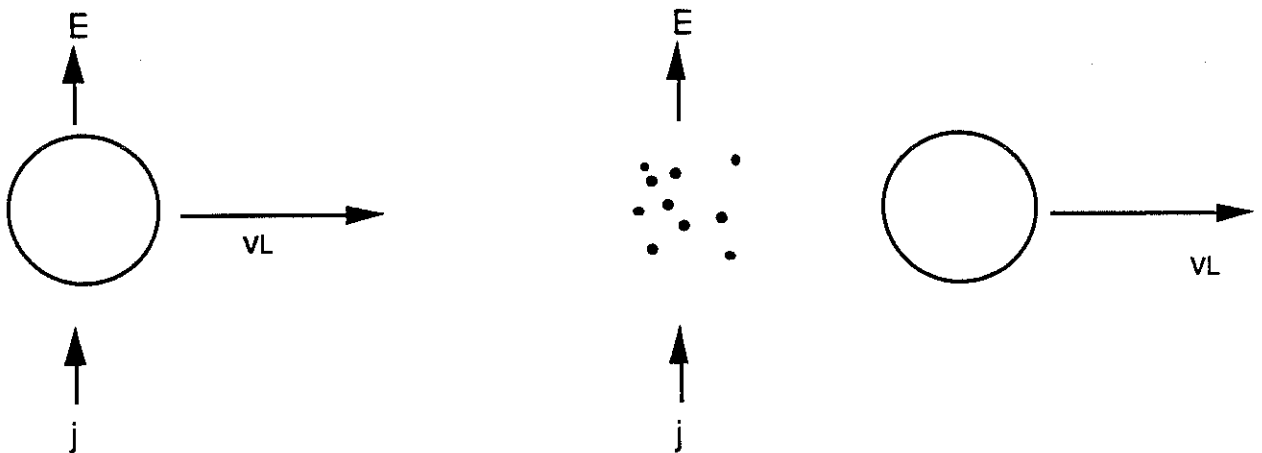


Fig. 8 Lorsque le coeur du vortex se déplace à vitesse  $v_L$  il laisse derrière lui des quasiparticules qui se recombinent en pair après un temps fini.

Le phénomène de flux-flow est néfaste pour toute application pratique des supraconducteurs sous champ magnétique élevé car ces derniers perdent leur caractéristique essentielle qui est une résistance nulle (fig.9-10). Ainsi l'état d'Abrikosov n'est pas réellement supraconducteur sauf peut-être pour des courants strictement parallèles aux lignes de flux.

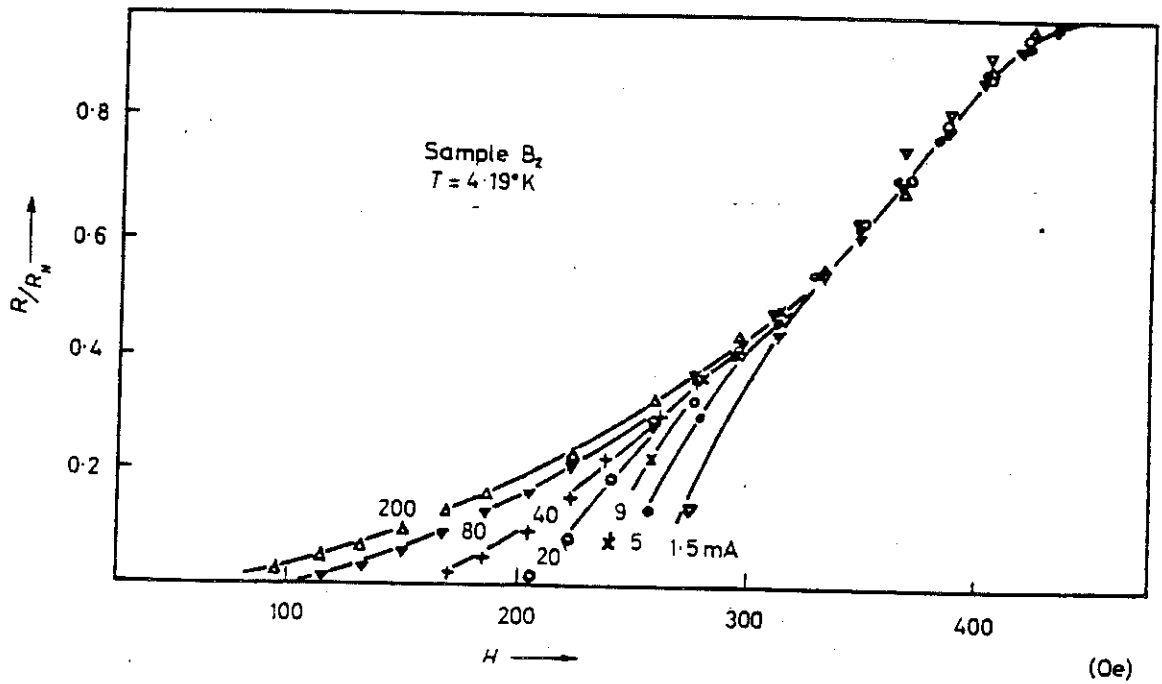


Fig.9 Courbes de magnétorésistance pour un cristal de Niobium-Tantale. La résistance de flux flow est observée au dessus de 300Oe (T=4.2K) (réf. 14)

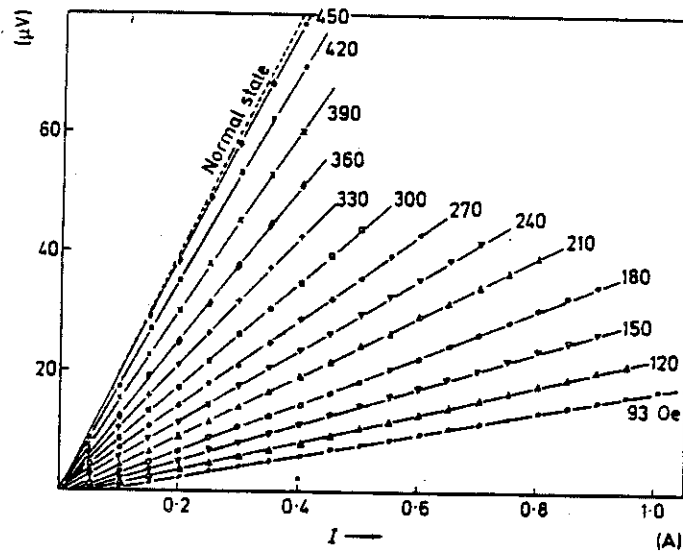


Fig.10 Caractéristiques V(I) pour le même cristal. Les caractéristiques sont ohmiques (flux-flow) et la pente (résistance) varie linéairement avec le champ.

### 3. Flux creep - mouvement d'un paquet de vortex.

La présence du piégeage empêche le mouvement des vortex. Les centres de pinning sont des endroits dans l'échantillon où la supraconductivité est affaiblie (lacunes, inclusions, amas de dislocations etc) résultant à une interaction attractive avec les vortex. Un vortex se loge sur un centre de pinning économise l'énergie perdue d'ue à la condensation du coeur. Pour avoir une force de pinning maximale il faut que la dimension du centre soit comparable à  $\xi$ .

Considérons le pinning d'un vortex isolé, ou d'un paquet de vortex en négligeant les interactions élastiques vortex-vortex. L'énergie volumique de pinning, caractéristique de l'interaction du centre avec le réseau, est une certaine fraction  $p$  de la valeur maximale  $\frac{\mu_0 H_c^2}{2}$ . Pour simplifier on considère une seule longueur caractéristique dans le problème. Le volume caractéristique dans lequel les vortex sont pinnés est égal à  $L^3$ . L'énergie totale d'interaction du centre de pinning avec le volume des vortex est égale à :

$$U = p \frac{\mu_0 H_c^2}{2} L^3 \quad (24)$$

Quand on injecte un courant il est énergétiquement plus favorable de déplacer le vortex vers la direction de la force de Lorentz. La densité de force étant  $jB$  la force totale est  $jBL^3$  et l'action de cette force est  $jBL^4$ .

A température nulle les vortex sont immobiles sauf si la force de Lorentz excède la force de pinning :

$$j_c B L^4 = U \quad (25)$$

Cette formule définit le courant critique de dépiégeage, qui en général est plus grand que le courant critique de "depairing" de G.L.

A température finie quelques vortex peuvent sauter sur une distance  $L$  à cause de l'activation thermique. Les tentatives de saut à des positions voisines se font avec une fréquence de vibration caractéristique  $\omega_0$ . Les sauts dans toutes les directions se moyennent à zéro en absence de courant électrique. La présence de courant favorise énergétiquement une direction de saut par rapport aux autres. On a ainsi :



$$v_{\text{creep}} = v_+ - v_- = v_0 \exp\left(-\frac{U - jBL^4}{kT}\right) - v_0 \exp\left(-\frac{U + jBL^4}{kT}\right) \Rightarrow$$

$$v_{\text{creep}} = 2 v_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{jBL^4}{kT}\right) \quad (26)$$

$v_0$  est la vitesse atteinte si tous les sauts étaient efficaces ( $v_0 = \omega_0 L$ ). L'échelle de courant caractéristique est :

$$j_T = \frac{kT}{BL^4} \quad (27)$$

On réécrit donc:

$$v_{\text{creep}} = 2 v_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{j}{j_T}\right) \quad (28)$$

On note que cette formule ne peut être valable que pour des courants inférieurs à  $j_c$  défini en (25), car sinon on n'a plus de barrière. Il est important de noter que le courant caractéristique  $j_T$  pour le mouvement en "creep"  $j_T$  est linéaire en  $T$ .

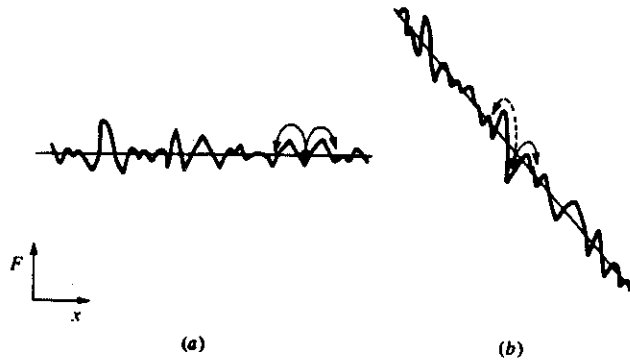


Fig.11 Potentiel de pinning (a) sans force de Lorentz (b) avec force de Lorentz.

La relation (28) est la relation de Anderson-Kim (réf. 10). Elle contient à la fois la dépendance en température et en courant. Pour une étude plus détaillée on doit inclure la variation de  $U$  avec  $B$ ,  $T$  et  $I$  (réf. 44-45).

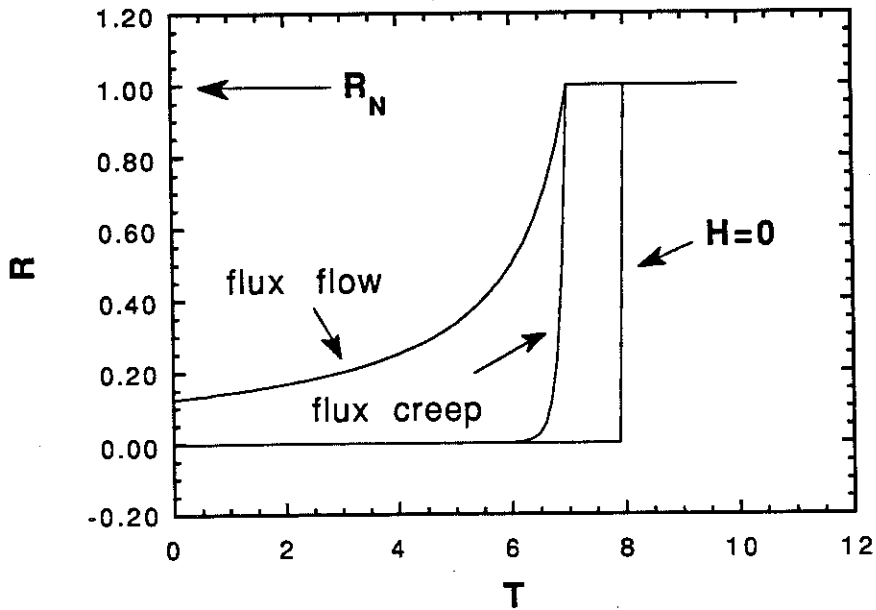


Fig. 12 Courbes typiques d'un supra classique sans pinning ("flow") et avec pinning ("creep"). On a supposé  $B_{c2}(0K)=40$  Tesla et  $U=50K(T_c-T)/T_c$ .  $T_c$  est 8K. Le champ appliqué est 5 Tesla. La courbe en flux-creep est prise pour un courant égal à  $j_T$ .

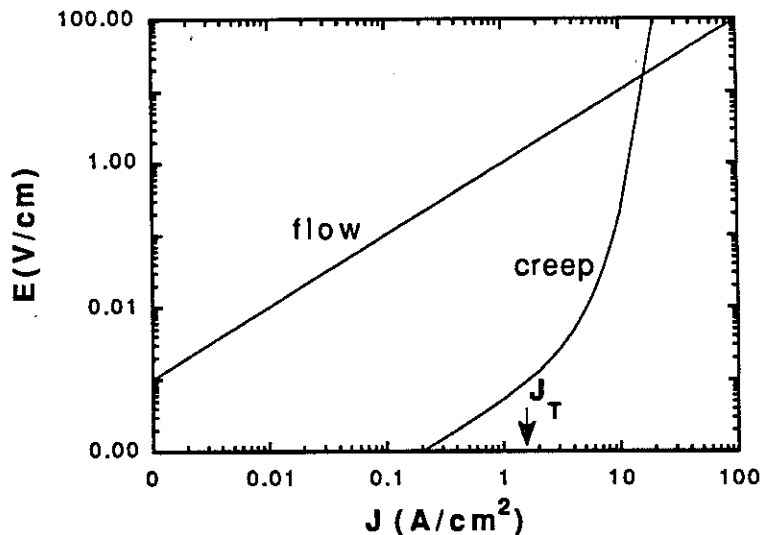


Fig.13 Caractéristique  $V(I)$  d'un supraconducteur classique avec et sans pinning. Mêmes hypothèses que pour les courbes précédentes. La courbe est tracée pour un température de 6K et un champ de 5 Tesla. La longueur caractéristique  $L$  est égale à  $1000\text{\AA}$ . Le courant caractéristique est  $j_T=1.6\text{A/cm}^2$ . Le préfacteur du  $p_{\text{creep}}$  est égal à 1. La résistance de flux-flow dans ces conditions est égale à  $\rho_N/2$ .

Dans les anciens supraconducteurs  $U$  était de l'ordre de 1200K. Ainsi le régime de flux creep la tension était mesurable seulement pour des courants élevés. Dans ce cas on peut approximer le  $\sinh$  par une exponentielle en obtenant ainsi:

$$v_{\text{creep}} = 2 v_0 \exp\left(-\frac{U}{\kappa T}\right) \exp\left(\frac{j}{j_T}\right) \quad (29)$$

On voit fig.11 que pour les faibles courants on trouve une loi ohmique avec une résistance très faible. Aux plus forts courants la courbe de flux creep croise celle de flux flow. Dans ce cas les approximations faites ne sont plus valables. En général on peut appliquer les relations de flux-creep tant que  $j < j_c$ . Le crossover exact des deux courbes dépend des détails du pinning. La théorie Anderson-Kim n'est pas assez élaborée pour prendre ces effets en compte.

Le régime ohmique pour  $j < j_T$  est appelé régime TAFF ("thermally activated flux-flow"). Il a été proposé par Kes et al (Réf.11) pour les nouveaux supraconducteurs. Dans ce régime les forces de Lorentz mises en jeu sont très faibles et la dissipation est principalement due à l'activation thermique, d'où son appellation. Son existence dans les supras hauts  $T_c$  est due à la valeur élevée du paramètre  $j_T$  qui est proportionnel à la température.

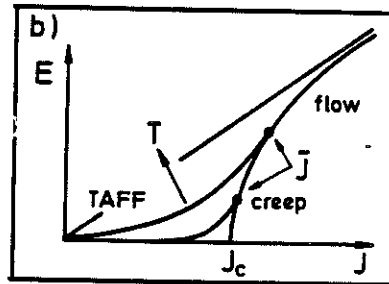
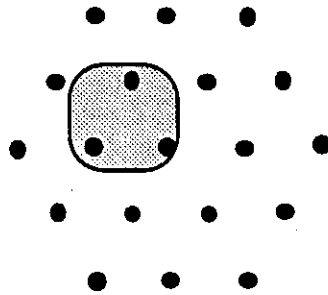


Fig. 14 Caractéristique  $V(I)$  globale d'un supraconducteur : quand le courant excède la valeur critique on retrouve un régime de flux flow.

#### 4. Pinning collectif

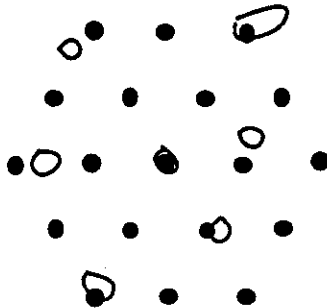
Une théorie plus élaborée en ce qui concerne les détails du pinning est celle développée par Larkin et Ovchinikov en 1979 (réf. 12). Cette théorie examine la compétition énergétique entre les forces de pinning et les forces élastiques du cristal d'Abrikosov. Le cristal cherche son minimum d'énergie en s'adaptant aux centres de pinning. Il en résulte un réseau d'Abrikosov polycristallin où l'ordre à longue portée est perdu. Les cristallites ont en moyenne un volume  $V_c$ . A l'intérieur de chaque cristallite les vortex sont rangés périodiquement. Le volume  $V_c$  est défini comme le plus grand volume à partir duquel les déformations excèdent une distance inter-vortex. Le volume des cristallites est d'autant plus grand que le cristal Abrikosov est dur (modules élastiques élevés) et que les forces de pinning sont faibles. Il est très important de faire la distinction entre les types de pinning rencontrés. Prenons deux cas extrêmes :

##### a. Un seul centre de pinning (pinning fort).



Un cristal d'Abrikosov dur reste entièrement ancré par ce seul centre et le courant critique est très grand. Par contre si le cristal d'Abrikosov est mou, ou même liquide, il se déplace plastiquement autour du centre et le courant critique est nul.

##### b. Densité élevée des centres de pinning (pinning collectif)



Un cristal d'Abrikosov dur conduit à une annulation en moyenne des forces car il n'est pas déformable. Dans ce cas le courant critique est nul. Par contre si le cristal d'Abrikosov est mou il se déforme élastiquement pour loger quelques vortex dans les centres de pinning et le courant critique est grand.

Dans un échantillon réel on peut rencontrer le cas a ou le cas b ou aussi un crossover entre les deux cas en fonction du champ et de la température ( la distance  $\alpha$  entre les vortex ou  $\lambda$  changent). Un tel crossover est à l'origine du "peak" effect observé dans les supraconducteurs classiques.

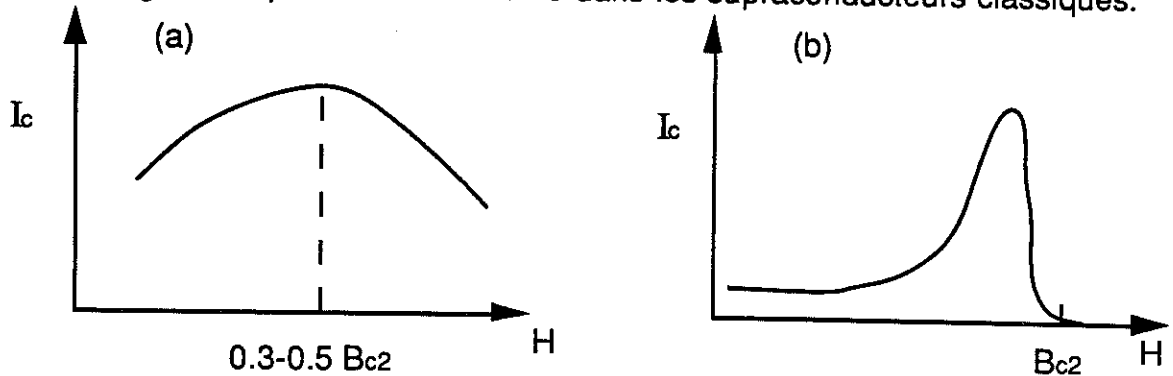


Fig. 15 (a) Courbe en cloche typique de la dépendance du courant critique en fonction du champ magnétique dans le cas du pinning fort .  
(b) "peak effect" dans le cas du pinning collectif.

Par la suite nous présentons les principaux résultats de la théorie du pinning collectif. On cherche à calculer le volume  $V_c$  à l'intérieur duquel subsiste l'ordre cristallin. On suppose une densité de centres uniforme. Le volume contient  $N$  centres de pinning avec  $N=n V_c$ . On suppose une force moyenne d'interaction de chaque centre avec le volume  $V_c$  égale à  $f$ . L'interaction globale des  $N$  centres avec le volume  $V_c$  résulte à une force totale  $F$  :

$$F=f\sqrt{N} \quad (30)$$

force de pinning dans  $V_c$

On remarque que la force n'est pas proportionnelle au nombre des centres mais à leur racine carrée. Ceci est dû à la compensation en moyenne de  $N$  forces indépendantes. Connaissant la force de pinning dans le volume  $V_c$  on peut déduire le courant critique maximum :

$$B \cdot j_c = \frac{f\sqrt{N}}{V_c} = f \sqrt{\frac{n}{V_c}} \quad (31)$$

force volumique

Cette formule contient beaucoup plus d'information que la formule de Anderson-Kim où le "bundle" de vortex de taille  $L^3$  était mal défini.

La conséquence la plus importante de l'équation (31) est que le courant critique est inversement proportionnel à la racine du volume  $V_c$  et donc diminue pour une dureté de réseau élevée. A titre de comparaison et pour souligner ce point important examinons le cas où la force de pinning est simplement proportionnelle au nombre des centres :  $F = f n$ . Dans ce cas le courant critique est :

$$B \cdot j_c = f \cdot n \quad (32)$$

et la dépendance en volume disparaît.

Dans la théorie du pinning collectif on suppose que les différentes parties du réseau (en moyenne de taille  $V_c$ ) bougent indépendamment. Ainsi les courants critiques sont définis uniquement par les effets à l'intérieur d'un seul domaine.

La dépendance en racine fait que le volume  $V_c$  augmente plus vite que la force de pinning dans le même volume et par conséquent la densité de force diminue. On peut calculer la valeur de  $V_c$  si on connaît les constantes élastiques du cristal d'Abrikosov. La déformation maximum à l'intérieur d'un domaine  $V_c$  est égale à  $\alpha$  (distance entre vortex) car si la déformation était plus grande l'ordre cristallin serait détruit, en contradiction avec la définition de  $V_c$ . L'énergie d'interaction avec les centres de pinning est :

$$E_{\text{pinning}} = f \cdot \sqrt{N} \cdot \alpha \quad (33)$$

énergie = force totale · déplacement total

Cette énergie intervient avec un signe négatif car le système réduit son énergie en s'ajustant sur les centres de pinning. D'autre part, le coût en énergie élastique de la déformation est :

$$E_{\text{élastique}} = c_{66} \left(\frac{\alpha}{R_c}\right)^2 + c_{44} \left(\frac{\alpha}{L_c}\right)^2 \quad (34)$$

énergie volumique

La compression est négligée car le module de compression  $c_{11}$  est très grand. Les déformations correspondent donc surtout à des cisaillements. L'énergie totale est la différence entre les deux expressions :

$$E_{\text{totale}} = c_{66} \left(\frac{\alpha}{R_c}\right)^2 + c_{44} \left(\frac{\alpha}{L_c}\right)^2 - \frac{f\sqrt{N} \alpha}{V_c} \quad (35)$$

énergie volumique

En minimisant par rapport aux longueurs  $R_c$  et  $L_c$  on obtient :

$$\begin{aligned} R_c &= \sqrt{32} \frac{c_{66}^{3/2} c_{44}^{1/2} a^2}{n f^2} \\ L_c &= \frac{8\alpha^2 c_{66} c_{44} \alpha^2}{n f^2} \\ V_c &= \frac{256 \alpha^6 c_{44}^2 c_{66}^4}{n^3 f^6} \end{aligned} \quad (36)$$

En remplaçant dans (31) on a le courant critique :

$$B_{jc} = \frac{n^2 f^2}{16\alpha^3 c_{44} c_{66}^2} \quad (37)$$

Comme on avait déjà annoncé on voit que l'augmentation des constantes élastiques du cristal réduit le courant critique. Dans un régime de pinning collectif un liquide de vortex ( $c_{66}=0$ ) aurait un courant critique infini. Evidemment ceci nécessite une densité de vortex élevée (d'ordre  $1/\alpha^3$ ).

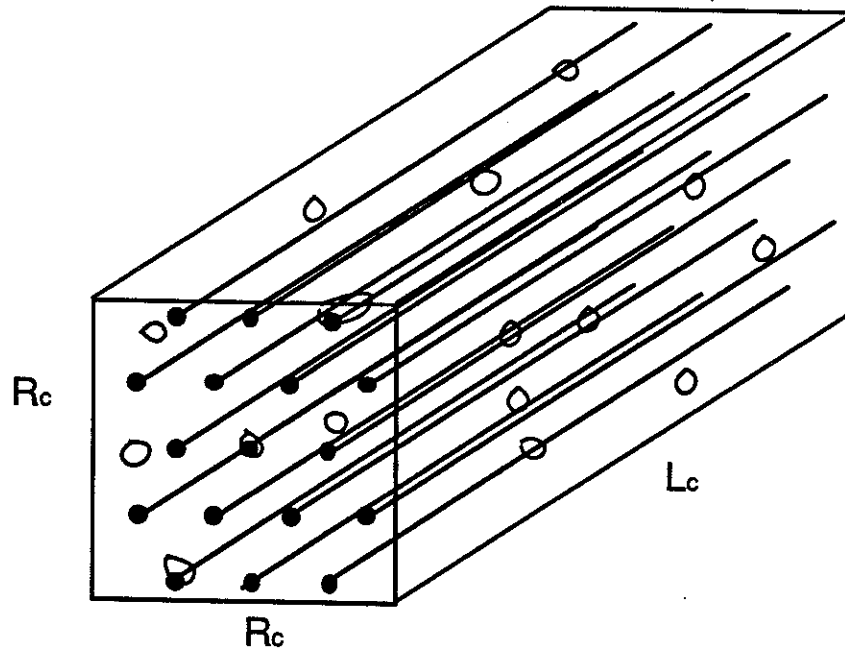


Fig. 16 Cristallite du réseau Abrikosov de volume  $R_c^2 L_c$

Regardons maintenant ce qui se passe quand le champ varie. Des formules (7-9) on voit que  $c_{44}$  est pratiquement constant mais  $c_{66}$  varie comme  $(1-b)^2$ . La force d'interaction de chaque centre avec le réseau varie comme  $1-b$ . Le courant critique de la formule (37) varie donc peu avec le champ magnétique et dépend essentiellement de la densité des centres de pinning.

Un nouveau régime apparaît quand on se rapproche de  $H_{c2}$ . Le module  $c_{66}$  baisse beaucoup et par conséquent le volume  $V_c$  diminue fortement. Il arrive un moment où la dimension  $R_c$  devient comparable à la longueur de pénétration  $\lambda$ . Dans ce cas on ne peut plus utiliser l'approximation locale (le champ magnétique ne varie plus à l'intérieur de  $V_c$ ) et il faut faire intervenir la dispersion spatiale du module  $c_{44}$  (déformations à petite longueur d'onde). La décroissance importante du  $c_{44}$  due à cet effet produit un "ramolissement" du réseau et donc une amélioration du pinning. Ceci explique le pic du courant critique observé près de  $B_{c2}$ .

Tant que  $R_c$  diminue le courant critique augmente. Quand  $R_c$  devient comparable à  $\alpha$  il ne peut plus diminuer. Dans ce cas on a un seul vortex ancré sur la longueur  $L_c$ . On renormalise l'énergie élastique en minimisant seulement par rapport à  $L_c$  ( $R_c \sim \alpha$ ). On obtient :

$$L_c = \left( \frac{4c_{44} \alpha^2}{n f^2} \right)^{2/3} \quad (38)$$

où  $c_{44}$  est le module renormalisé dans le cas non local :

$$c_{44} = c_{44} \left( \frac{1-b}{k^2} \right) \quad (39)$$

En reportant ce terme dans la relation donnant le courant critique on trouve que maintenant le courant critique diminue comme la force  $f$ . Celle-ci s'annule comme  $1-b$  et on comprend la chute du courant critique après son maximum.

Que se passe-t-il si la densité des centres est faible, inférieure à  $1/V_c$ ? Le pinning collectif n' a plus de sens et il faut considérer les déformations dues à un seul centre (fig. 15). On regarde la déformation  $u$  du vortex piégé par ce centre. Dans ce cas on a :



$$E_{\text{totale}} = \left\{ c_{66} \left( \frac{u}{\alpha} \right)^2 + c_{44} \left( \frac{u}{L} \right)^2 \right\} a^2 L - f u \quad (40)$$

énergie

d'où on obtient :

$$L = \alpha \left( \frac{c_{44}}{c_{66}} \right)^{1/2} \quad (41)$$

$$u = \frac{f}{\alpha} \frac{1}{\sqrt{c_{44} c_{66}}} \quad (42)$$

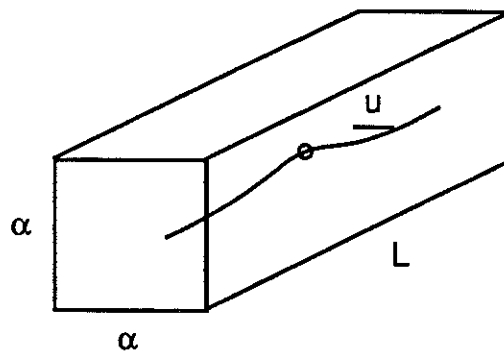


Fig. 17 Déformation à un seul vortex piégé par un centre.

Si le déplacement est plus grande que la distance entre vortex la déformation est irréversible (plastique). La condition est donc:

$$u > \alpha \quad \Rightarrow \quad f > \alpha^2 \sqrt{c_{44} c_{66}} \quad (43)$$

Une sommation directe des forces de pinning est correcte dans ce cas et le courant critique est :

$$B_{jc} = f n \quad (44)$$

Ceci correspond à la courbe en cloche de la fig. 15.

### 5. Courants critiques du Niobium

Il est intéressant de comparer ces théories avec les expériences effectuées sur le Niobium monocristallin (réf. 13). Un phénomène très intéressant

est observé dans ce cas: le courant critique dépend de l'histoire thermique ou magnétique du cristal d'Abrikosov. Si le réseau de vortex est formé à température fixe, en augmentant le champ le courant critique est faible. Au cours de la montée du champ la distance entre les vortex change. Ces derniers ne sont pas très mobiles et le cristal formé est mal adapté à la structure sous-jacente des centres de pinning. Par contre si le réseau est formé à champ fixe en baissant la température en dessous du  $T_c(H)$ , le courant critique est optimum parce que les vortex se trouvent depuis le début à leur position d'équilibre. De surcroît ils sont très mobiles car les modules élastiques s'annulent à  $T_c$ . Ainsi ils s'adaptent au mieux possible aux centres de pinning et le courant critique est maximum.

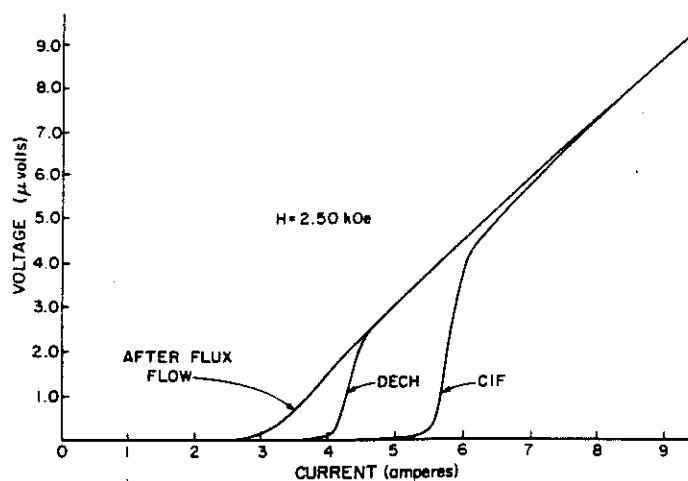


Fig.18 Courbes  $V(I)$  d'un monocristal de Niobium pour un champ de 0.25 Tesla à 4.2 K. Les différentes courbes correspondent à différents processus de formation du cristal d'Abrikosov. CIF: refroidissement sous champ fixe, DECH: descente du champ à température fixe (réf.13).

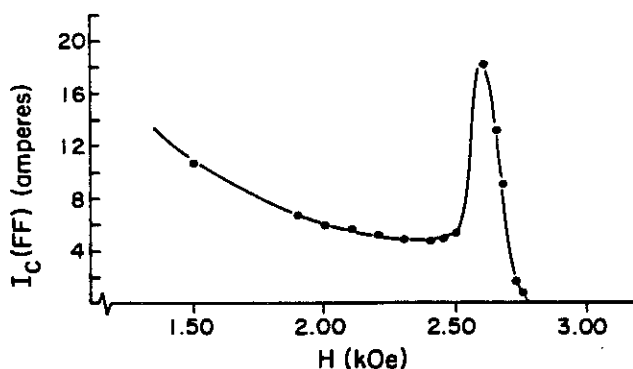


Fig. 19 Peak effect dans le même cristal ( $T=4.2K$ )

### iii. Supraconducteurs haut $T_c$ : limites de l'approximation du champ moyen

#### 1. Longueurs caractéristiques -Région Critique

Le problème physique qui se pose pour les nouveaux supraconducteurs est l'apparition éventuelle de nouvelles phases quand les fortes fluctuations thermiques rentrent en jeu. Dans les supras haut  $T_c$  les interactions magnétiques sont de longue portée (longueurs de pénétration  $\sim 3000\text{\AA}$ ) faisant ainsi intervenir un grand nombre de lignes de flux. Les effets de fluctuations thermiques sont accentués par les très petites longueurs de cohérence: une goûtelette supra de très petit volume ( $\xi^3$ ) peut être créée avec peu d'énergie nécessaire. Pour la même raison les énergies mises en jeu par le pinning sont petites et comparables à l'énergie thermique disponible pour une grande plage de température.

Type II (Conventional Superconductors)					
Material	$T_c$ (K)	$\lambda_{GL}(0)$ (nm)	$\xi_{GL}(0)$ (nm)	$\Delta_o$ (meV)	$H_{c2,o}$ (T)
Pb-In	7.0	150	30	1.2	0.2
Pb-Bi	8.3	200	20	1.7	0.5
Nb-Ti	9.5	300	4	1.5	13
Nb-N	16	200	5	2.4	15
PbMo <sub>6</sub> S <sub>8</sub>	15	200	2	2.4	60
V <sub>3</sub> Ga	15	90	2-3	2.3	23
V <sub>3</sub> Si	16	60	3	2.3	20
Nb <sub>3</sub> Sn	18	65	3	3.4	23
Nb <sub>3</sub> Ge	23	90	3	3.7	38

Type II (High-Temperature Superconductors)					
Material	$T_c$ (K)	$\lambda_{a,b}$ (nm)	$\lambda_c$ (nm)	$\xi_{a,b}$ (nm)	$\xi_c$ (nm)
La <sub>1.85</sub> Sr <sub>0.5</sub> CuO <sub>4</sub>	40	80	400	4	0.7
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	95	30	200	3	0.4
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	85	25	500	4	0.2
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110				
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	108				
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	125				

Fig.20 Longueurs caractéristiques dans les anciens et les nouveaux supraconducteurs (réf. 15).

La longueur de cohérence dans les anciens supraconducteurs était 10 à 100 fois plus grande que pour les hauts  $T_c$  (fig. 20). Ceci ramené au volume d'une goutte supra donne une différence de 4 à 6 ordres de grandeur. De surcroît, l'énergie thermique disponible dans les hauts  $T_c$  est 10 fois plus grande. Les effets de fluctuation sont donc très importants dans toutes les expériences. L'exemple le plus parlant est l'allure de la transition résistive dans les nouveaux supras : celle ci est complètement disymétrisée par rapport à  $T_c$  avec une courbure très prononcée dès 10 K au dessus  $T_c$  (fig. 22). Dans toutes les propriétés expérimentales des hauts  $T_c$  (aimantation, résistivité, susceptibilité etc) on trouve cet arrondissement au dessus de  $T_c$ . Le critère de Ginzburg définit la plage de température dans laquelle les fluctuations sont tellement importantes qu'on ne peut plus appliquer la théorie du champ moyen :

$$F_s = \frac{f_s}{\text{énergie volumique de condensation}} \cdot \frac{V_p}{\text{volume de la fluctuation}} \sim kT \quad \text{critère de Ginzburg (45)}$$

A l'intérieur de cette plage de température la valeur moyenne de  $|\psi|$  n'est plus une bonne variable et on rentre dans un régime critique. Le critère peut se mettre sous la forme:

$$\frac{T-T_c}{T_c} = \left( \frac{\xi(0)^3 \Delta c}{k_B} \right)^{-2} \quad (46)$$

$T-T_c$  est l'étendue de la région critique et  $\Delta c$  est la discontinuité de la chaleur spécifique à  $T_c$  due à la condensation des paires.

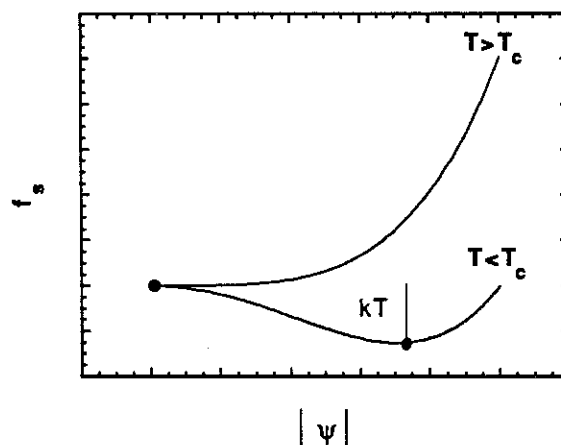


Fig.21 Quand l'énergie de condensation d'une paire devient comparable à  $kT$  on rentre dans la région critique.

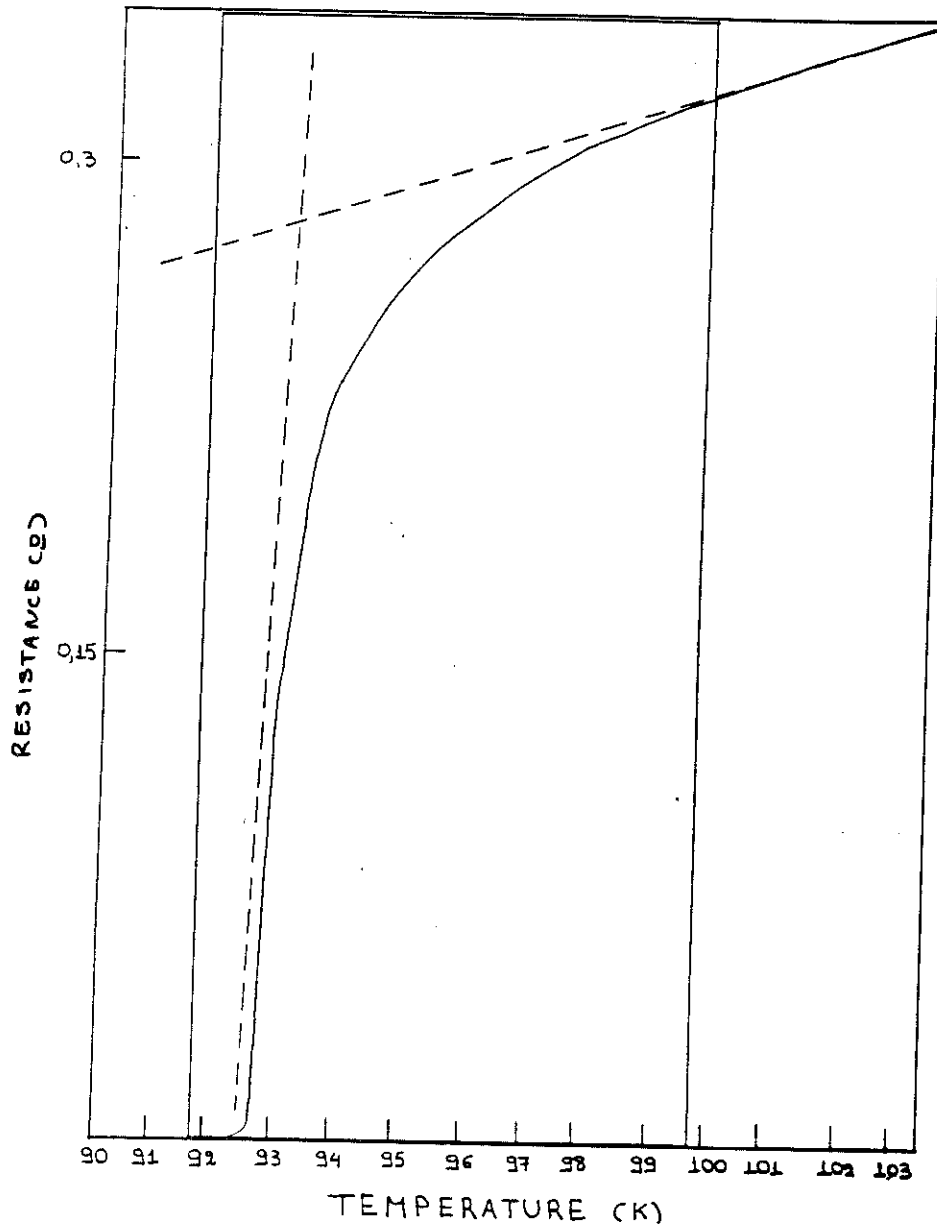


Fig.22 Transition résistive d'un monocristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  à champ nul. La transition est dissymétrisée par rapport à  $T_c$  à cause des fluctuations thermiques.

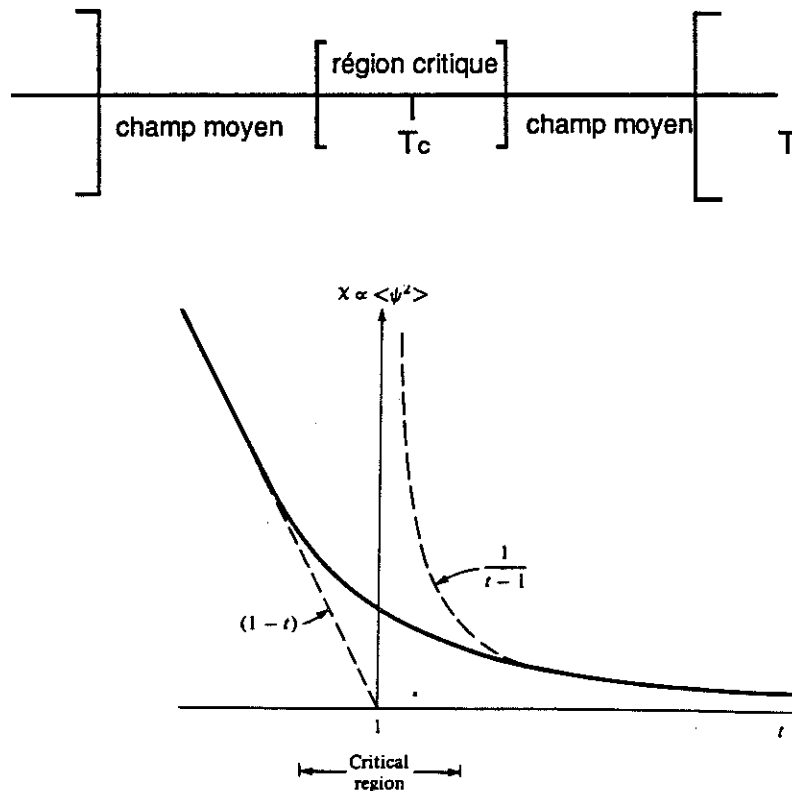


Fig.23 Variation de la densité de paires près de  $T_c$ . La théorie de champ moyen prévoit une densité de paires strictement nulle dessus  $T_c$ , qui croît de manière continue sous  $T_c$  (transition du 2ème ordre). La prise en compte des fluctuations donne une densité non nulle au dessus  $T_c$  qui diverge à la température critique. La divergence est coupée par le crossover dans la région critique où la valeur moyenne de  $|\psi|$  n'est plus une bonne variable.

Le critère de Ginzburg donne une plage critique de  $10^{-11}K$  pour un supraconducteur classique comme le Sn (étain) et de 7K pour les hauts  $T_c$  considérés comme des systèmes bidimensionnels. Si on considère le système comme tridimensionnel la région critique est plus petite et correspond à 0.5K.

Après ces considérations énergétiques regardons ce qui se passe dans l'espace réel. Dans les anciens supras on avait environ 1 million de paires supras dans le volume d'une seule paire ( $\xi_0^3=(1000\text{\AA})^3, n=10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ). Dans les nouveaux supras ce nombre est réduit de manière dramatique: 1 à 2 paires sont contenues dans le volume d'une seule paire. Ainsi une théorie de champ moyen microscopique comme la théorie BCS n'est peut être pas applicable dans ce cas.

## 2. Depinning thermique

Les mêmes arguments sont valables en présence des champs magnétiques. Les longueurs de pénétration sont très grandes, rendant ces supraconducteurs de type II extrême. Il en résulte un affaiblissement des interactions magnétiques entre vortex et une interaction à longue portée même pour des champs modérés (1T,  $\alpha \approx 500 \text{ \AA}$ ). Le réseau d'Abrikosov est donc très mou et peut-être instable à cause des fluctuations thermiques. Les effets de fluctuations sont renforcés dans les composés très anisotropes (comme ceux aux Bismuth) dû à l'affaiblissement du module de tilt pour des faibles déformations selon l'axe c. Ceci peut amener à un découplage magnétique total entre les différents plans (réf.16).

Cependant, suivant l'argumentation développée au paragraphe précédent, on s'attendrait à une plus grande efficacité du pinning dans les hauts  $T_c$ : le réseau est déformable et peut s'adapter de manière optimum à une distribution de pinning donnée. Pourtant ceci n'est pas le cas car un autre phénomène prend lieu : le depinning thermique. Ce phénomène est différent du crossover classique entre le mécanisme de "creep" au mécanisme de "flow", où seules les énergies de pinning vis à vis les énergies thermiques interviennent. Le depinning thermique est un effet différent qui est lié à la portée de la force de pinning. Dans les hauts  $T_c$  l'étendue est très courte à cause des petits  $\xi$ . Ainsi, les vibrations du réseau deviennent comparables avec la taille des centres à une certaine plage de température et le potentiel de pinning est entièrement effacé.

On a donc l'apparition d'un nouveau régime dans lequel l'amollissement du réseau a des effets surprenants et opposés à ceux existant dans les anciens supras. Au dessus du depinning thermique seuls les défauts étendus sur plusieurs longueurs de cohérence (comme les plans des mâcles ou la surface du cristal) restent efficaces. Tous les petits défauts denses sont complètement effacés. Dans ce cas une transition éventuelle dans l'état des vortex (solide-liquide) va être nettement visible à la réponse dynamique du système. Cette transition ne serait pas visible dans un régime de pinning collectif.

### 3. Survol expérimental

Quels sont les principaux faits expérimentaux qui différencient les hauts  $T_c$  par rapport aux anciens, vis à vis de leur propriétés sous champ magnétique? Nous allons exposer ceux qui nous semblent les plus importants.

#### A. Elargissement de la transition résistive sous champ.

Comme on a vu, dans un supra classique avec pinning la transition résistive est simplement décalée à plus basse température sans changement particulier de sa forme. Par contre, dans les nouveaux supras l'allure des courbes dépend très fortement de l'amplitude du champ appliqué et de son angle avec les plans  $ab$ .

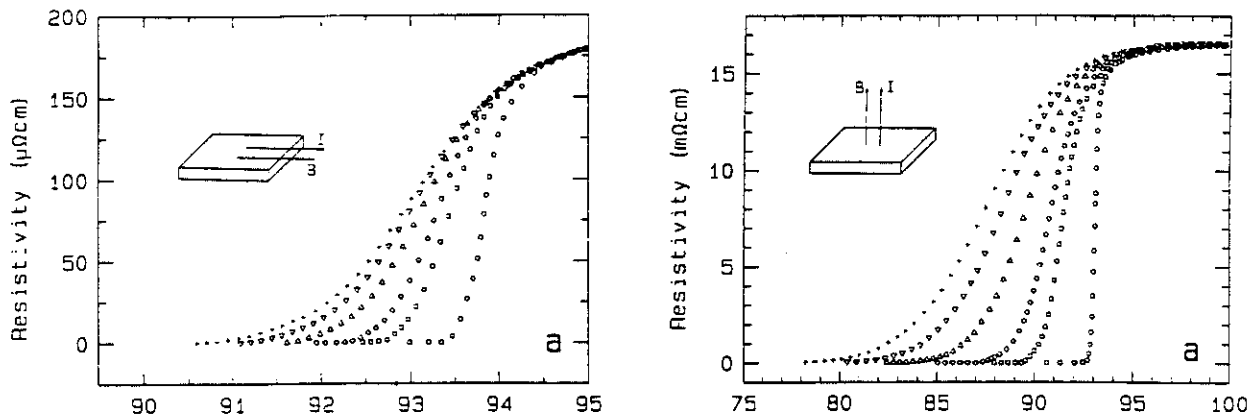


Fig.24 Elargissement de la transition résistive sous champ magnétique mesurée sur des monocristaux YBaCuO (réf.17) pour deux orientations du champ magnétique ( $H//ab$  et  $H//c$ ) entre 0 et 8T. Dans les deux cas le courant de transport est parallèle au champ appliqué et il n'existe pas de force de Lorentz macroscopique.

Comme on voit la transition est large pour les champs parallèles à  $c$ . Ceci est compréhensible car les champs critiques sont plus faibles dans cette direction à cause de l'anisotropie du matériau. Une étude détaillée de la résistance en fonction de l'angle est faite par Martinez et al (réf18) sur le composé

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ils montrent que  $R(H,\theta)$  varie comme  $\frac{\epsilon}{\sqrt{\cos^2\theta + \epsilon^2\sin^2\theta}}$  qui



correspond à un modèle classique Ginzburg-Landau anisotrope ( $\epsilon = \lambda_c / \lambda_{ab}$   
 $= \sqrt{\frac{M_c}{M_{ab}}} \sim 10$ )

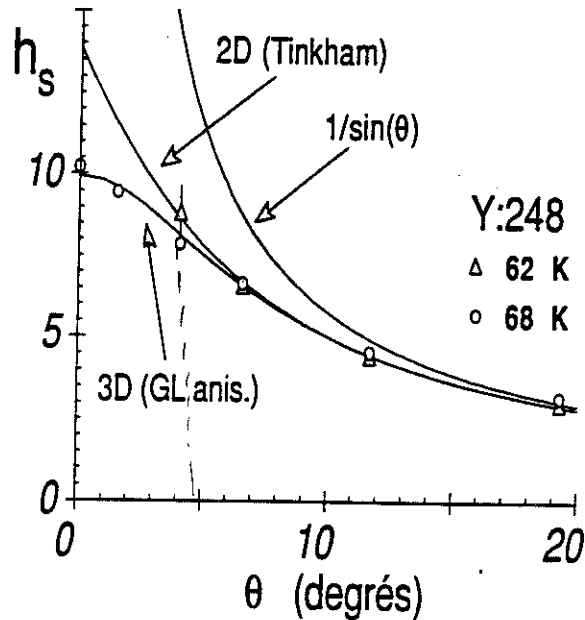


Fig.25 Fonction  $h_s(\theta)$  décrivant la dépendance angulaire du champ critique :

$$h_s(\theta) = \frac{B_s(\theta)}{B_s(\theta=0)} \quad (\theta=0 \text{ correspond à } H//ab).$$

Si on trace la résistivité non pas en fonction de  $H$  mais en fonction de la variable réduite  $H/h_s$  on trouve une seule courbe, qui contient tous les effets d'orientation du champ vis à vis le cristal.

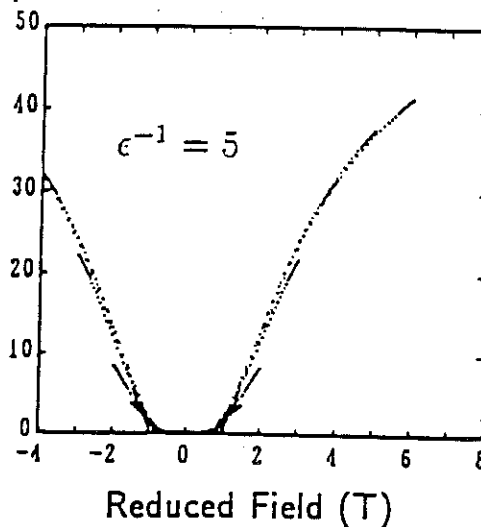


Fig. 26 Courbe universelle de la magnétorésistance qui contient toutes les orientations du champ entre  $\theta=0$  et  $\theta=90$  (réf. 19).

La principale différence entre le composé YBaCuO et les composés en Bi est que cette loi d'échelle ne s'applique pas à ces derniers. Les composés au Bismuth sont quasi-bidimensionnels et seule la composante  $H//c$  (loi d'échelle en  $1/\sin\theta$ ) intervient. Le rapport des masses effectives  $\Gamma = M_c/M_{ab}$  est pour les deux composés (réf. 19):

$$\begin{aligned} \text{YBaCuO} &: \Gamma=30 \\ \text{BSCCO} &: \Gamma=3000 \end{aligned}$$

La question physique qui se pose est l'identification du mécanisme de dissipation qui conduit à une transition aussi élargie.

- a. C'est peut-être un mécanisme basé sur la force de Lorentz
- b. C'est peut-être un mécanisme lié aux fluctuations supraconductrices sous champ.

La difficulté expérimentale provient du fait qu'on ne sait pas où situer  $T_c(H)$  dans les courbes de fig.24. La transition supraconductrice dans l'état mixte apparaît comme un passage continu sans singularités sur une quantité observable. Est-elle vraiment une transition de phase? Des expériences de chaleur spécifique sous champ magnétique montrent aussi un élargissement anormal de la transition sous champ (réf. 20).

Y-a-t-il des vortex dans la région élargie, et si oui à quelle température apparaissent ils? On peut essayer de comprendre en étudiant la réponse du système à une force de Lorentz variable. La force de Lorentz conduit à une dissipation proportionnelle à  $\sin^2\phi$ ,  $\phi$  étant l'angle entre le courant et le champ appliqué. Ceci a été observé par Kwok et al (réf. 21) dans une expérience ingénieuse où le cristal est tourné dans le champ magnétique de manière à faire varier l'angle entre le champ et le courant sans varier l'orientation du champ vis à vis de l'échantillon. On se place ainsi sur un point fixe du diagramme de phase thermodynamique, et on élimine les problèmes dûs à l'anisotropie des champs critiques.

La loi en  $\sin^2\phi$  est superposée à un "background" résistif assez élevé (fig.27). De surcroît un nouveau effet apparaît: quand la force de Lorentz est maximale une chute brutale de la résistivité est observée, à la température même où la résistance tend vers zéro en absence de la force de Lorentz.

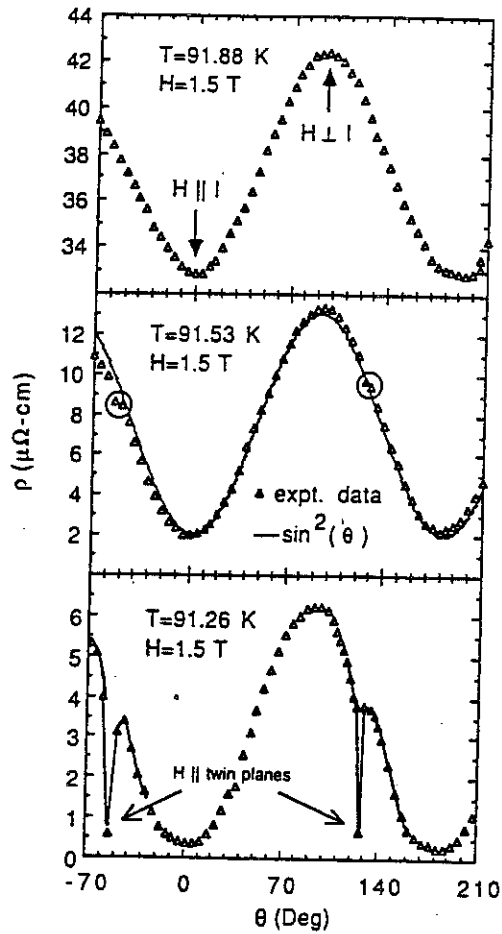


Fig.27 Dépendance angulaire de la résistance en fonction de l'angle entre le champ et le courant de transport : preuve de l'action de la force de Lorentz (réf. 21)

En conclusion, les vortex existent dans la plage de température où la transition est élargie. On peut déduire à quelle température ils apparaissent en comparant les courbes à force de Lorentz nulle et à force maximale :

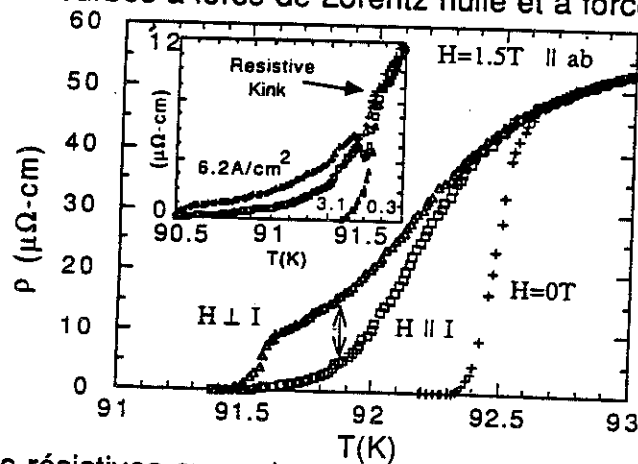


Fig.28 Courbes résistives avec et sans force de Lorentz dans la région de la transition élargie.

Puisque les vortex sont là et qu'ils sont mobiles, on ne peut pas affirmer qu'ils ne contribuent pas à la dissipation même quand la force macroscopique est nulle. Comme on l'a déjà vu, les lignes de flux ne sont pas rigides mais peuvent être déformées localement à cause des fluctuations thermiques. Ainsi au niveau microscopique il existe toujours une force de Lorentz agissant pendant un temps court sur la partie du vortex qui n'est pas parallèle au champ. La dissipation résultante est d'une forme plus complexe que le flux flow classique, car les parties du vortex susceptibles de dissiper sont créés par l'activation thermique.

Le dédoublement des courbes fig.25 est intéressant. A haute température il n'y a pas de distinction entre la configuration  $F_{\text{Lorentz}}=0$  et  $F_{\text{Lorentz}}=\text{max}$ . A basse température la différence est prononcée. L'explication est la suivante: les fluctuations d'une ligne sont très fortes à haute température près de  $T_c$  où les modules élastiques sont très petits et la tension de ligne est extrêmement petite. En baissant la température les lignes deviennent progressivement plus rigides en faisant paraître nettement la différence entre  $I//H$  et  $I \perp H$  (fig. 27)

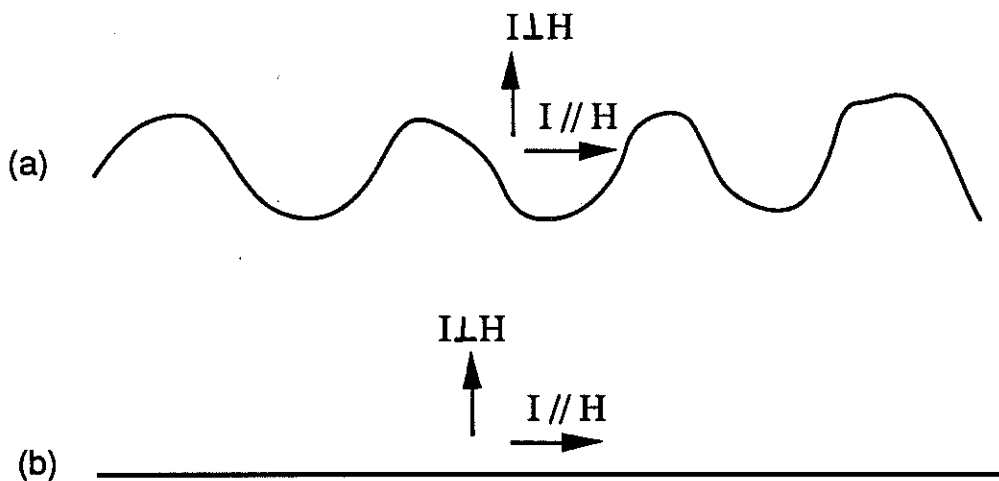


Fig. 29 (a) Ligne de vortex fortement fluctuante. La force de Lorentz ressentie est très semblable pour les deux orientations du courant.  
 (b) Ligne de vortex rigide. Les deux configurations de courant sont maintenant nettement distinctes.

Revenons à la discontinuité de la résistance qui est observée pour la force de Lorentz maximale. Cette discontinuité apparaît à la température où l'autre courbe tend vers zéro (donc selon notre interprétation vers la température où les lignes de flux deviennent rigides). Notons maintenant un fait très important : la discontinuité est observée de manière nette seulement pour les échantillons de très bonne qualité (réf. 22). Le phénomène responsable de cette chute brutale de la résistance est donc très sensible au désordre et au pinning. Par contre les résultats à  $F_{\text{Lorentz}} = 0$  sont très reproductibles parmi différents échantillons de bonne ou mauvaise qualité. Le phénomène qui produit l'élargissement est donc insensible au désordre. Ceci est cohérent avec notre interprétation où la région élargie est une région de fortes fluctuations thermiques et où toute distribution spécifique de pinning dans l'échantillon est effacée. En dessous de la température où se produit la chute brutale, on entre dans une région où les vortex commencent à se figer et sont capables de reconnaître les différences du motif de pinning d'un échantillon à l'autre. Cela serait-il la signature de la formation du cristal d'Abrikosov non pas à  $T_c$  mais à une température plus basse? On va essayer de répondre à cette question au chapitre VI avec nos propres mesures.

### B. Ligne d'irréversibilité

Pendant ce survol rapide des propriétés des hauts  $T_c$  sous champ magnétique on ne peut pas oublier la ligne d'irréversibilité. Cette ligne sépare le diagramme de phase en deux régions : la région haute température où les vortex sont libres d'entrer ou sortir de l'échantillon et l'aimantation est réversible de la région où les vortex sont ancrés et l'aimantation est irréversible. La première observation d'une aimantation réversible sur les hauts  $T_c$  a été faite par Muller et al en 1987 (réf. 23) et a amorcé une investigation intense dans le monde entier pour éclaircir son origine. Une aimantation réversible signale la disparition des courants critiques, chose néfaste pour les applications technologiques des nouveaux supraconducteurs. Un fait remarquable est que l'introduction artificielle des défauts dans le supraconducteur (implantation ionique) augmente les courants critiques mais ne modifie pas la ligne d'irréversibilité qui apparaît comme une caractéristique intrinsèque de tous ces matériaux. La ligne d'irréversibilité, la ligne d'annulation des courants critiques et la ligne de la chute brutale de la

résistivité sont des lignes proches. Malheureusement il n'existe pas une comparaison directe sur un même échantillon car elle nécessite un grand nombre d'expériences différentes sur le même monocristal.

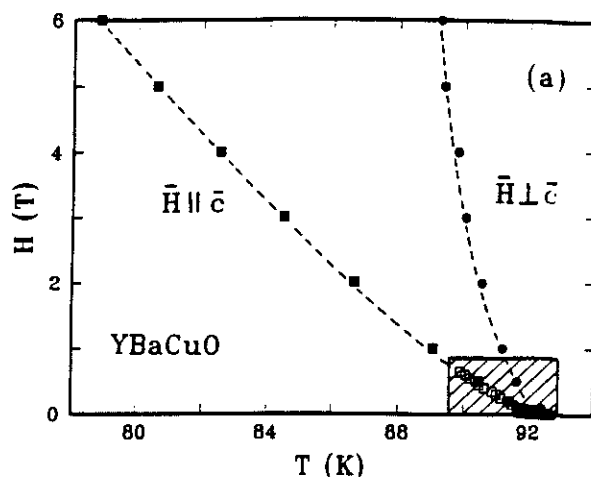


Fig.30 Ligne d'irréversibilité magnétique d'un cristal YBaCuO de haute qualité (réf. 24)

#### iv. Etat des vortex-transitions de phase

##### 1. Fusion du cristal d'Abrikosov

Quelle est la phase à l'équilibre thermodynamique dans un supraconducteur à haute température critique en absence de désordre et de pinning? Est-ce que le diagramme de phase des hauts  $T_c$  correspond à celui donné par la théorie du champ moyen (fig.1)?

Parmis les deux phases supraconductrices sous champ magnétique (état Abrikosov et état Meissner) l'état Meissner (pendant lequel le champ est expulsé) est le plus stable vis à vis des fluctuations thermiques et du désordre. L'état Abrikosov peut présenter des instabilités quand les fluctuations thermiques sont fortes (haut  $T$ ) ou quand l'interaction magnétique entre les vortex est faible (grand  $\kappa = \lambda/\xi$ ). L'instabilité est renforcée par l'anisotropie selon l'axe  $c$  ( $\lambda_c > \lambda_{ab}$ ) qui rend le couplage magnétique entre les plans voisins très faible. Il est donc envisageable qu'en traversant la ligne  $H_{c2}$

on n'obtienne pas un réseau régulier des lignes de vortex mais plutôt une nouvelle phase fortement fluctuante appelée liquide de vortex. Dans ce cas la ligne  $H_{c2}$  ne désigne plus une vraie transition de phase mais plutôt un crossover : au dessus cette ligne tout est pratiquement dans l'état normal, l'amplitude du paramètre d'ordre fluctue mais on ne peut pas parler de vortex; en dessous de cette ligne une forte tendance à former des paires apparaît, accompagnée des fluctuations de la phase du paramètre d'ordre. Pourtant l'ordre à longue portée, nécessaire pour une vraie transition de phase, n'est pas établi. Ce n'est qu'à  $T_m$ , la température de création du cristal d'Abrikosov, où la vraie transition prend lieu.

La température de fusion  $T_m(H)$  a été calculée par Brandt (réf.25) et Sudbo (réf.26) en utilisant la théorie d'élasticité non-locale du réseau des vortex. Grâce à cette théorie on peut calculer le spectre de phonons du réseau de vortex et obtenir ainsi le déplacement moyen des lignes de flux autour de leur position d'équilibre. Le critère de Lindemman, appliqué classiquement dans les solides réels (réf. 27), nous dit que la fusion prend lieu grosso-modo quand le déplacement moyen  $\langle u^2 \rangle^{1/2}$  des atomes dépasse une certaine fraction de leur distance interatomique, disons 1/10. Ce critère a été appliqué pour le réseau des vortex dans les hauts  $T_c$  résultant à une température de fusion bien inférieure à  $T_c$  (fig.29).

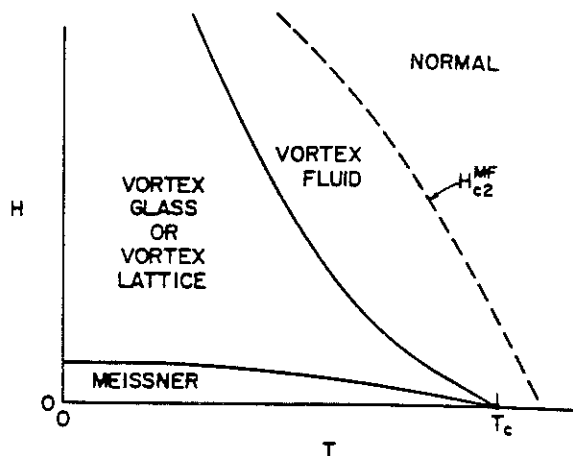


Fig.31 Diagramme thermodynamique d'un supraconducteur idéal type II avec forte présence de fluctuations thermiques. La ligne de fusion désigne la vraie transition en absence du désordre (réf.28).

Il est intéressant de noter que la phase liquide n'apparaît pas seulement au dessus de  $T_m$  mais aussi de manière réentrante entre l'état Meissner et l'état Abrikosov (fig. 30) quand les inductions magnétiques sont très faibles. Dans ce cas les vortex sont très éloignés, ils ne ressentent plus d'interaction et l'état ordonné est instable.

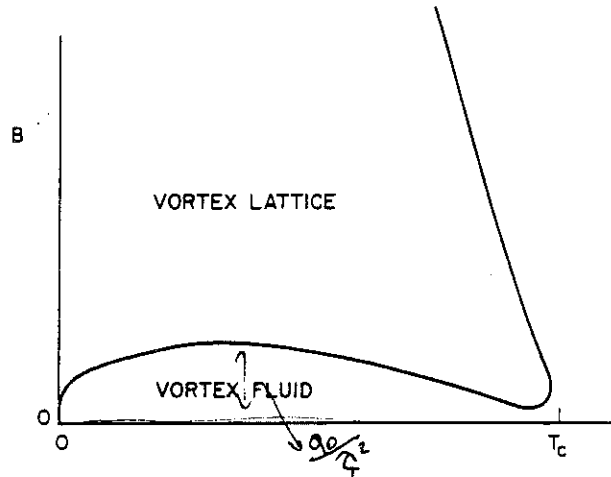


Fig. 32 Phase liquide réentrante entre l'état Abrikosov et l'état Meissner. Dans cette figure, contrairement à la figure précédente, on trace l'induction magnétique et non pas le champ appliqué. L'état Meissner coïncide avec le ligne  $B=0$ .

L'application d'un critère concernant le module de cisaillement (qui devient plus petit qu'une valeur critique) a été également appliqué pour calculer la ligne de fusion donnant des résultats similaires (réf.29). La courbe  $T_m(H)$  est linéaire pour les basses températures, mais approche  $T_c$  avec une loi de puissance  $H \propto (T - T_m)^2$ . Une comparaison entre la ligne calculée par Houghton et al (réf.27) et les résultats expérimentaux de Gammel et al (réf.30) est montrée fig.33.

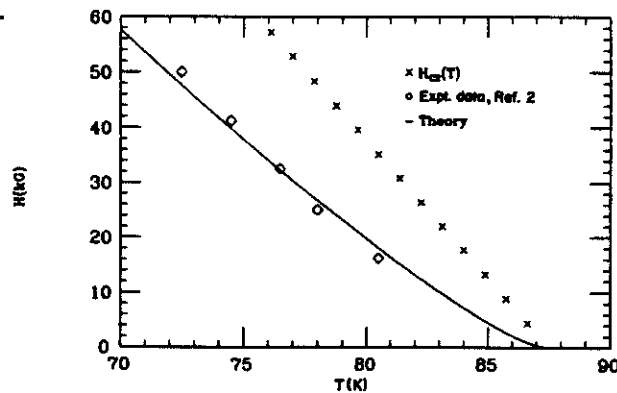


Fig.33 Comparaison entre prédiction théorique pour la ligne de fusion ( $H/c$ ) et les résultats obtenus par la méthode de lame vibrante. Le paramètre de Lindemman est 0.4



Une autre expérience qui a testé l'idée de fusion est la mesure du couple magnétique sur un échantillon oscillant faiblement et à basse fréquence (0.1Hz) dans un champ magnétique (réf. 31). Farrell et al ont comparé la dépendance angulaire de leur température de "fusion" (pic de dissipation mécanique) avec celle prévue par la théorie. Ils trouvent que la loi  $H \propto (T - T_m)^2$  est vérifiée pour toutes les orientations du champ vis à vis de l'échantillon. De surcroît ils trouvent une loi d'échelle selon la variable  $B(\sin^2\theta + \epsilon\cos^2\theta)^{1/2}$ , qui est exactement celle attendue pour un supraconducteur anisotrope. Pour l'instant il n'y pas de prédiction exacte en ce qui concerne la dépendance angulaire de la température de dépinning.

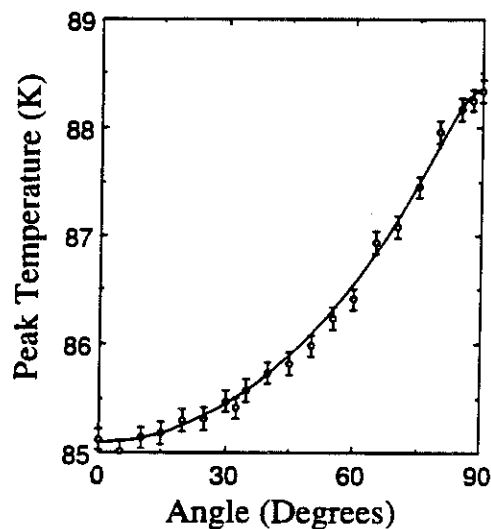


Fig.34 Dépendance angulaire de la température de "fusion" obtenue par les mesures de couple magnétique.

Evidemment le critère de Lindemman est un critère très général qui ne donne aucune information sur le mécanisme exact de fusion, ni sur l'ordre de la transition. Le débat théorique est encore ouvert sur l'existence ou non de cette transition à trois dimensions. A deux dimensions la situation est plus claire car la fusion du réseau a été mise en évidence sur des couches d'épaisseur  $< \lambda$ . Dans ce cas l'interaction entre les vortex ponctuels est logarithmique et la théorie de Kosterlitz-Thouless est applicable (réf. 33). A trois dimensions on envisage la fusion des objets qui ne sont pas des atomes comme dans un solide mais des lignes déformables. L'enchevêtrement de ces lignes était proposé comme une source possible du mécanisme de la fusion (réf.34), mais cet enchevêtrement est peu probable car les lignes

peuvent se couper et se reconnecter (réf. 35). Une analogie entre le système des lignes de flux et la physique des polymères est apparente mais n'a pas été encore été pleinement explorée.

La fusion classique est peut-être liée à une énergie de création de dislocations nulle. De surcroît, la fusion dans les vrais cristaux démarre par la surface (où les énergies de liaison sont plus faibles). C'est pourquoi on n'observe pratiquement pas de phénomènes de surchauffe d'un solide au dessus de son point de fusion (réf. 46). Des calculs numériques récents sur un réseau d'Abrikosov à 16 sites montrent que la transition est du 1<sup>er</sup> ordre (réf.36). Dans ce cas on s'attend à des effets d'hystérésis. Des considérations théoriques renforcent ce résultat (réf. 28). Comme on le verra au chapitre VI nos résultats suggèrent que le cristal d'Abrikosov peut être surchauffé parce que sa surface est piégée par les défauts planaires de pinning (mâcles).

Il existe deux classes d'expériences pour étudier les propriétés du réseau de vortex :

- Les expériences qui étudient l'état statique du réseau : rotation de spin  $\mu^+$ , la diffraction de neutrons polarisés, la microscopie tunnel, la décoration Bitter.

- Les expériences qui étudient la réponse dynamique du réseau à une perturbation extérieure (courant continu ou alternatif, susceptibilité magnétique, oscillations mécaniques).

Les premières méthodes fournissent une information directe sur la structure du réseau. Malheureusement la précision expérimentale n'est pas suffisante pour donner des réponses satisfaisantes dans la gamme des champs désirée parce que le contraste magnétique est très faible. Les deuxièmes méthodes ont été amplement employées dans les supra hauts  $T_c$ . Leur interprétation est compliquée à cause du pinning.

Il est clair que pour détecter la transition de fusion, qui est une propriété thermodynamique à l'équilibre, il faut chercher le matériau disponible le plus "propre" possible. La présence du désordre perturbe la phase solide et occulte ses différences avec la phase liquide. Beaucoup d'expériences ont été effectuées dans des systèmes à pinning fort (couches minces, céramiques orientées, cristaux mâclés) mais il n'y a pas eu beaucoup de travaux sur les

systèmes à pinning faible. Nous avons choisi cette dernière approche. Les monocristaux YBaCuO de très haute qualité, avec des grands domaines non mâclés, sont les meilleurs candidats pour cette étude.

## 2.Effets du désordre (pinning)

Les défauts qui introduisent du désordre dans le réseau de vortex sont par ordre croissant d'efficacité :

- défauts ponctuels (lacunes d'oxygène, implantation ionique)
- défauts planaires (mâcles, joints de grains)
- défauts colonnaires (bombardement avec ions lourds)

Les défauts ponctuels sont distribués de manière aléatoire dans l'échantillon et créent du pinning collectif. Les défauts planaires (mâcles) ont une densité variable selon les échantillons. Dans les grands cristaux ( $\sim 1\text{mm}$ ) les mâcles sont espacées de  $\sim 0.1\text{-}1\mu\text{m}$  et couvrent tout l'échantillon. Dans les petits cristaux ( $0.1\mu\text{m}$ ) il existe de grands domaines non mâclés (fig.33).

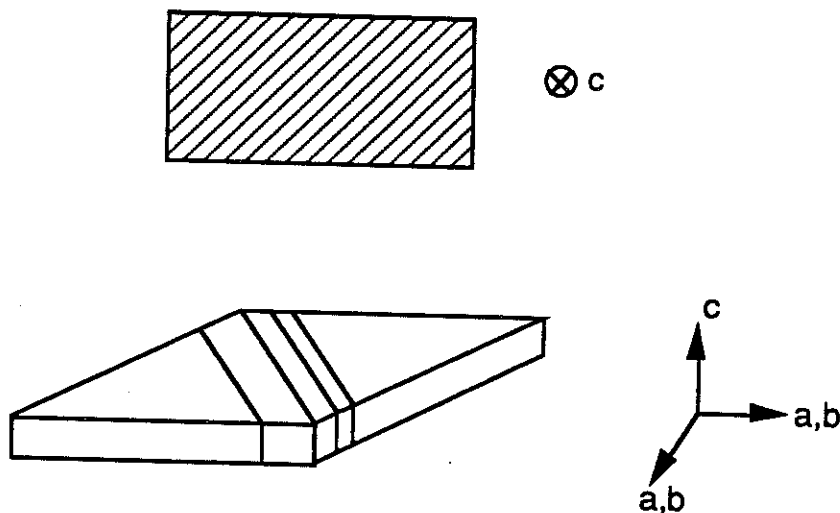


Fig.35 Mâcles (défauts planaires selon l'axe c) dans YBaCuO

La force de pinning pour un mouvement à travers les mâcles est 6 fois plus grande que pour un mouvement de glissement sur les plans de mâcles.(réf.37). A l'intérieur d'un domaine, le réseau est ordonné mais ses parties extérieures sont figées sur les plans de mâcles.

Les défauts colonnaires sont les plus efficaces pour augmenter les courants critiques et déplacer la ligne d'irréversibilité vers les plus hautes températures(réf. 38). Leur action change peut-être la physique des vortex car en figeant toute la ligne ils induisent une bidimensionalité artificielle (réf.39).

Deux autres paramètres jouent un rôle important dans le désordre du réseau de vortex :

a. L'orientation du champ vis à vis des défauts. Par exemple le pinning des vortex par les mâcles est plus important pour  $H//c$  que pour  $H//ab$ . Dans le dernier cas l'effet des mâcles est minimisé et le réseau est moins perturbé. Pour cette raison le "genou" résistif est beaucoup plus "net" dans les cristaux mâclés pour  $H//ab$  et moins prononcé pour  $H//c$ .

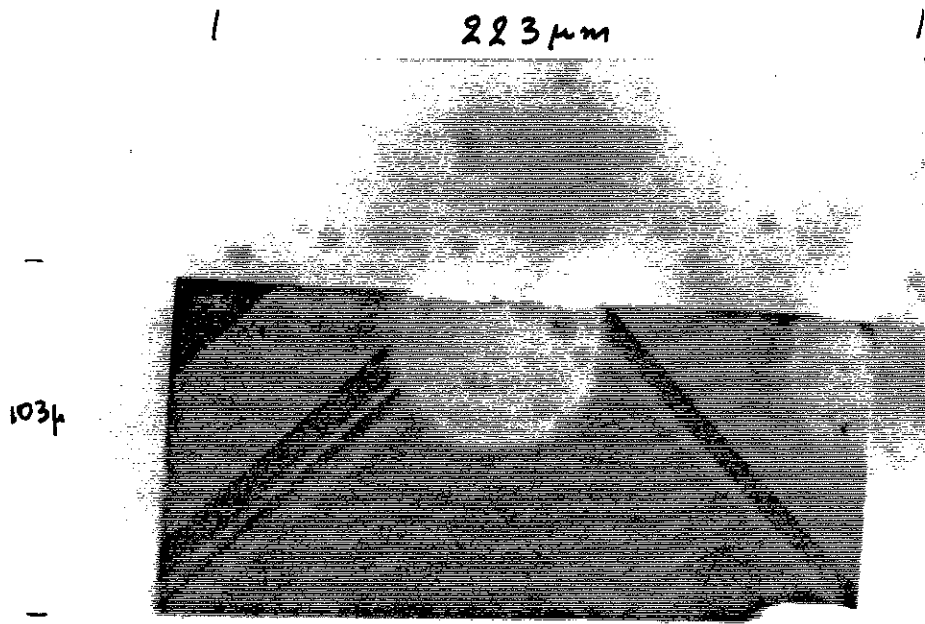
b. La distribution des courants de transport. Comme on le verra chapitre VI une distribution non-homogène du courant conduit à des contraintes inhomogènes qui déforment le réseau et en conséquence le genou est élargi.

En présence de pinning on s'attend à ce que le liquide de vortex soit aussi ancré, et peut-être plus efficacement que le solide. Mais ce n'est pas le cas à cause du dépinning thermique qui a lieu approximativement à la même température que la fusion du réseau. Le critère de dépinning thermique est  $\langle u^2 \rangle^{1/2} \sim \xi$ . Dans les hauts  $T_c$   $\xi$  est de l'ordre de 40Å et la distance entre vortex est  $\sim 500\text{Å}$  pour des champs typiques de 1 Tesla. On voit que le critère de Lindemman pour la fusion  $\langle u^2 \rangle^{1/2} \sim 0.1\alpha$  donne une température de fusion proche de la température du depinning. Ainsi ces deux phénomènes ont lieu dans la même plage de température, et le liquide de vortex est dépiégé.

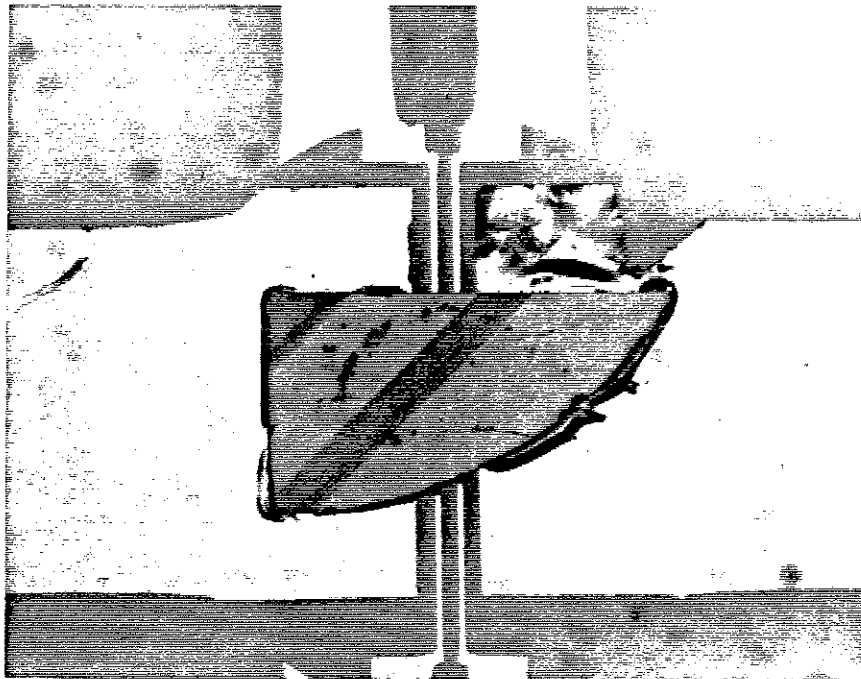
### 3. Verre de vortex

En ce qui concerne la phase basse température, une nouvelle théorie de "verre de vortex" a été proposée pour les hauts  $T_c$  par analogie avec les systèmes à impuretés magnétiques diluées (verres de spin) (réf.40). Cette théorie étudie les effets du désordre à une échelle plus grande que  $L_c$ , la

1-41



Cristal 3



200  $\mu\text{m}$

Fig.36 Photos de deux petits cristaux YBaCuO avec des grandes régions non mâtées.

longueur de Larkin-Ovshinikov qu'on a étudié au paragraphe précédent. Elle propose que un nouvel ordre apparaît au delà de cette limite, qui n'est plus un ordre cristallin comme à l'intérieur de  $V_c$ , mais un ordre figé à longue portée non pas périodique mais aléatoire, spécifique à la distribution des centres de pinning d'un échantillon donné.

La différence essentielle entre cette théorie et la théorie classique de pinning collectif est que les barrières d'activation pour le verre de vortex deviennent infiniment grandes quand le courant diminue. Ainsi un verre de vortex a une résistance linéaire strictement nulle tandis que un supraconducteur classique avec pinning a une résistance linéaire très petite mais finie.

Cette idée est basée sur un argument simple pour un seul vortex en absence de champ magnétique (état Meissner). Dans ce cas une boucle de vortex créée par activation thermique coûte une énergie  $2\pi R\epsilon_1$ . Cette énergie est positive sauf en présence des courants de transport de densité homogène  $j$ . Dans ce cas la boucle voit son énergie changer à cause de l'interaction électromagnétique avec le courant :  $\Phi_0 j \pi R^2$  (l'énergie électromagnétique intervient avec un signe + ou - selon le sens de circulation de la boucle). Pour le sens de circulation favorable on a :

$$U_{\text{total}} = 2\pi R\epsilon_1 - \Phi_0 j \pi R^2$$

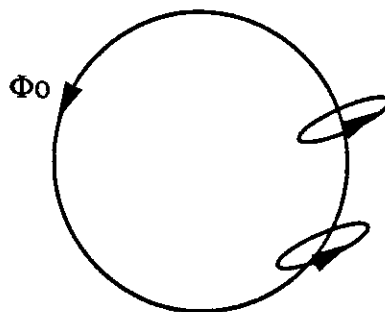


Fig. 37 Boucle de flux magnétique fermée sur elle même créée par activation thermique dans l'état Meissner.

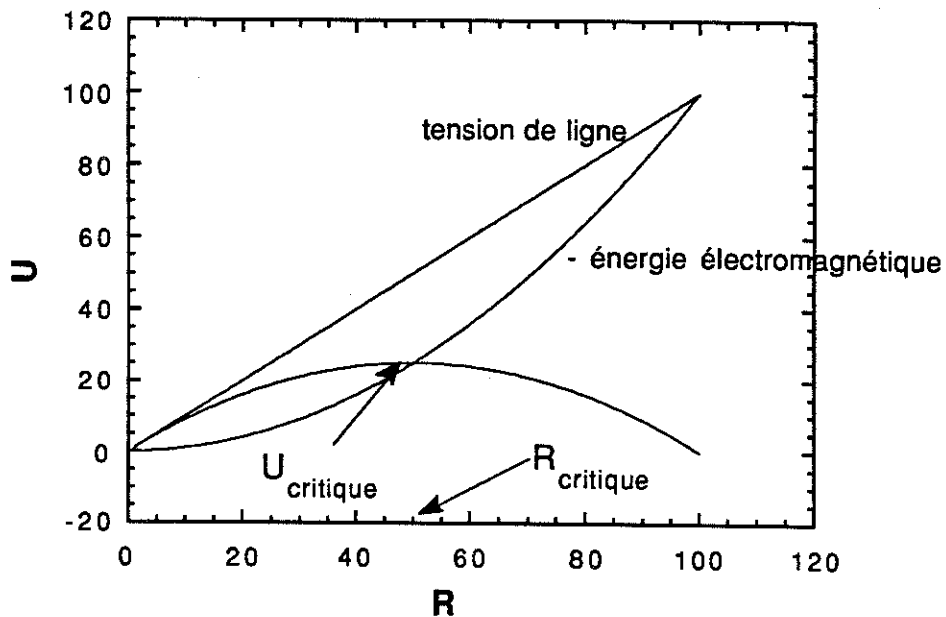


Fig. 38 Variation de l'énergie de boucle de flux en présence d'un courant de transport. L'énergie est tracée en fonction du rayon  $R$  de la boucle.

On voit fig. 38 que l'énergie de boucle diminue au delà d'un rayon critique. La situation physique est la suivante : on crée une boucle; la force de Lorentz tend à l'élargir mais la tension de ligne tend à l'annihiler. Au delà d'un rayon critique la force de Lorentz (qui est proportionnelle à la surface) gagne vis à vis de la tension de la ligne et la boucle s'étend. Le rayon critique est égal à  $R_{critique} = \varepsilon_1 / j\Phi_0$  et l'énergie correspondante est  $U_{critique} = \pi \varepsilon_1^2 / j\Phi_0$ . Les boucles de rayon inférieur à  $R_{critique}$  vont s'annihiler et ne contribuent pas à la résistance. Les boucles de rayon supérieur vont dissiper. On trouve donc une résistance activée thermiquement :

$$\rho \sim \exp(-U_{critique} / kT) \quad (46)$$

Les conséquences de (46) sont les suivantes:

- a. La taille de la boucle créée dépend du courant de mesure. Ainsi pour différents courants de mesure on sélectionne des tailles de boucles plus ou moins grandes. Quand  $R_{critique}$  devient comparable à  $\xi$  on atteint le courant critique de depairing :  $j_F = \varepsilon_1 / \Phi_0 \xi$

b. La résistance est activée thermiquement avec une barrière qui dépend du courant. L'échelle de courant caractéristique est :  $j_T = \pi \epsilon_1^2 / \Phi_0 kT$  et (46) se réécrit

$$\rho \sim \exp(-j_T / j) \quad (47)$$

On voit que pour les courants très faibles le rayon critique tend vers l'infini et qu'il en est de même pour la barrière  $U_{\text{critique}}$ . Ainsi la résistance est strictement nulle pour  $I \rightarrow \infty$ .

Examinons maintenant l'état des vortex pinnés. On considère une seule ligne de vortex ancrée sur toute sa longueur par des centres de pinning. Le problème est analogue aux polymères directifs dans un milieu aléatoire (réf.41) et on peut trouver le déplacement moyen de la ligne dû au pinning aléatoire. En présence d'un courant quelques petits segments de la ligne vont sauter dans le sens de la force de Lorentz. La ligne se déplace comme une chenille. Un tel déplacement est équivalent à la création d'une boucle de vortex (fig.37). En employant le même genre d'argument que à champ nul on trouve une résistance activée de type:

$$\rho \sim \exp(-j_T / j)^\mu$$

$\mu$  est un exposant caractéristique du pinning particulier dans l'échantillon. La théorie pose une contrainte que  $\mu$  soit plus petit que 1. Ceci a été vérifié récemment par Koch et al (réf. 42).

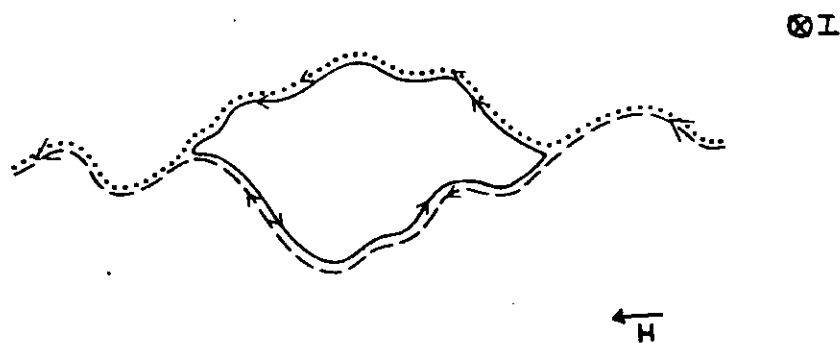


Fig. 39 Une ligne de vortex ancrée sur des sites aléatoires qui se déplace vers la droite avec la création d'une boucle de flux.



En somme la différence essentielle entre un verre de vortex et un régime de creep est :

creep :	U fini	pour	$j \rightarrow 0$
verre :	U infini	pour	$j \rightarrow 0$

La première évidence expérimentale pour cet état de "vortex glass" a été donnée par R.Koch et al avec des mesures de  $V(I)$  sous champ magnétique sur des couches minces de YBaCuO de haute qualité (réf.43). Cette théorie est encore beaucoup controversée et il n'est pas clair que l'état verre de vortex existe et que l'on retrouve l'état d'Abrikosov à faible désordre. Il est pourtant intéressant de remarquer que pour des densités de courants élevées on sonde des domaines plus petits que  $L_c$  et on voit ainsi l'ordre cristallin réapparaître (réf.42).

## v. Conclusion

Nous avons discuté les différents phénomènes liés à la présence et le mouvement des vortex dans un supraconducteur de type II extrême. Il est possible qu'en présence de fortes fluctuations thermiques la ligne de vraie transition n'est plus celle donnée par le champ moyen  $H_{c2}$  mais coïncide avec la température de formation du cristal d'Abrikosov. Cette transition, prévue théoriquement pour être du 1er ordre, devrait être nettement visible dans la réponse dynamique du système en présence de pinning très faible.

## REFERENCES CHAPITRE I

- 1 V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950)
- 2 A.A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.**32**, 1442 (1957)
- 3 Katharina Runge, Ph. D. thesis, CRTBT, Un. J.F. Grenoble (1992)
- 4 E.H. Brandt, J.Low Temp. Phys. **28**, 263, 291(1977)
- 5 E.H. Brandt, J.Low Temp. Phys. **26**, 709, 735(1977)
- 6 A. Houghton, R.A. Pelcovits and A. sudbo, Phys. Rev.**B40**, 6763 (1989)
- 7 V.G. Kogan and L.J. Campbell, Phys. Rev. Lett.**62**, 1552 (1989)
- 8 J.Bardeen and M.J. Stephen, Phys. Rev.**140**, A1197 (1965) ←
- 9 C. Caroli, P.G. de Gennes et J. Matricon, Phys. Rev. Lett.**9**, 307 (1964)
- 10 P.W. Anderson, Phus. Rev. Lett.**9**, 309 (1962); P.W. Anderson and Y.B. Kim, Rev. Mod. Phys.**36**, 39 (1964)
- 11 P.H. Kes, J. Aarts, J. van der Berg, C.J. van der Beek and J.A. Mydosh, Supercond. Sci. Technol. **1**, 242-248 (1989)
- 12 A.I.Larkin, Yu.N. Ovchinnikov, Journal of L.Temp. Phys. **34**, 409 (1979)
- 13 M.Steingart, A.Putz, E. Kramer J. Appl. Phys. Vol. 44, 5580 (1973)
- 14 R.A. French, J. Lowell, and K. Mendelssohn, Cryogenics, 83 (1967)
- 15 "Foundations of applied superconductivity", T.Orlando and K.Delin, Addisnon-Wesley Publishing company, 1991
- 16 R. Tournier, B. Giordanengo, P. de Rango, A. Sulpice, Physica B **165 & 166** (1990) 1115
- 17 J.N. Li, K. Kadowaki, M.J.V. Menken, A.A. Menovsky and J.J.M. Franse, Physica **C 161** (1989) 313-318
- 18 J.C. Martinez, thèse UJF 1991
- 19 Y.Iye, S. Nakamura and T. Tamegai, Physica**C159**, 433 (1989)
- 20 E. Bonjour, R. Calemczuc, J.Y. Henry, A. Junod, T. Graff, J. Muller, journée hauts  $T_c$ , Grenoble Juin 1992
- 21 W.K. Kwok, U. Welp, G.W. Grabtree, K.G. Vandervoort, R.Hulscher and J.Z. Liu, Phys. Rev. Lett. **64**, (1990) 966
- 22 W.K. Kwok, U. Welp, K.G. Vandervoort, Y. Fang, G.W. Crabtree and J.Z. Liu, Appl. Phys. Lett. **57**, 1268 (1990)

- 23 K.A. Muler, M. Takashige and J.G. Bednorz, Phys. Rev. Lett.58, 1143 (1987)
- 24 L.Krusin-Elbaum, L.Civale, F. Holtzberg, A.P. Malozemoff and C. Feild, Phys. Rev. Lett.67,3156 (1991)
- 25 E.H. Brandt, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1106
- 26 A. Houghton, R.A. Pelcovits and A.Sudbo, Phys. Rev. **B40** (1989) 6763
- 27 F. Lindemann, Phys. **Z11**, 69 (1910)
- 28 D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, D.A.Huse, Phys. Rev. B (1991) 130
- 29 Brandt Physica **C162-164**, 1167 (1989)
- 30 P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak and D.J.Bishop, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1666
- 31 R.G. Beck, D. Farrell, J.P.Rice, D.M. Ginsberg and V.G. Kogan, Phys. Rev. Lett.68, 1594 (1992)
- 32 D.S. Fisher, Phys. Rev.22, 1190 (1980) and refernces therein
- 33 J.M. Kosterlitz and D.J. Thouless, Progress in Low temperature Physics, edited by D.F. Brewer (North-Holland, Amsterdam, 1978, vol.7-B)
- 34 D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **60**, 1973 (1988)
- 35 A.Sudbo and E.H.Brandt, Phys. Rev. Let.67, 3176 (1991)
- 36 R.E. Hatzel, A.Sudbo and D.A.Huse, preprint
- 37 G. Crabtree, communication personnelle
- 38 L. Civale, A.D. Marwick, T.K. Worthington, M.A. Kirk, J.R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y.Sun, J.R. Klem, and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. **67**, 648 (1991)
- 39 D.R. Nelson and V.M. Vinokur, Phys. Rev. Lett.68,2398 (1992)
- 40 M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **62**, 1415 (1989)
- 41 M. Kardar and Y.C. Zhang, Phys. Rev. Lett.58, 2087 (1987)
- 42 R. Koch, March Meeting 1992
- 43 R.H. Koch, V. Foglietti, W.J. Gallagher, G. Koven, A. Gupta and M.P.A Fisher, Phys. Rev. Lett. **63** (1989) 1511

- 44 M.Innui, P.B.Littlewood, and S.N.Coppersmith, Phys. Rev. Lett. **63**  
(1989) 2421
- 45 M.Tinkham, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1658
- 46 Robert W. Cahn, Nature**323**,668(1986)



## CHAPITRE II

### METHODES DE MESURE DU TENSEUR DE RESISTIVITE

- i. Méthode de Montgomery**
  - ii. Méthode directe**
  - iii. Méthode quasi-directe**
    - 1. Solide isotrope équivalent - analogie avec les problèmes d'électrostatique.
    - 2. Méthode des images
    - 3. Un seul plan vu comme une infinité de sources linéiques
    - 4. Transformation conforme
    - 5. Variation des profils  $\rho_c(T)$  pour des anisotropies variables
  - iv. Approximation d'électrodes résistives**
    - 1. Electrodes d'injection
    - 2. Electrodes de tension
  - v. Permutation des contacts courant-tension**
  - vi. Vérification expérimentale du facteur f**
  - vii. Conclusion**
- Références Chapitre II**



### i. Méthode de Montgomery

Plusieurs méthodes existent dans la littérature pour déterminer expérimentalement les différents termes du tenseur de résistivité des matériaux anisotropes (réf. 1-5). Le nombre des composantes du tenseur est réduit dans l' YBaCuO dû à la symétrie cristallographique orthorombique. Nous avons donc trois composantes  $\rho_a$ ,  $\rho_b$  et  $\rho_c$ . En général les échantillons sont mâclés et les composantes  $\rho_a$  et  $\rho_b$  sont moyennées en un seul terme  $\rho_{ab}$ . La méthode de Montgomery (réf. 1) dans ce cas s'applique bien car elle permet de définir la résistivité selon les deux directions par des mesures simultanées sur un seul échantillon. Nous allons donc décrire brièvement cette méthode qui est très utilisée dans la littérature.

La méthode Montgomery nécessite l'élaboration de contacts ponctuels aux 4 coins de la face cristalline qui contient l'axe c (fig.1). Selon cette méthode, on mesure d'abord la tension  $V_{12}$  en injectant le courant entre 3 et 4. On obtient ainsi une résistance  $R_1$ . Ensuite, on effectue une rotation de  $90^\circ$  en injectant un courant entre 2 et 3 et mesurant la tension  $V_{14}$ . On obtient ainsi une valeur  $R_2$ . Pour un solide isotrope à résistivité  $\rho$ , le rapport  $R_1/R_2$  dépend uniquement du rapport géométrique  $\ell_1/\ell_2$ . La relation liant ces deux paramètres est calculée en considérant le champ électrique d'une matrice infinie 3D de charges ponctuelles (réf. 2) . La courbe représentant la variation de  $\frac{R_1}{R_2}$  en fonction de  $\frac{\ell_{ab}}{\ell_c}$  est montrée fig. 2. Connaissant les dimensions géométriques de l'échantillon, et dans le cas où la dimension  $\ell_3$  est très petite par rapport aux deux autres (ou pour des contacts étendus selon cette direction), on obtient la valeur de la résistivité grâce à la formule suivante :

$$\rho = H \cdot \ell_3 R_1 \quad (1)$$

H est une fonction de  $\frac{\ell_2}{\ell_1}$ , donc de  $\frac{R_2}{R_1}$ , montrée fig. 1.





Pour un solide anisotrope, on utilise la transformation des longueurs données par Vasscher (réf.6) :

$$l_i = l'_i \sqrt{\frac{\rho_i}{\rho}} \quad (2a)$$

$$\rho = [(\rho_{ab})^2 \rho_c]^{1/3} \quad (2b)$$

$l'_i$  : dimensions réelles de l'échantillon anisotrope

$l_i$  : dimensions équivalentes d'un solide isotrope

Des relations (2) nous avons :

$$\left(\frac{\rho_{ab}}{\rho_c}\right)^{1/2} = \frac{l_{ab}}{l_c} \cdot \frac{l'_c}{l'_{ab}} \quad (3)$$

$\frac{l_{ab}}{l_c}$  est connu par le rapport  $R_1 / R_2$  et la fig. 2.

En combinant (1) et (2) nous avons :

$$\sqrt{\rho_{ab}\rho_c} = H l'_3 R_1 \quad (4)$$

Des (3) et (4), on définit les composantes de la résistivité anisotrope.

Dans les monocristaux YBaCuO le rapport  $R_2/R_1$  est égal à  $\sim 100$  à température ambiante, et à  $\sim 10000$  près de  $T_c$ , car l'anisotropie varie beaucoup en fonction de la température (fig. 3). La détermination de  $\rho_c$  selon cette méthode devient donc très difficile près de  $T_c$  où le rapport des résistivités diverge. Pour estimer les erreurs possibles de cette méthode examinons les solutions de Logan, Rice et Wick (réf. 2) aux limites d'un échantillon très épais ou très fin. La résistance mesurée dépend de  $x = \frac{l_c}{l_{ab}}$ , qui ramené au solide réel anisotrope devient  $x = \frac{l'_c}{l'_{ab}} \cdot \sqrt{\rho_c/\rho_{ab}}$ . Pour  $x > 1$ , la résistance  $R_1$  ("longitudinale") est plus petite que  $R_2$  ("transverse"). Au premier ordre du terme  $e^{-\pi x}$ , nous avons (réf. 7) :

$$R_1 = \left[ \frac{1.6 \sqrt{\rho_{ab} \rho_c}}{\pi \ell_3} \right] e^{-\pi x} \quad (5a)$$

$$R_2 = \rho_c \cdot \frac{\ell'_c}{\ell'_a \ell'_b} - \frac{4 \sqrt{\rho_{ab} \rho_c} \cdot \ln 2}{\pi \ell_3} \quad (5b)$$

Le premier terme  $\rho_c \cdot \ell'_c / \ell'_a \ell'_b$  de l'équation (5b) est le résultat prévu pour un échantillon infiniment épais  $\ell'_c \gg \ell'_a, \ell'_b$  ; le second terme est un terme correctif.  $R_2$  est donc assez proche du profil  $\rho_c(T)$  correspondant. Au contraire,  $R_1$  décroît exponentiellement quand l'anisotropie croît, aussi elle peut même devenir si petite qu'elle ne soit plus mesurable près de  $T_c$  (fig. 3).

Si  $x < 1$ , on inverse les indices  $1 \rightarrow 2$  et  $ab \rightarrow c$  dans les formules (5). La résistance  $R_2$  croît maintenant exponentiellement comme  $e^{-\pi/x}$ . Dans ce cas, le profil  $R_2(T)$  obtenu est très loin du vrai profil  $\rho_c(T)$ . En règle générale, quand l'anisotropie dépend de la température, l'une des deux résistances croît ou décroît exponentiellement. Ce facteur exponentiel est une source potentielle d'erreur pour le calcul de  $\rho_{ab}$  et  $\rho_c$ .

De surcroît, les profils  $\rho_c(T)$  obtenus peuvent être très sensibles à des défauts liés au positionnement des électrodes, à leur taille finie, ou à des inhomogénéités dans l'échantillon. Pour ces raisons, nous n'avons pas utilisé cette méthode, et nous nous sommes orientés vers une mesure directe de  $\rho_c$ . Pour cette mesure directe, il faut prendre un soin particulier afin que les lignes de courant soient strictement parallèles à l'axe  $c$ . Ainsi, toutes les erreurs sont minimisées et on a plus confiance au profil  $\rho_c(T)$  obtenu. La controverse concernant la résistivité transverse de l'YBaCuO ( $\rho_c$  métallique ou semiconducteur ?) nous a motivée pour mettre au point la mesure directe qui n'avait jamais été effectuée jusqu'à présent.

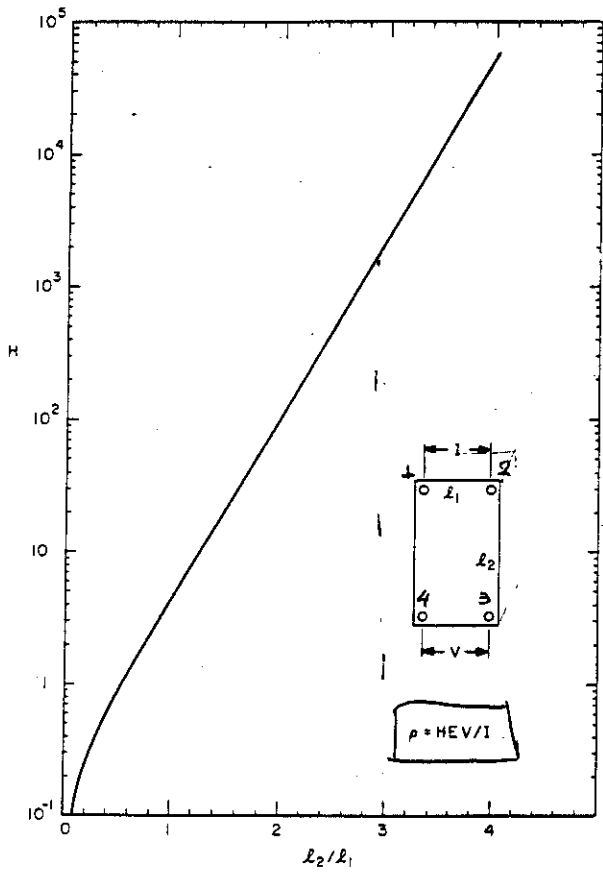


Fig. 1. Function  $H$  relating resistivity to sample dimensions and voltage-current ratio.

Fig.1 (réf.1)

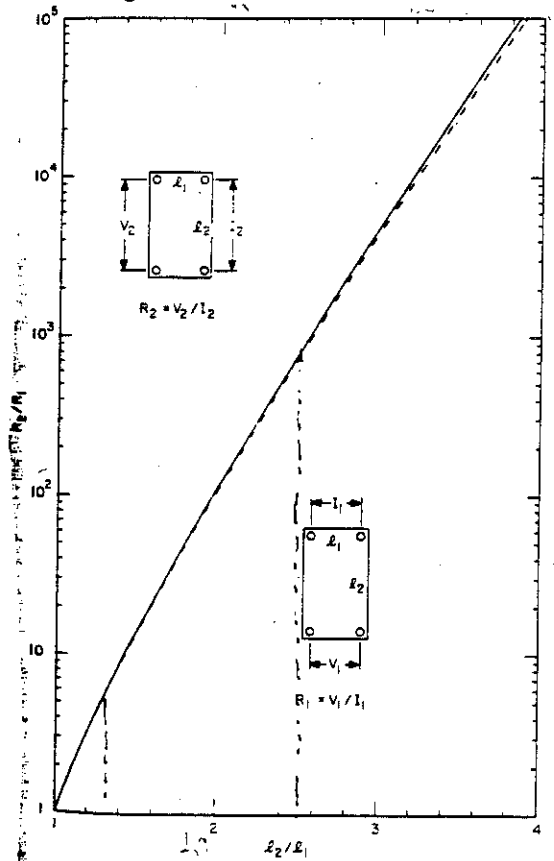


Fig. 3. Resistance ratio versus sample dimension ratio. Solid line for a thin sample; dashed line for a thick sample. Details thickness dependence given in Table II.

Fig.2 (réf.1)

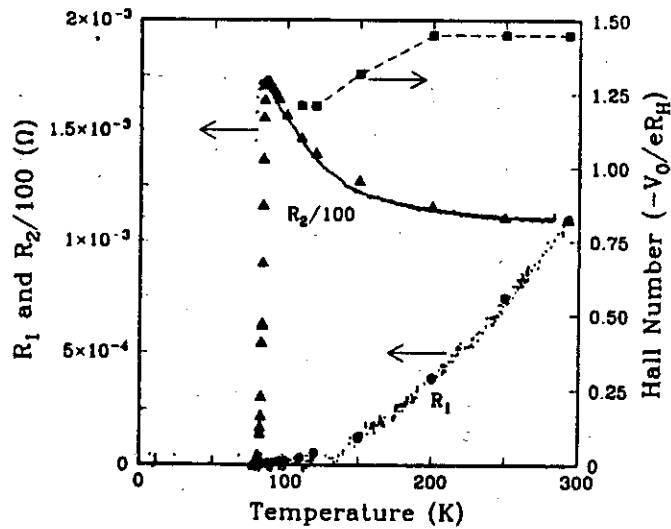


FIG. 2. Four-terminal resistances  $R_1$  and  $R_2$  as a function of temperature. Note the factor of 100 difference between  $R_1$  and  $R_2$  at room temperature. The small and large symbols represent data from different runs with currents of  $500 \mu A$  and  $20 mA$ , respectively. Also plotted is the Hall number ( $V_0/eR_H$ ), corresponding to 1.2-1.5 electrons per unit cell.

Fig.3 (réf.8)

## ii. Méthode directe

### Mesure directe de $\rho_{ab}$

On métallise entièrement les marches du cristal afin que tous les plans ab soient au même potentiel.

Le courant est injecté par les deux extrémités du cristal et la tension est mesurée par deux électrodes selon la figure .

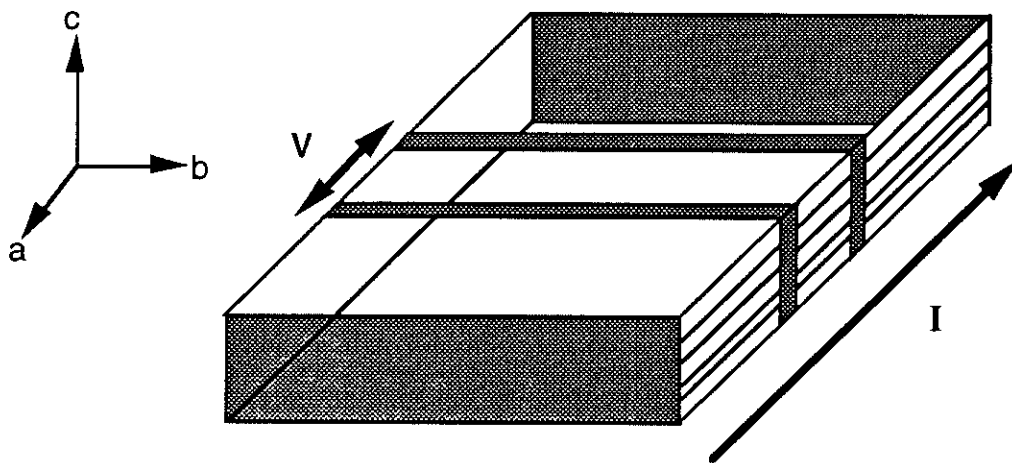


Fig. 4 Géométrie des contacts pour la mesure de  $\rho$  longitudinale. La partie métallisée est hachurée. Les plans conducteurs CuO sont indiqués.

On a donc :

$$V/I = \rho_{ab} \cdot l / S$$

### Mesure directe de $\rho_c$

Dans ce cas les deux faces du cristal sont métallisées et la tension est mesurée entre les deux électrodes selon la figure 5.

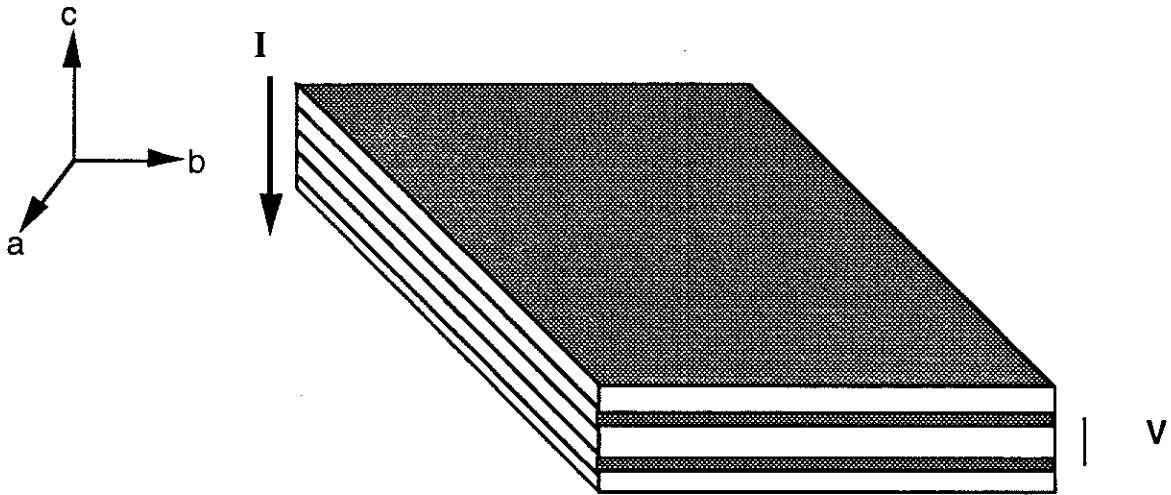


Fig.5. Géométrie des contacts pour mesurer la résistivité transverse. Les plans conducteurs sont indiqués.

On a donc :

$$V / I = \rho_c \cdot l / S$$

### iii. Méthode quasi-directe

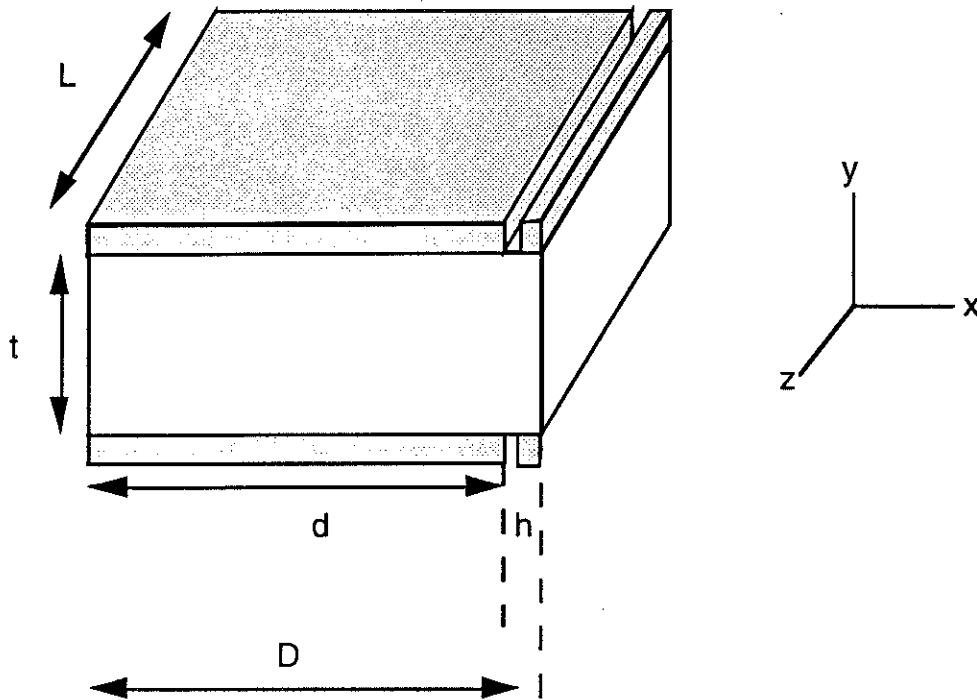


Fig.6 Disposition des electrodes avec la méthode quasi-directe

L'épaisseur du cristal étant très petite on ne peut pas disposer des électrodes de tension sur la marche. Pour cette raison, on réalise des électrodes de courant qui ne couvrent pas entièrement les deux surfaces opposées, mais laissent un petit espace vide (de largeur  $h$ ) sur lequel on positionne l'électrode de tension. La résistance de contact est assez élevée par rapport à la résistance de la couche d'or. Ainsi on peut utiliser l'approximation de l'électrode résistive (voir page 35). Selon cette approximation le courant se répartit uniformément dans l'électrode avant de traverser le cristal. Aussi l'électrode de tension perturbe infiniment peu la répartition des courants dans l'échantillon. La densité de courant sur l'électrode est homogène :  $j_0 = \frac{I}{Ld}$ ,  $I$  étant le courant total injecté.

La symétrie du problème selon la direction  $z$  nous amène au cas bidimensionnel et on peut utiliser les fonctions de variables complexes pour calculer les lignes de courant et le potentiel.

Les lignes de courant auront l'allure suivante :

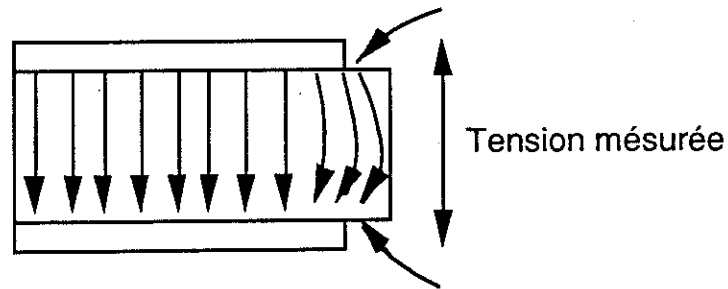


Fig. 7 Lignes de courant dans la configuration de la méthode quasi directe

On voit que la densité de courant est réduite au point où on mesure la tension. On cherche à déterminer l'erreur résultante, qui dépend des dimensions géométriques. On devine que deux longueurs caractéristiques interviennent : d'une part la largeur  $h$  du "trou" de contact et d'autre part l'épaisseur  $t$  de l'échantillon. Le rôle de l'épaisseur est plus clair si on considère un échantillon d'épaisseur infinie : dans ce cas la réduction du courant est infinitésimale.



Fig. 8 Lignes de courant peu perturbées dans le cas d'un cristal très épais.

Les dimensions géométriques interviennent donc par l'intermédiaire du facteur  $h / t$ . L'anisotropie de l'échantillon doit être aussi prise en compte. Ainsi, au lieu de l'épaisseur physique  $t$  on utilise l'épaisseur électrique  $e$  qui est égale à l'épaisseur physique augmentée par le rapport d'anisotropie  $\lambda$  entre les directions  $x$  et  $y$  :



$$e = t \cdot \sqrt{\lambda} \quad (6a)$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\rho_{yy}}{\rho_{xx}}} = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}} \quad (\text{pour l'YBaCuO}) \quad (6b)$$

### iii1 Solide isotrope équivalent-analogie avec les problèmes d'électrostatique

En utilisant l'épaisseur électrique on peut se ramener à un solide isotrope équivalent, où la dimension plus résistive sera d'autant plus grande que sa résistivité est élevée. L'utilité de cette transformation apparaît quand on calcule le laplacien du potentiel électrique: dans le cas anisotrope le laplacien n'est pas nul, mais il l'est dans le cas isotrope. Les coordonnées dans le système anisotrope seront primées, et non primées dans le système isotrope.

anisotrope:  $x' y' z'$

isotrope:  $x y z$

De la deuxième équation de Maxwell on a  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ . Les champs magnétiques rencontrés sont statiques et on peut réécrire  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$ . Le champ électrique est donc irrotationnel et dérive du potentiel électrique:

$$\vec{E} = -\text{grad } V \quad (7)$$

On écrit analytiquement:

$$E_{x'} = -\frac{\partial V}{\partial x'} \quad E_{y'} = -\frac{\partial V}{\partial y'} \quad E_{z'} = 0 \quad (8)$$

De la loi d'ohm on a:

$$j_{x'} = \sigma_{x'} E_{x'} \quad j_{y'} = \sigma_{y'} E_{y'} \quad j_{z'} = 0 \quad (9)$$

De (8) et (9) on a:

$$j_{x'} = -\sigma_{x'} \frac{\partial V}{\partial x'} \quad j_{y'} = -\sigma_{y'} \frac{\partial V}{\partial y'} \quad j_{z'} = 0 \quad (10)$$

Le principe de conservation de charge nécessite que la divergence du courant soit nulle à l'intérieur de l'échantillon, où il n'y a pas de sources de courant. On a donc:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = -\frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (q: \text{densité de charge}) \quad (11)$$

En écrivant cette équation de manière analytique on a:

$$\frac{\partial j_{x'}}{\partial x'} + \frac{\partial j_{y'}}{\partial y'} = 0 \quad (12)$$

et en remplaçant (10) 
$$\sigma_{x'} \frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} + \sigma_{y'} \frac{\partial^2 V}{\partial y'^2} = 0. \quad (13)$$

On voit que dans le cas anisotrope où  $\sigma_{x'}$  est différent de  $\sigma_{y'}$  le laplacien du potentiel n'est pas nul. Il devient nul seulement dans le cas idéal où il n'y a pas de trou de contact et  $\frac{\partial^2 V}{\partial x'^2} = 0$ . Par contre, dans le cas non idéal il y a localement une densité de charge non nulle. Pour éviter ces problèmes, on cherche une transformation des coordonnées pour laquelle le laplacien soit nul:

$$\begin{aligned} x &= \lambda_1 x' \\ y &= \lambda_2 y' \end{aligned} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = 0 \quad (14)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 V}{\lambda_1^2 \partial x'^2} + \frac{\partial^2 V}{\lambda_2^2 \partial y'^2} = 0 \quad (15)$$

De (12) et (14) on a:

$$\boxed{\frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2} = \frac{\rho_{y'}}{\rho_{x'}}} \quad (16)$$

Cette transformation simplifie beaucoup les calculs, car on peut profiter de toutes les analogies avec les problèmes d'électrostatique dans l'espace libre à 2D sans charges. Notamment on peut utiliser les fonctions de variables complexes qui ont la propriété générale d'avoir un laplacien nul.

Dans le système isotrope on écrit :

$$\vec{E} = \rho \vec{j} \quad (\rho \text{ scalaire}) \quad (17)$$

De la conservation de la charge (éq.10) on obtient facilement  $\vec{\text{div}} \vec{E} = 0$ . Ceci coïncide avec la première équation d'électrostatique dans l'espace libre et on peut établir aisément les correspondances suivantes :

lignes du champ électrique  $\vec{E} \rightarrow$  lignes de courant  $\vec{j} = \frac{\vec{E}}{\rho}$

potentiel électrique  $\vec{V} = \int \vec{E} \, d\ell \rightarrow$  voltage dissipatif  $V = \int \rho \vec{j} \, d\ell$

Source du champ électrique : Q  $\rightarrow$  source des lignes de courant : I

Afin de mieux démontrer cette correspondance, on va aborder quelques exemples pour des milieux isotropes et anisotropes.

#### Ligne infinie d'injection de courant

Densité de courant linéique constante sur la ligne:  $\lambda_0$  ( dimensions  $\frac{A}{m}$  ).

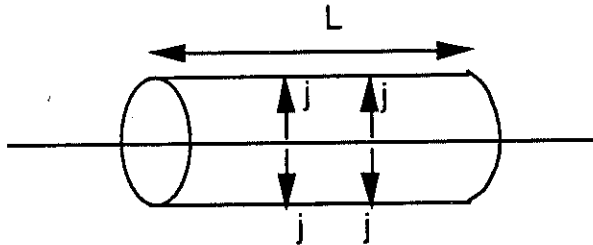


Fig. 9 Ligne infinie d'injection de courant

La résistivité du milieu isotrope est  $\rho$ . La symétrie du problème impose que les lignes de densité de courant soient radiales. Le flux total de la densité de courant à travers la surface cylindrique est égal au courant injecté à l'intérieur du cylindre :

$$|j| \cdot 2\pi r \cdot L = \lambda_0 \cdot L \Rightarrow |j| = \frac{\lambda_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{r}$$

soit 
$$j_x = \frac{\lambda_0}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \quad (18a)$$

$$j_y = \frac{\lambda_0}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (18b)$$

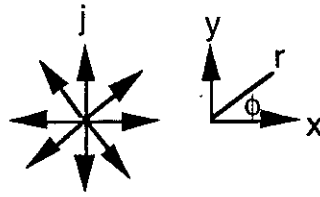


Fig.10 Lignes de courant radiales dans le milieu isotrope.

Des relation 7 et 17 on a tout de suite :

$$V = - \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \log r \quad \text{avec } r = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (19)$$

Considérons maintenant le cas d'électrostatique d'une ligne infinie de charge avec une densité linéique de charge égale à  $\lambda$ . Dans ce cas, le potentiel électrostatique est donné par la relation (réf.9):

$$|E| = \frac{\lambda_0}{2\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad (\text{radial})$$

et

$$V = - \frac{\lambda_0}{2\pi\epsilon_0} \log r$$

La correspondance entre les deux cas est évidente. L'équivalent de la perméabilité électrique du vide est la conductance électrique du milieu isotrope  $1/\rho$ .

Comme on a vu, dans le milieu isotrope le courant est radial et son module ne dépend pas de  $\phi$ . Par contre, dans le milieu anisotrope où  $\rho_y > \rho_x$ , ceci n'est pas le cas. L'amplitude du courant est plus grande selon la direction  $x'$  que  $y'$  :

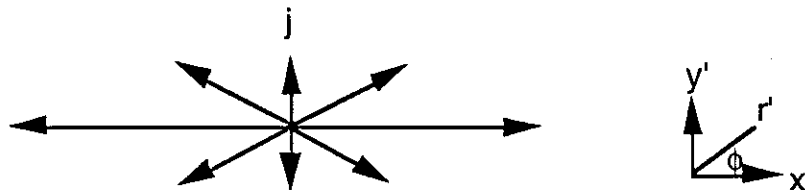


Fig. 11 Lignes de courant dans le milieu anisotrope.

Pour calculer la densité de courant dans le milieu anisotrope on va se servir du potentiel électrique dans le milieu isotrope (19) et de la transformation (16). Dans le cas isotrope on a:

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x} \quad E_y = -\frac{\partial V}{\partial y} \quad \Rightarrow$$

$$E_x = \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \frac{x}{x^2 + y^2} \quad E_y = \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \frac{y}{x^2 + y^2} \quad (20)$$

Dans le cas anisotrope on a:

$$E_{x'} = -\frac{\partial V}{\partial x'} = -\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x'} \quad E_{y'} = -\frac{\partial V}{\partial y'} = -\frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial y'} \quad \Rightarrow$$

$$E_{x'} = E_x \cdot \lambda_1 \quad E_{y'} = E_y \cdot \lambda_2 \quad (21)$$

Des (9), (20) et (21) on trouve:

$$j_{x'} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \frac{1}{\rho_{x'}} \frac{x'}{x'^2 + \lambda_2^2/\lambda_1^2 y'^2} \quad j_{y'} = \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \frac{1}{\rho_{x'}} \frac{y'}{x'^2 + \lambda_2^2/\lambda_1^2 y'^2} \quad (22)$$

On voit que le courant dans le milieu anisotrope est toujours radial, mais son module dépend de l'angle :

$$|j'| = \frac{\lambda_0}{2\pi r} \frac{\rho}{\rho_x} \cdot \frac{1}{\cos^2\phi + \lambda_2^2/\lambda_1^2 \sin^2\phi} \quad (23)$$

On peut donc maintenant calculer le flux du courant dans l'espace anisotrope à travers la surface cylindrique de la fig.9:

$$\lambda_0 \cdot L = \frac{\lambda_0}{2\pi r} \frac{\rho}{\rho_x} L \int_0^{2\pi} \frac{r d\phi}{\cos^2\phi + \lambda_2^2/\lambda_1^2 \sin^2\phi} \quad \Rightarrow$$

$$\lambda_0 \cdot L = \lambda_0 \cdot L \frac{\rho}{\sqrt{\rho_x \rho_y}} \quad (24)$$

De (24) on voit que pour conserver le courant il faut que :

$$\rho = \sqrt{\rho_x \rho_y} \quad (25)$$

indépendamment du choix pour les  $\lambda_1, \lambda_2$ . On a donc défini la relation liant la résistivité du milieu isotrope avec les résistivités du milieu anisotrope.

### Plan de source de courant infini

Densité surfacique de courant sur le plan :  $j_0$  (dimensions A / m<sup>2</sup>).

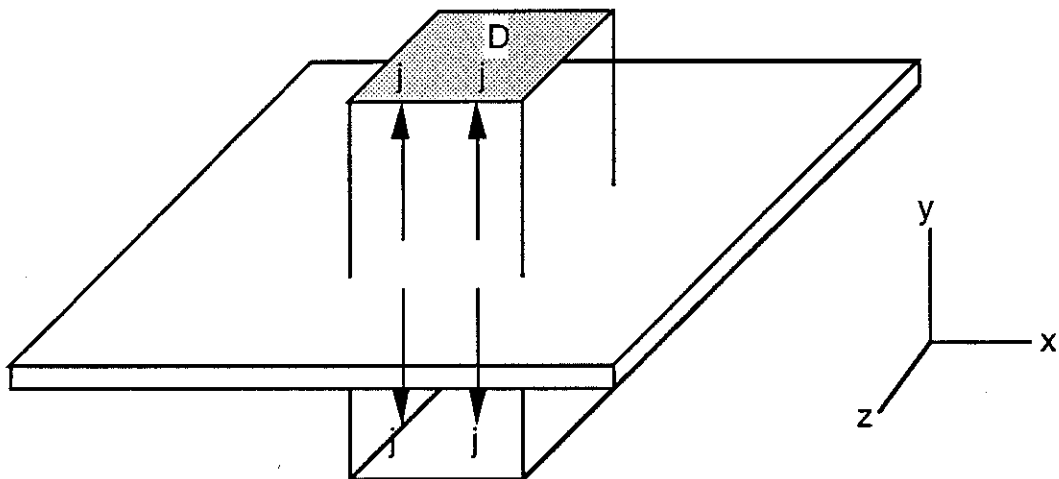


Fig. 12 Plan de source de courant infini.

Par symétrie, les lignes de courant sont selon la direction  $y$ . Le flux total de la densité de courant à travers le parallélépipède est égal au courant injecté à l'intérieur du parallélépipède:

$$2j.D = j_0.D \quad \Rightarrow |j| = \frac{j_0}{2} \quad (26) \quad (\text{perpendiculaire au plan})$$

$$\text{et} \quad V = -\frac{j_0}{2} \rho |y| \quad (27)$$

Cette relation nous servira par la suite.

Deux plans infinis de signe opposé.

Densité surfacique de courant sur le plan + :  $+ j_0$  (dimensions A / m<sup>2</sup>).

Densité surfacique de courant sur le plan - :  $- j_0$  (dimensions A / m<sup>2</sup>).

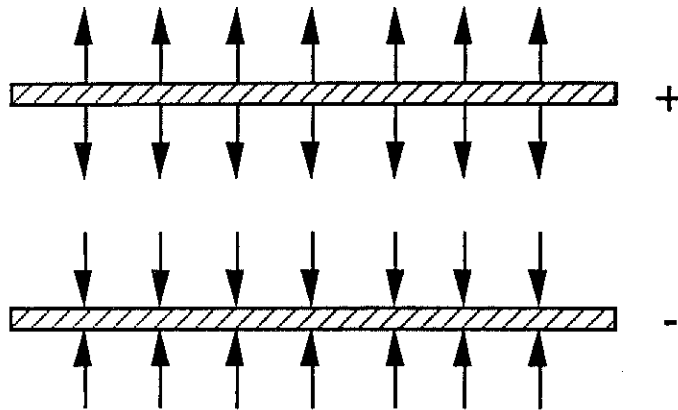


Fig.13 Deux plans de courant opposé.

Par superposition des solutions pour un seul plan, on trouve que le courant est nul à l'extérieur des deux plans, et double à l'intérieur :

$$j = j_0 \text{ entre les plans}$$

$$j = 0 \text{ en dehors des plans}$$

iii.2 Méthode des images

La configuration de deux plans infinis correspond au cas idéal de la mesure directe de la résistivité transverse. Pour la mesure quasi-directe, le défaut d'électrode introduit une déformation des lignes de courant, semblable à la déformation des lignes de champ électrique au bord des deux plaques d'un condensateur.

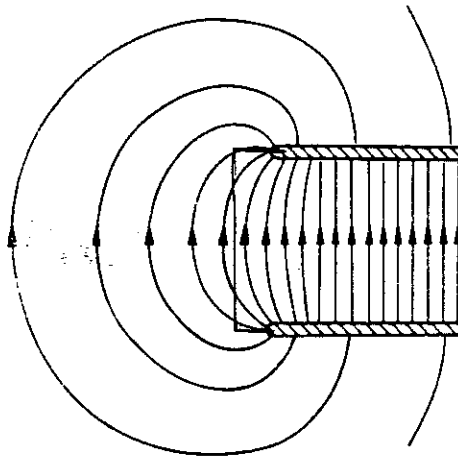


Fig. 6-13. The electric field near the edge of two parallel plates.

Fig.14 Le champ électrique près du bord de deux plaques chargées d'un condensateur (réf. 9).

Contrairement au cas électrostatique, les lignes de courant dans notre cas ne peuvent pas sortir de l'échantillon. Il faut donc introduire des images des sources de courant dans l'espace vide pour satisfaire les conditions aux limites.

En introduisant des images selon l'axe  $x$  on impose par symétrie que le courant soit vertical le long du bord vertical de l'échantillon. Il ne sort donc pas de l'échantillon. Pour que le courant ne puisse pas sortir le long du bord horizontal il faut aussi introduire des images de source de courant selon  $y$  :



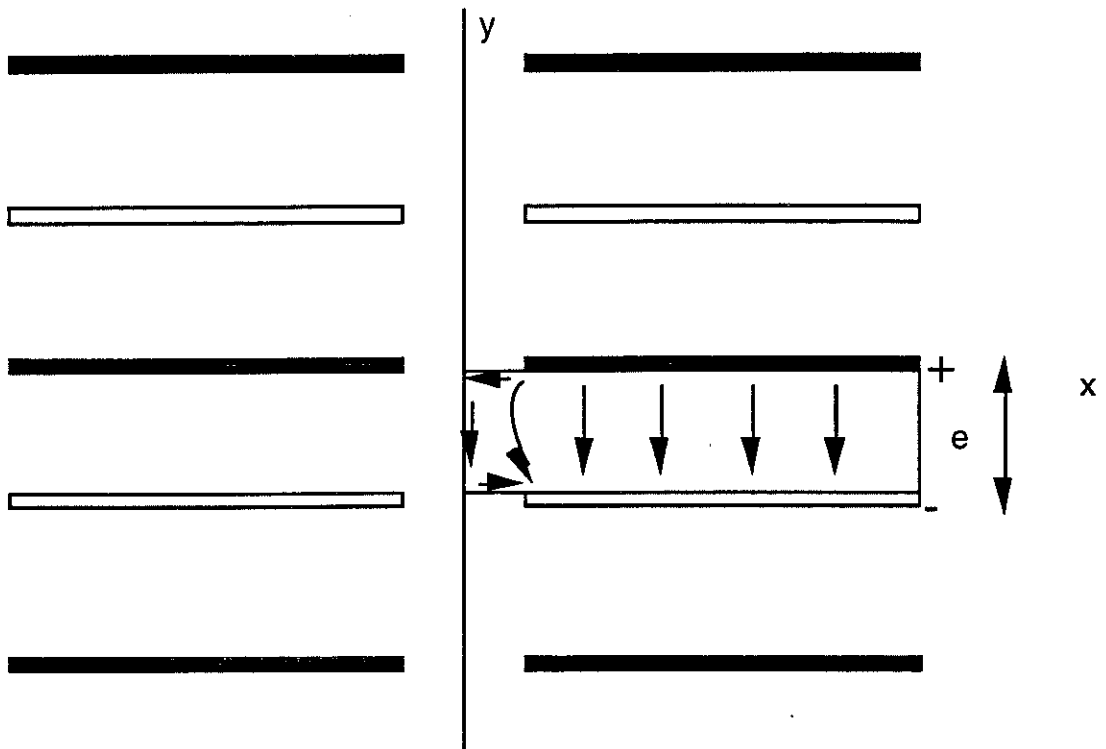


Fig. 15 Images des contacts de courant.

Dans le cas parfait où les électrodes gauches et droites se recouvrent entièrement, la densité de courant entre deux électrodes quelconques est égale à  $\frac{j_0}{2}$  (eq 26). Dans ce cas la densité de courant dans notre échantillon est égale à  $\frac{j_0}{L_d}$ . Donc pour remplir l'espace vide avec des contacts-images il faut considérer que  $j_0 = 2 \frac{j_0}{L_d}$ . (28)

### iii3. Cas d'un seul plan vu comme une infinité de sources linéiques juxtaposées.

On veut calculer le potentiel près des bords de l'échantillon résultant du réseau infini d'images de la fig.15. Dans ce but, on considère le potentiel logarithmique simple d'une source linéique et on somme sur toutes les sources linéiques juxtaposées qui forment le motif des contacts de courant. Pour vérifier que cette procédure donne le bon résultat on considère d'abord le cas simple d'un seul contact planaire infini, sans se préoccuper des images. La correspondance entre la densité linéique et la densité surfacique peut être déduite pour un petit élément du contact de courant :

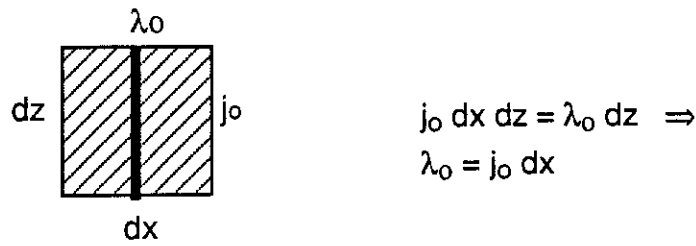


Fig. 16 Correspondance entre une source linéique et une source surfacique de courant.

Par la transformation (16) on choisit  $\lambda_1 = 1 \Rightarrow \lambda_2 = \sqrt{\frac{\rho_{y'}}{\rho_{x'}}$ . On a ainsi  $dx = dx'$  et  $dy = \lambda_2 dy'$ . Avec ce choix, la densité surfacique  $j_0^{\rho_{x'}}$  est invariable entre les milieux isotrope et anisotrope. Au suivant, on va oublier la troisième dimension car le problème est symétrique selon  $z$ . La ligne infinie selon la direction  $z$  correspond à un point dans le plan  $xy$ . De (19) on a pour le potentiel du plan infini :

$$V_{total} = \sum_{\text{le long du contact}} - \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho \log r = - \int \frac{j_0}{2\pi} \rho \log r dx \quad (29)$$

Cette formule donne le potentiel dû à une source plane, l'intégration étant effectuée le long de la source.

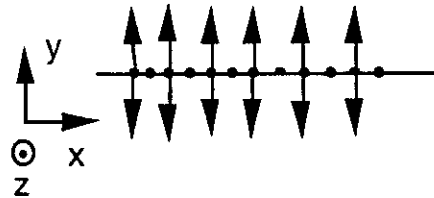


Fig. 17 Schéma d'une source de courant plane consituée de la juxtaposition des sources de courant linéiques.

On calcule d'abord le potentiel (29) pour une source de longueur finie  $2L$ .

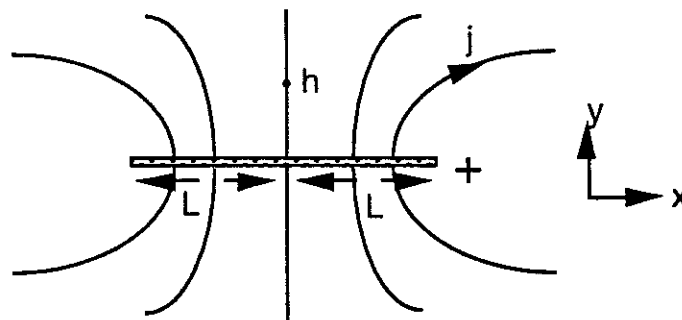


Fig. 18 Contact de courant de longueur finie  $2L$ .

Potentiel au point (0,h) :

$$\begin{aligned}
 V(0,h) &= - \int_{-L}^L \frac{j_0}{2\pi} \rho \log (x^2 + h^2)^{1/2} dx \\
 &= - \frac{j_0}{2\pi} \cdot \rho \left[ L \log (L^2 + h^2) - 2L + 2h \tan^{-1} \frac{L}{h} \right]
 \end{aligned}$$

Naturellement si  $L \rightarrow \infty$  on a des charges à l'infini dans le problème électrostatique équivalent et le potentiel diverge comme

$$- \frac{j_0}{2\pi} \cdot \rho (L \log L^2 + 2L)$$

Mais le problème physique comprend toujours deux électrodes de  $j_0$  opposés donnant des divergences qui s'annulent. Aussi on écrira:

$$V(0,h) = - \frac{j_0}{2\pi} \rho \left[ L \log (L^2 + h^2) - L \log L^2 + 2 h \tan^{-1} \frac{L}{h} \right]$$

et  $\lim_{L \rightarrow \infty} V(0,h) = - \frac{j_0}{2} \rho h$

On trouve bien le potentiel du plan infini, formule (27). En conclusion, en choisissant la constante adéquate cette approche est fiable, et on peut maintenant revenir au problème plus complexe de l'échantillon et de ses images.

#### **iii4. Transformation conforme**

Pour satisfaire les conditions aux limites, nous avons vu qu'il faut construire un motif périodique de sources de courant qui couvre tout l'espace à 2D. On profite de cette périodicité pour créer un autre système de coordonnées plus commode dans le plan complexe par la méthode des transformations conformes.

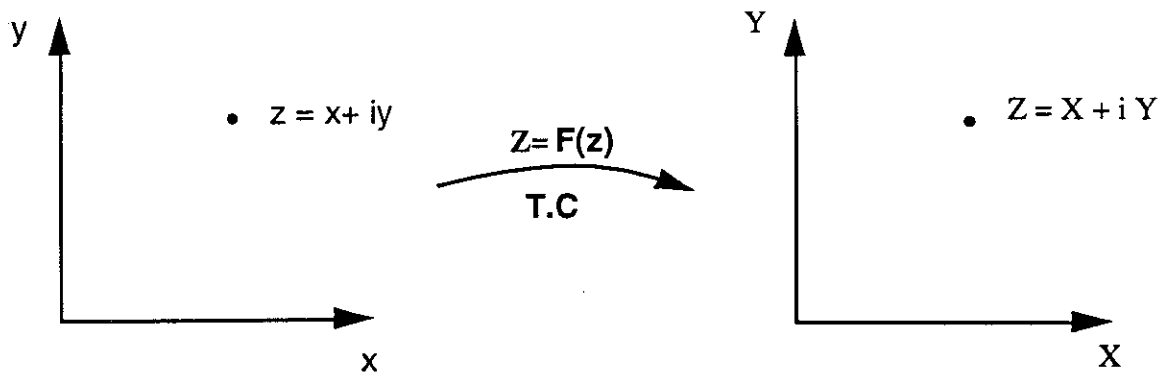


Fig. 19 Transformation conforme du plan complexe  $x,y$  au plan complexe  $X,Y$

On voit fig.15 que le motif des images est périodique le long de la direction  $y$ , avec une période  $2e$ . On choisit comme transformation conforme la fonction suivante :

$$Z(z) = e^{\frac{\pi z}{e}} \Rightarrow Z(x,y) = e^{\frac{\pi x}{e}} \cdot e^{\frac{i\pi y}{e}} \quad (30)$$

Les correspondances suivantes sont établies entre les plans  $z$  et  $Z$  :

Tout point  $x,y$  qui se trouve à une hauteur  $|y|$  égale à  $2ne$  correspond à un point sur l'axe des  $X$  positifs. Donc toute source de courant + se trouve sur les  $X$  positifs.

Tout point  $x,y$  qui se trouve à une hauteur  $|y|$  égale à  $(2n+1)e$  correspond à un point sur l'axe des  $X$  négatifs. Donc toute source de courant - se trouve sur les  $X$  négatifs.

Tout point  $x,y$  qui se trouve à une hauteur  $|y|$  égale à  $(2n+1)\frac{e}{2}$  correspond à un point sur l'axe des  $Y$  positifs ou négatifs, selon que  $n$  soit pair ou impair. Donc le plan milieu de l'échantillon se trouve sur les  $Y$  positifs.

Tout point  $x,y$  avec  $x$  positif correspond à un point avec module  $|X^2+Y^2|$  supérieur à 1. Ainsi toutes les sources à droite de l'échantillon se trouvent à l'extérieur du cercle de rayon 1.

Tout point  $x,y$  avec  $x$  négatif correspond à un point avec module  $|X^2+Y^2|$  inférieur à 1. Ainsi toutes les sources disposées à gauche de l'échantillon se trouvent à l'intérieur du même cercle.

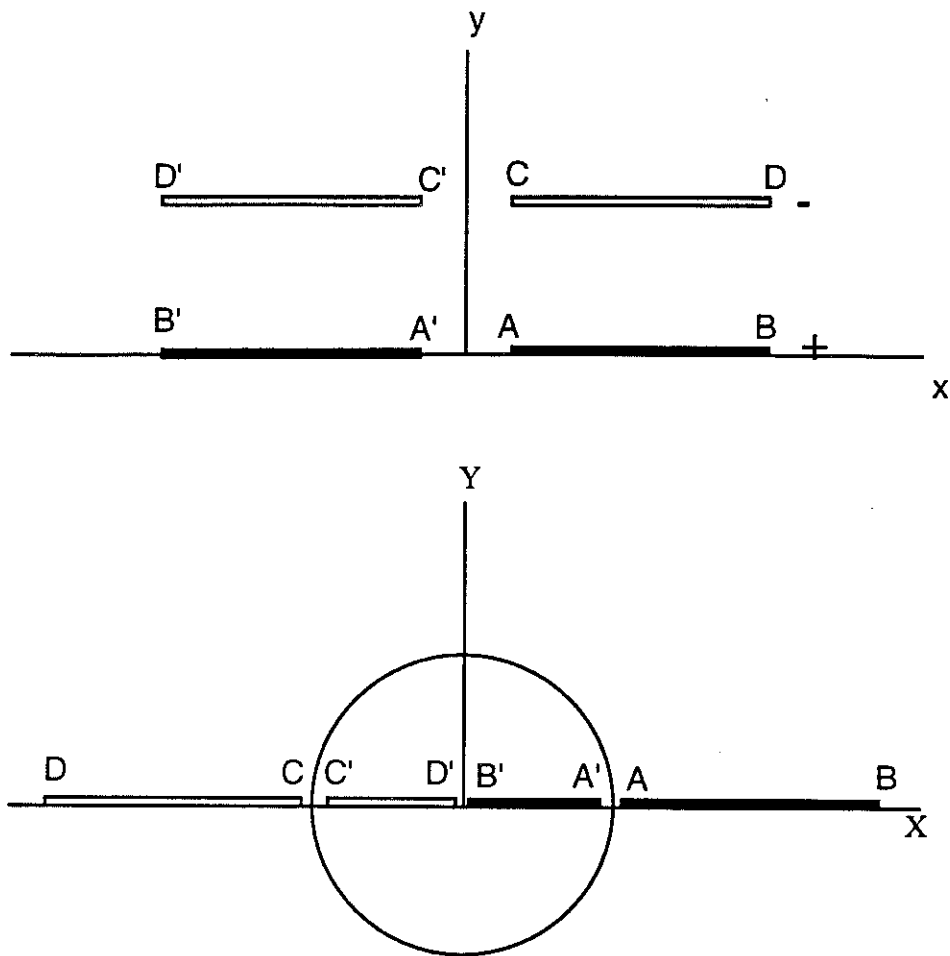


Fig.20 Transformation conforme des sources de courant selon la formule (30).

Comme on voit, la disposition des sources de courant sur le plan  $XY$  est plus simple, car elles se trouvent toutes sur l'axe des réels. Ainsi l'intégration dans le plan  $XY$  est plus facile. On calculera donc d'abord le potentiel complexe dans le plan  $X,Y$  et en suite on transposera la solution dans le plan réel en utilisant la transformation conforme :  $V( X(x,y), Y(x,y)) = V(x,y)$ .

#### Densité de courant dans le plan complexe $Z$ .

Comme on a vu la densité linéique de courant est constante sur le contact de courant :  $\lambda_0 = j_0 dx$ . Par contre, la densité linéique de courant dans le plan  $Z$  n'est pas constante car les longueurs ne sont pas conservées avec la transformation conforme (réf. 10) :

$$dL = \left| \frac{dZ}{dz} \right| \cdot dl \quad (31)$$

d'où

$$dL = \frac{\pi}{e} |Z| \cdot dl$$

Le courant injecté par la source infinitésimale  $dx$  au plan  $z$  est égal au courant injecté par la source infinitésimale  $dX$  au plan  $Z$  :

$$\left. \begin{aligned} j_o dx_o &= J_o(X_o) dX_o \\ dX_o &= \frac{\pi}{e} X_o dx_o \end{aligned} \right\} \Rightarrow J_o(X_o) = \frac{e}{\pi X_o} \cdot j_o \quad (32)$$

### Calcul du potentiel complexe dans le plan Z

Suivant l'eq. (29), le potentiel complexe dû à la source infinitésimale  $dX_o$  dans le plan  $Z$  est de la forme :

$$V_{\text{comp}}(Z) = -\frac{J(X_o) dX_o}{2\pi} \cdot \rho \log(Z - X_o)$$

La partie réelle du potentiel complexe est :

$$V(Z) = \frac{J(X_o) dX_o}{2\pi} \cdot \rho \log |Z - X_o|$$

(car  $\log re^{i\phi} = \log r + i\phi$ ). En remplaçant (32) et (28) on a:

$$V(Z) = -\frac{2l}{L \cdot d} \cdot \frac{e \cdot dX_o}{2\pi^2 X_o} \cdot \rho \log |Z - X_o|$$

En remplaçant les paramètres du milieu anisotrope :

$$e = t \sqrt{\frac{\rho_y}{\rho_x}} \quad (6a) \quad \text{et} \quad \rho = \sqrt{\rho_x \rho_y} \quad (25)$$

on obtient :

$$V(Z) = -\frac{2l}{L \cdot d} \cdot \frac{t \cdot \rho_y}{2\pi^2 X_o} dX_o \log |Z - X_o| \quad (33)$$

On peut maintenant aborder le calcul du potentiel dû à notre disposition particulière des sources de courant.

On remarque que le potentiel sur l'axe imaginaire Y est nul, car les sources + et - sont disposées symétriquement de part et d'autre de cet axe. L'axe imaginaire correspond à  $y = \frac{e}{2}$ , c'est-à-dire au plan milieu de l'échantillon. Le potentiel mesuré entre les deux faces de l'échantillon est donc:

$$V_{\text{mesuré}} = V(y = 0) - V(y = -e) = 2 V(y = 0)$$

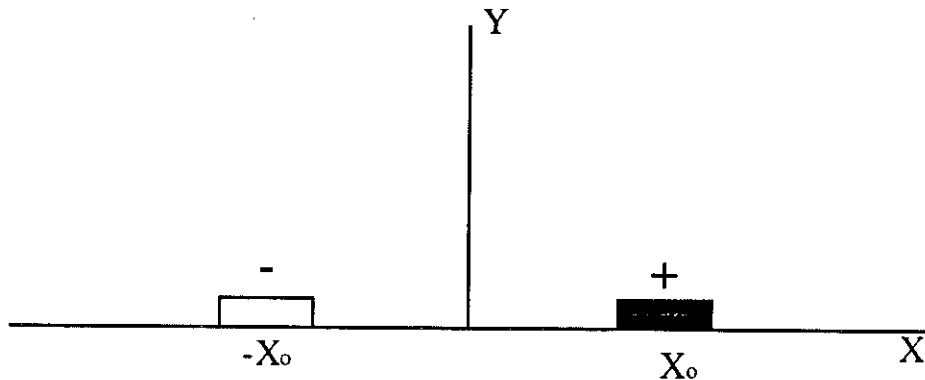


Fig. 21 Représentation dans le plan XY de deux sources de courant infinitésimales de signe différent.

Sur un point quelconque Z le potentiel résulte d'un terme source à  $X_0$  et un terme puits à  $-X_0$ :

$$V(Z) = \frac{2l}{L \cdot d} \cdot \frac{t \cdot p_y}{2\pi^2} \cdot \frac{dX_0}{X_0} \log \left| \frac{Z - X_0}{Z + X_0} \right| \quad (34)$$

En remplaçant les eq(30) et en se plaçant à la surface du cristal où  $y=0$ , on a :

$$V(x, y=0) = \frac{2l}{L \cdot d} \cdot \frac{t \cdot p_y}{2\pi^2} \cdot \frac{\pi}{e} \cdot dx_0 \log \left| \frac{e^{\frac{\pi x}{e}} - e^{\frac{\pi x_0}{e}}}{e^{\frac{\pi x}{e}} + e^{\frac{\pi x_0}{e}}} \right| \quad (35)$$

En intégrant sur la longueur réelle de la source de courant  $x_2-x_1$  on obtient de (35) le potentiel dû à une colonne entière de sources de courant :

$$V(x,y=0) = \frac{2l}{L.d} \frac{t.\rho_y}{2\pi^2} \int_{x_1}^{x_2} dx_0 \frac{\pi}{e} \log \left| \frac{e^{\frac{\pi x}{e}} - e^{\frac{\pi x_0}{e}}}{e^{\frac{\pi x}{e}} + e^{\frac{\pi x_0}{e}}} \right| \quad (36)$$

Par un changement de variables on obtient :

$$V(x,y=0) = \frac{2l}{L.d} \frac{t.\rho_y}{2\pi^2} \cdot 2 \int_{\frac{\pi}{2e}(x_1-x)}^{\frac{\pi}{2e}(x_2-x)} dw \log |tgh w| \quad (37)$$

$$\text{où } w = \frac{\pi(x_0-x)}{2e}$$

Il est plus facile de calculer d'abord l'intégrale (37) pour  $x_1 = -\infty$  et  $x_2 = +\infty$ , qui correspond au cas où les électrodes gauches et droites se recouvrent entièrement. Ceci correspond à la mesure directe, et on connaît la réponse pour la tension mesurée entre les deux faces de l'échantillon (fig.5) :

$$V = \frac{l}{L.d} \cdot t \cdot \rho_y \quad (38)$$

L'intégrale dans ce cas vaut  $\frac{\pi^2}{4}$ , et on trouve :

$$V = 2 V(x, y = 0) = 2 \frac{2l}{L.d} \frac{t.\rho_y}{2\pi^2} \cdot 2 \cdot \frac{\pi^2}{4} = \frac{l}{L.d} \cdot t \cdot \rho_y$$

Effectivement, c'est bien la formule pour la géométrie idéale. La méthode est donc correcte. On va maintenant introduire un défaut d'intégrale et calculer ainsi le déficit de potentiel dû à tous les "trous" des contacts-images :

$$\frac{\pi^2}{4} = \sum_{\text{électrodes}} \int + \sum_{\text{trous}} \int \Rightarrow$$



$$V = \frac{l}{L.d} t \cdot \rho_y \left[ 1 - \frac{4}{\pi^2} \sum \int_{\text{trous}} \right]$$

avec

$$\frac{4}{\pi^2} \sum \int_{\text{trous}} = \frac{4}{\pi^2} \sum_{\text{trous}} \int_{\frac{\pi}{2e}(x_a-x)}^{\frac{\pi}{2e}(x_b-x)} dw \log |th w| = f \quad (39)$$

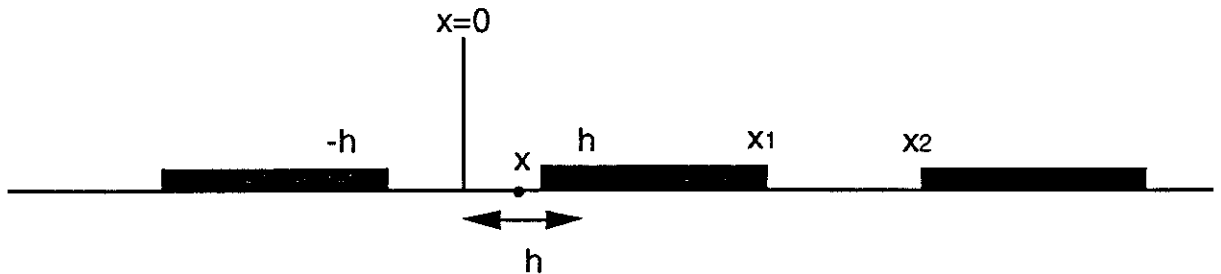


Fig. 23 Représentation des contacts-images. Chaque contact est équivalent à une colonne de contacts dans la formule (39).

On peut donc réécrire :

$$V(x) = \frac{l}{d.L} \cdot t \cdot \rho_c [1-f] \Rightarrow$$

$$\boxed{\rho_c = R \cdot \frac{L.d}{t} [1-f]^{-1}} \quad (40)$$

Cette formule donne la vraie valeur de la résistivité transverse à partir de la résistance mesurée, les dimensions géométriques des contacts, l'épaisseur de l'échantillon et le facteur correctif  $f$ . Si  $f$  est très petit, on est près de la mesure directe où :

$$\rho_c = R \cdot \frac{L.d}{t}$$

**Calcul de f pour le premier "trou" de contact.**

Nous posons :

$$I(X) = \int_0^{\pi X/2} \log |\tanh w| dw \quad (41a)$$

La formule (39) se réécrit :

$$f = \sum_i \int_{x_i}^{x_{i+1}} = \frac{4}{\pi^2} \sum_i [I(X_{i+1}/e) - I(X_i/e)] \quad (41b)$$

En se limitant au premier trou de contact, donc les deux premières colonnes à gauche et à droite de l'échantillon on trouve de (41b) :

$$f = \frac{4}{\pi^2} \left[ I\left(\frac{h-x}{e}\right) + I\left(\frac{h+x}{e}\right) \right] \quad (42)$$

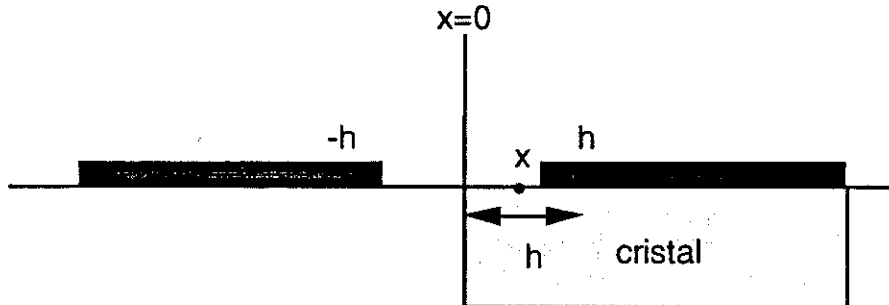


Fig. 24 Premier trou de contact

Expérimentalement on ne mesure pas le potentiel à un point, mais on moyenne sur la largeur finie  $\Delta$  de l'électrode tension :

$$V_{\text{mesuré}} = \frac{\sum V(x)}{\Delta}$$

Cependant, étudions d'abord le cas simple où la tension est mesurée au point  $x=0$ . Dans ce cas on a :

$$f = 2 \frac{4}{\pi^2} I\left(\frac{h}{e}\right) \quad (43)$$

La variation de  $f$  en fonction du paramètre  $\frac{h}{e}$  est montré fig.25 (le calcul est mené par l'ordinateur). Nous voyons que  $f$  augmente rapidement pour les petites valeurs de  $\frac{h}{e}$  et atteint une saturation pour les plus grandes valeurs.

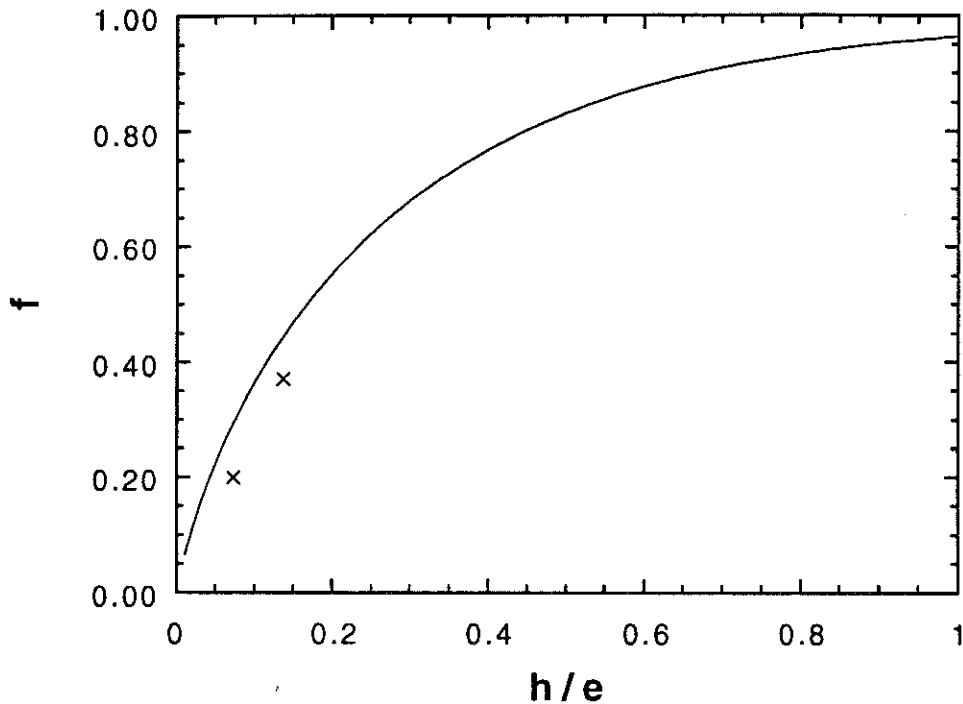


Fig.25 Variation du facteur correctif  $f$  (form. 43) en fonction du paramètre  $h/e$ . La ligne continue représente le résultat obtenu numériquement. Les croix représentent les points obtenus expérimentalement.

Avec la technique des contacts par lithographie nous obtenons typiquement des valeurs de  $h$  aussi petites que  $20 \mu\text{m}$ . L'épaisseur des échantillons est  $\sim 50 \mu\text{m}$ . L'anisotropie est de l'ordre de 20 à l'ambiante, et de 120 près de  $T_c$ . De la formule  $e = t \sqrt{\rho_c / \rho_{ab}}$ , nous avons :

$$e(300\text{K}) = 220 \mu\text{m}$$

$$e(100\text{K}) = 55 \mu\text{m}$$

Ceci nous donne respectivement  $\frac{h}{e} = 0.09$  et  $\frac{h}{e} = 0.04$ . De la fig. 25 nous obtenons :

$$f(300 \text{ K}) = 0.34 \quad (44a)$$

$$f(100 \text{ K}) = 0.19. \quad (44b)$$

Nous voyons que le facteur correctif  $f$  est relativement petit et ne varie pas beaucoup avec la température. Ceci est à comparer avec les variations exponentielles de la méthode Montgomery. Le facteur correctif est plus petit pour des échantillons épais ou très anisotropes.

Considérons maintenant la tension en des points différents de  $x=0$ . Prenons le cas extrême du point le plus proche de l'électrode de courant:

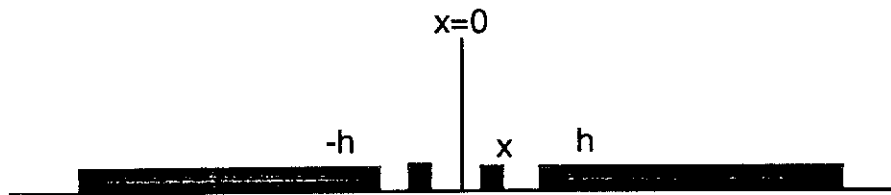


Fig. 26 Electrodes de courant et de tension

Dans ce cas  $h - x = 10 \mu\text{m}$  et  $h + x = 30 \mu\text{m}$ .

A 100 K, nous avons  $\frac{h-x}{e} = 0.02$  et  $\frac{h+x}{e} = 0.05$ , donnant

$$f = 0,11 + 0,22 = 0,17$$

Nous voyons que la différence entre le potentiel mesuré à ce point et le potentiel mesuré au point  $x=0$  (44b) est très petite et peut être négligée. L'origine de cette petite différence est qu'en se rapprochant de l'électrode de droite on s'éloigne de son image à gauche et la différence est recompensée. Il faudrait arriver à des distances inférieures à  $5 \mu\text{m}$  pour avoir une amélioration considérable.

La correction due au deuxième trou de contact est également négligeable, car le deuxième "trou" est éloigné de l'électrode de tension. Comme on voit de la formule (41b) la différence des deux intégrales est minimale parce que on se trouve à la saturation de la courbe fig.25.

En conclusion, la correction calculée au point  $x=0$  uniquement pour le premier trou de contact (43) est une approximation satisfaisante, et c'est celle-ci qu'on va considérer par la suite.

### iii5. Variation des profils $\rho_c(T)$ pour des anisotropies variables.

Une comparaison des différents profils  $\rho_c(T)$  obtenus selon différentes estimations de l'anisotropie, est montrée figure 27. Nous nous sommes basés sur les données de résistivité transverse du cristal 18, pour lequel on  $h=24\mu\text{m}$  et  $t=84\mu\text{m}$ .

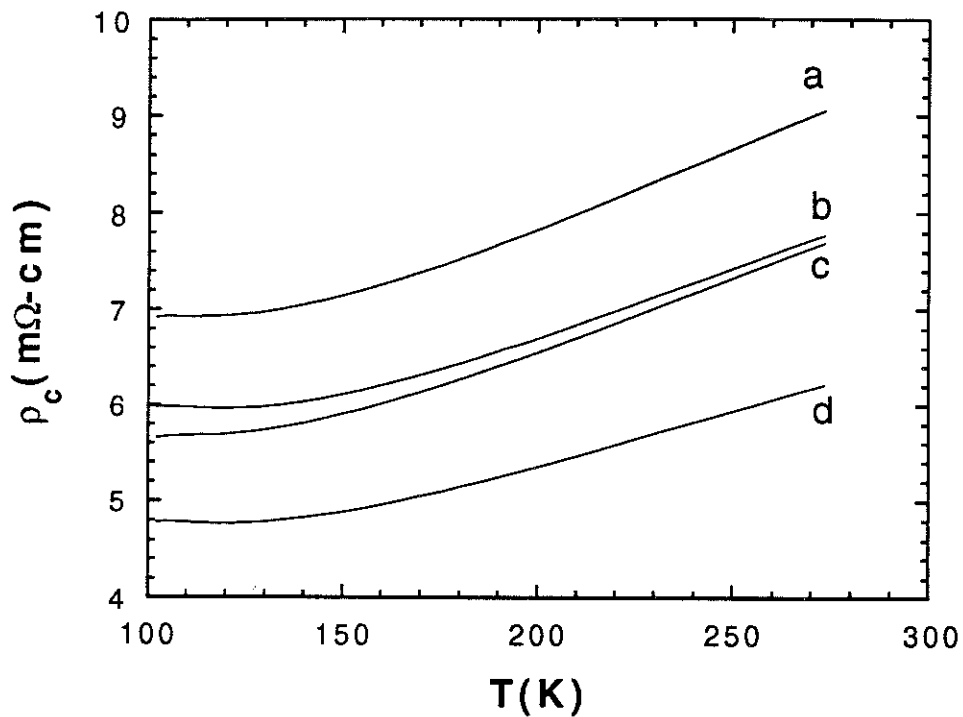


Fig.27 Différents profils  $\rho_c(T)$  obtenus pour des valeurs d'anisotropie différentes. La courbe d est la courbe expérimentale, les autres sont des courbes obtenues numériquement.

En ordre décroissant de résistivité on a les courbes suivantes:

courbe a. le  $\rho_{ab}$  est supposé "mauvais" :

	100K	300K
$\rho_{ab}$	517 $\mu\Omega\text{cm}$	710 $\mu\Omega\text{cm}$
anisotropie	13	12,6

courbe b. l' anisotropie est supposée constante et égale à 50

courbe c. le  $\rho_{ab}$  est supposé "bon" :

	100K	300K
$\rho_{ab}$	50 $\mu\Omega\text{cm}$	150 $\mu\Omega\text{cm}$
anisotropie	90	40

courbe d. données brutes, sans tenir compte de la correction. On représente ainsi  $\rho_c \text{ apparent} = R \frac{L.d}{t}$

On voit que la prise en compte du facteur correctif a deux effets sur le profil  $\rho_c(T)$  :

- une anisotropie constante augmente simplement la valeur absolue de  $\rho_c$
- une anisotropie qui varie beaucoup avec la température a tendance à rendre le profil  $\rho_c(T)$  calculé plus métallique près de  $T_c$ .

La raison en est que l'anisotropie augmente à basses températures car la pente de  $\rho_{ab}(T)$  est plus grande que celle de  $\rho_c(T)$ . En conséquence, l'épaisseur électrique de l'échantillon augmente au fur et à mesure que sa température baisse (fig. 28); la densité de courant sous l'électrode de tension augmente et ceci à tendance à donner une remontée de la résistance transverse mesurée près de  $T_c$ . La prise en compte de la correction dans ce cas rend le profil  $\rho_c(T)$  plus métallique.

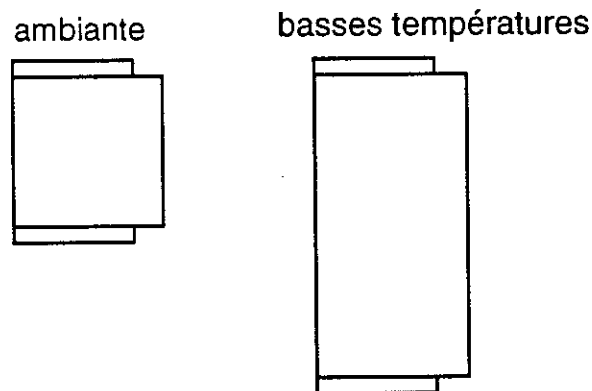


Fig. 28 Variation de l'épaisseur électrique de l'échantillon avec la température.

Cet effet peut-être à l'origine des fameuses "remontées" de  $\rho_c$  couramment reportées en littérature, quand de méthodes autres que la méthode directe sont utilisées.

### Mesure de l'anisotropie

On a vu que même sans connaître exactement la courbe  $\rho_{ab}(T)$  pour un échantillon donné on obtient des résultats satisfaisants pour la résistivité transverse avec la méthode quasi-directe malgré une estimation grossière de l'anisotropie. Cependant, si on peut mesurer  $\rho_{ac}$  et  $\rho_c$  sur le même échantillon, on obtient la correction exacte de la manière suivante :

$$\rho_c \text{ vraie} = R \cdot \frac{L \cdot d}{t} \cdot (1-f)^{-1} \quad (45)$$

Pour un échantillon donné, nous mesurons la quantité  $R \frac{L \cdot d}{t}$  que nous appelons  $\rho_c$  apparente. On réécrit donc la formule (45) :

$$\rho_c \text{ apparente} = \rho_c \text{ vraie} (1-f) \Rightarrow$$

$$\frac{\rho_c \text{ apparente}}{\rho_{ab}} = \frac{\rho_c \text{ vraie}}{\rho_{ab}} (1-f) \Rightarrow$$

$$\lambda \text{ vraie} = \lambda \text{ apparente} (1-f)^{-1} \quad (46)$$

De l'équation (46) on obtient numériquement la variation de la vraie anisotropie en fonction de l'anisotropie apparente, pour un échantillon à paramètres géométriques donnés (fig.29). L'anisotropie apparente étant mesurée, on peut déduire ainsi la vraie anisotropie et le vrai  $\rho_c$  de notre échantillon.

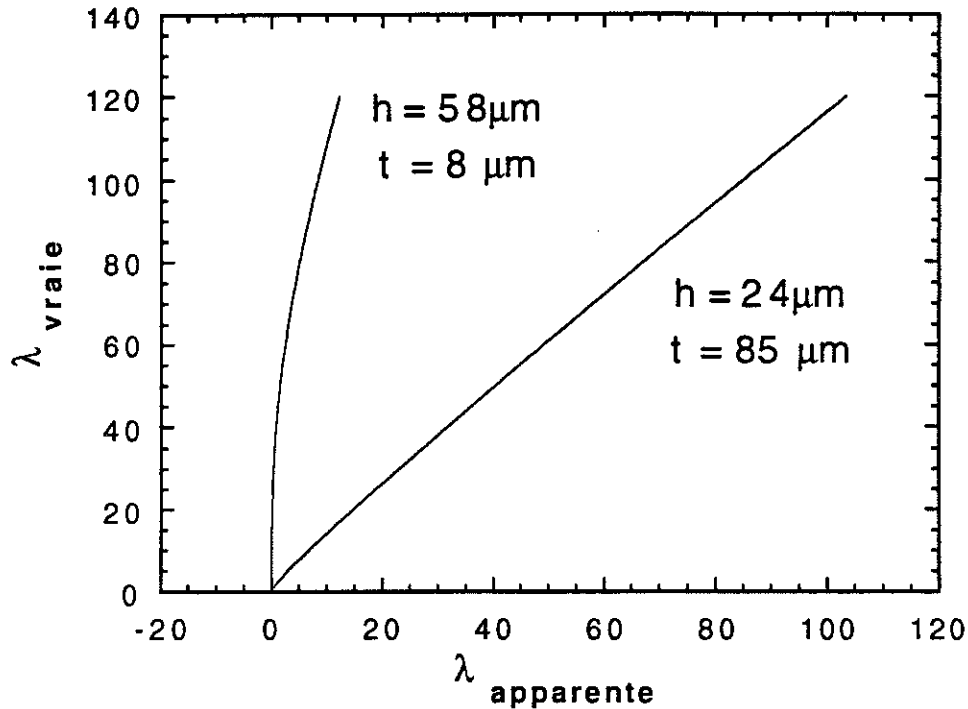


Fig.29 Vraie anisotropie en fonction de l'anisotropie apparente. Les deux courbes correspondent à des paramètres géométriques différents.

On voit fig. 29 la variation de  $\lambda_{\text{vraie}}$  en fonction de  $\lambda_{\text{apparente}}$  pour différentes valeurs du paramètre géométrique  $\frac{h}{t} = \frac{\text{trou électrode}}{\text{épaisseur cristal}}$ .

Nous voyons que  $\lambda_{\text{vraie}}$  est d'autant plus différente que  $\lambda_{\text{apparente}}$  si le facteur géométrique est défavorable (grand  $h/e$ ). Pour les échantillons épais (petit  $h/e$ ) les deux valeurs sont assez proches varient linéairement l'une par rapport à l'autre.

Les résultats obtenus utilisant cette méthode et mesurant successivement  $\rho_{ab}$  et  $\rho_c$  sur le même cristal sont montrés fig. 30. Nous observons à nouveau que la prise en compte de la correction rend le  $\rho_c$  plus métallique. Les deux morceaux du cristal Ni(1)2 mesurés sont montrés fig. 31.



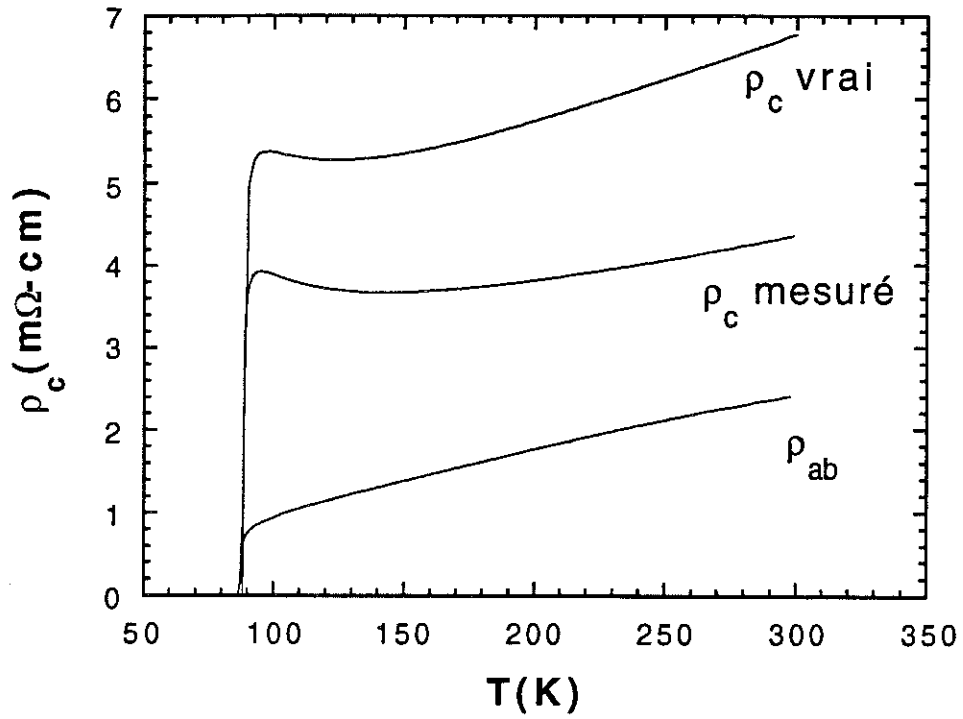


Fig.30 Profil de  $\rho_c(T)$  obtenu par la mesure successive de  $\rho_c$  et  $\rho_{ab}$  sur le même cristal.

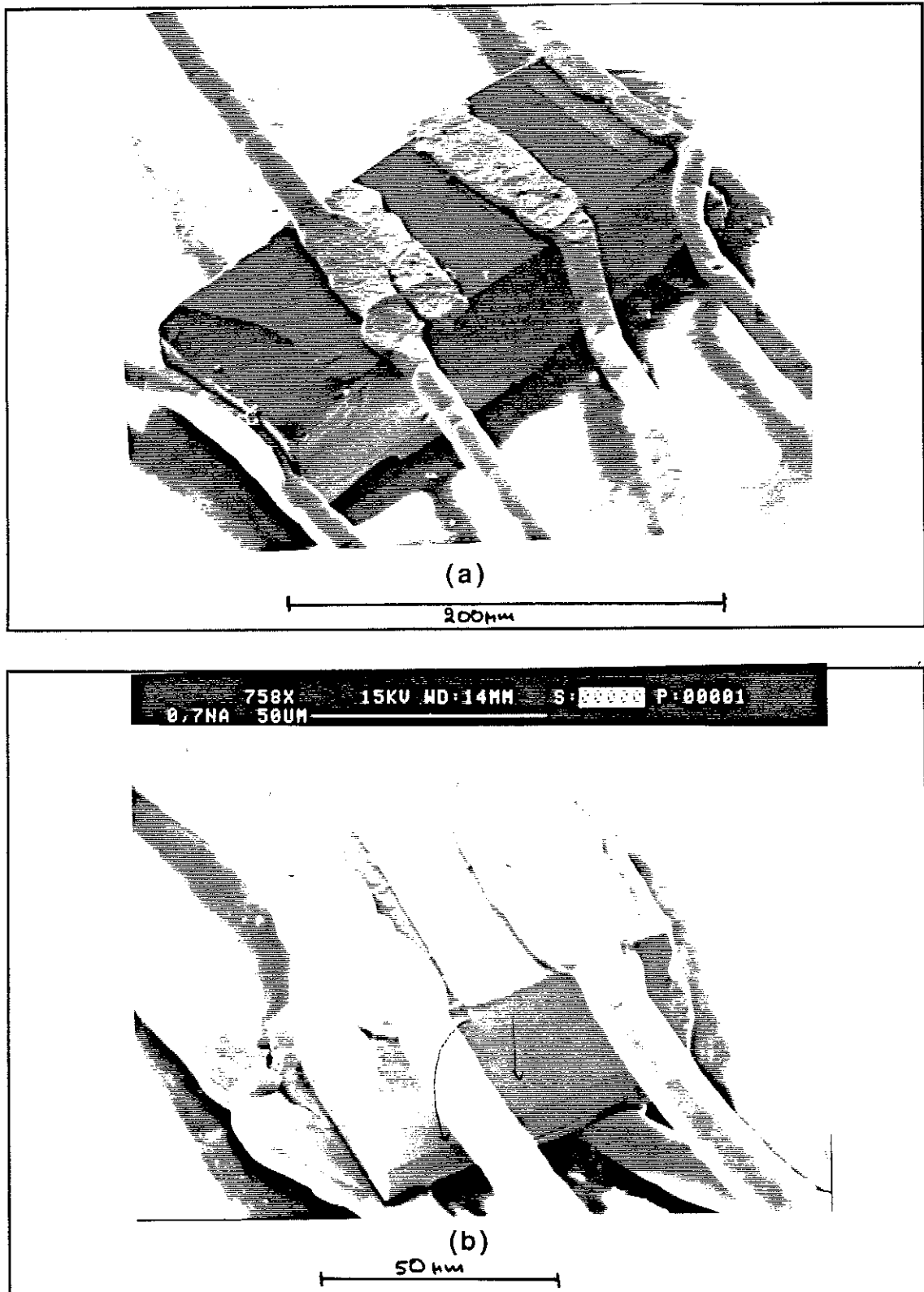


Fig 31 Micrographies du cristal Ni(1)2. (a) cristal initial mesuré selon ab (b) morceau du même cristal mesuré selon c.

#### iv. Approximation d'électrodes résistives

##### a) Electrodes d'injection

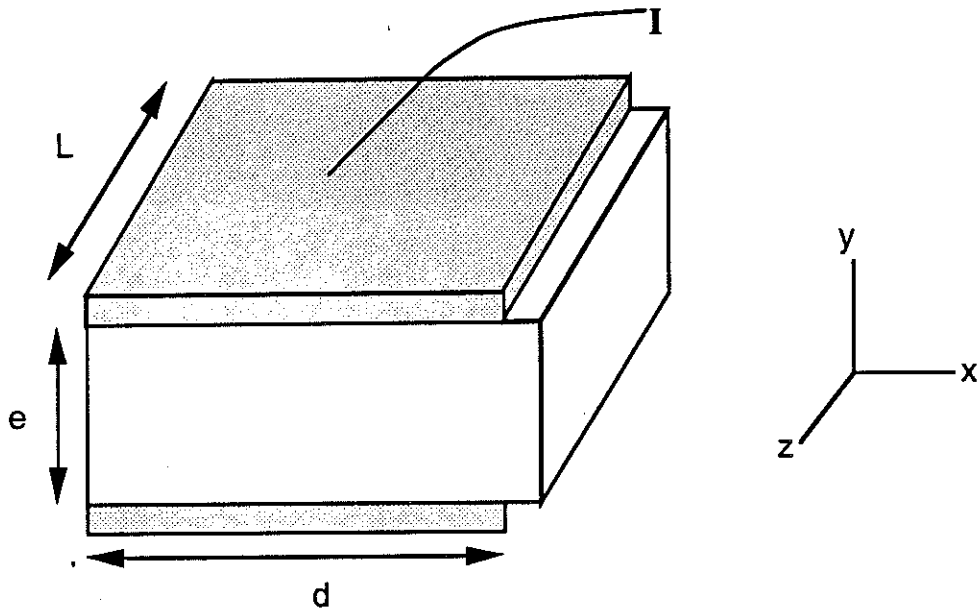


Fig. 32 Electrodes d'injection dans le cas de la mesure transverse.

Le courant est injecté ponctuellement par le fil d'or soudé sur l'électrode d'injection. Ceci peut induire une répartition non uniforme des courants dans l'électrode en or, avant que le courant traverse l'interface. L'homogénéité du courant injecté dépend des valeurs relatives des résistances de l'électrode, du cristal et de celle de l'interface.

Prenons d'abord le cas simple où la résistance d'interface est nulle. Dans ce cas, le courant est réparti uniformément sur la couche d'or si sa résistance "longitudinale" est très faible par rapport à la résistance "transverse" totale du cristal. Ceci nous amène au critère suivant :

$$\frac{\rho_{\text{dépôt}} \cdot \frac{L}{d \cdot e_{\text{dépôt}}}}{\rho_{\text{cristal}} \cdot \frac{e}{L \cdot d}} \ll 1$$

La quantité  $\frac{\rho_{\text{dépôt}}}{e_{\text{dépôt}}}$  n'est rien d'autre que la résistance carrée de la couche d'or :

$$R_{\square \text{dépôt}} = \frac{\rho_{\text{dépôt}}}{e_{\text{dépôt}}}$$

On peut donc réécrire ce critère de la manière suivante :

$$\frac{R_{\square \text{dépôt}} \cdot L}{\rho_{\text{cristal}} \cdot \frac{e}{L}} \ll 1 \quad (47)$$

Pour les couches d'or déposées par pulvérisation sous pression partielle d'oxygène, avec  $T_{\text{substrat}} = 400^{\circ}\text{C}$ , on obtient  $R_{\square \text{dépôt}} \sim 0.1 \Omega$  à l'ambiante. Pour le cristal nous obtenons :

$$\rho_{\text{cristal}} = \sqrt{\rho_{\text{ab}} \rho_{\text{c}}} \approx \sqrt{0.1 \text{ m}\Omega\text{-cm} \cdot 6 \text{ m}\Omega\text{-cm}} \approx 0.8 \text{ m}\Omega\text{-cm}$$

L' épaisseur électrique du cristal est typiquement :

$$e = t \sqrt{\rho_{\text{c}} / \rho_{\text{ab}}} = 50 \mu\text{m} \sqrt{100} = 500 \mu\text{m}$$

Sa largeur typique est  $L = 100 \mu\text{m}$ . Nous avons ainsi:

$$\frac{0,1 \Omega \cdot 100 \mu\text{m}}{0,8 \text{ m}\Omega\text{cm} \cdot \frac{500 \mu\text{m}}{100 \mu\text{m}}} = 0.25$$

Nous voyons que le critère est assez bien vérifié.

Evidemment, un problème se pose quand on s'approche de la transition supraconductrice. Là, la résistance du cristal tend vers zéro et la répartition des courants risque de se modifier beaucoup. Heureusement, l'existence de la barrière résistive d'interface rend la situation plus favorable. Prenons donc le cas extrême où la résistance du cristal est nulle (sous  $T_c$ ).

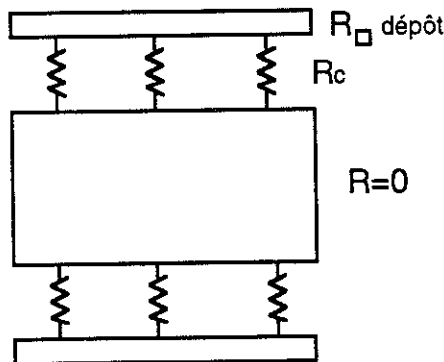


Fig. 33 Schéma électrique des électrodes d'injection sur un cristal supraconducteur

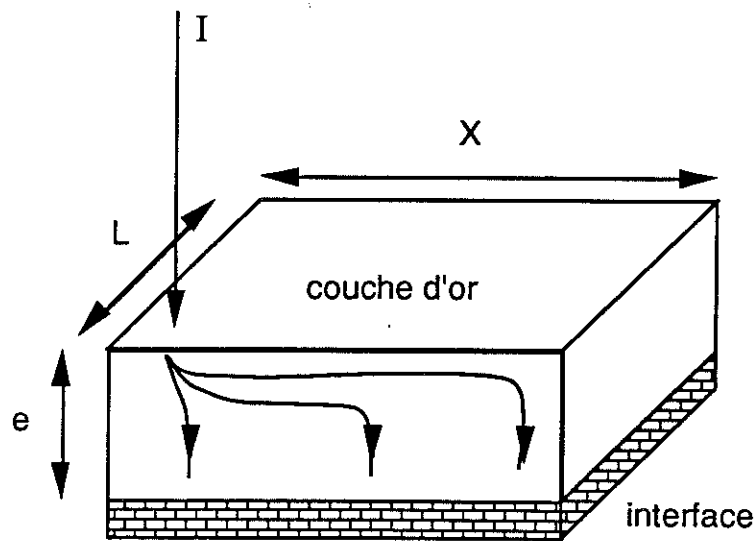


Fig. 34 Représentation de l'électrode d'injection et de l'interface

Nous cherchons la longueur  $X$  pour laquelle la résistance "longitudinale" de la couche d'or est égale à la résistance "transverse" de la couche d'interface. Au delà de cette longueur la distribution du courant est perturbée, car la densité de courant injectée est plus petite à l'extrémité bout de l'électrode :

$$R_1 = R_{\square \text{ dépôt}} \frac{X}{L}$$

$$R_1 = R_2 \Rightarrow$$

$$\boxed{X^2 = \frac{R_c \cdot S}{R_{\square \text{ dépôt}}}} \quad (48)$$

$$R_2 = \frac{R_c \cdot S}{X \cdot L}$$

$X^2$  correspond à la taille caractéristique du contact au delà de laquelle les répartitions de courant sont non uniformes. Typiquement, nous avons  $R_c S \sim 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$ ,  $R_{\square} \sim 0.1 \Omega$ . On obtient ainsi :

$$X^2 = 10^{-4} \text{ cm}^2 = 100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$$

Effectivement, ceci correspond à la taille typique de nos électrodes de courant. Si le contact n'est pas carré, le max  $[d, L]$  doit être plus petit que  $X$  pour que le critère soit vérifié.

En conclusion, quand on baisse la température, nous avons un cross-over entre la situation où le cristal est plus résistif que la couche mince, et donc les courants se répartissent bien, à la situation où le cristal n'est pas du tout résistif, et la situation est contrôlée par la résistance du contact. Pour ces raisons nous avons choisi l'épaisseur de la couche d'or de telle manière que même quand le cristal est supraconducteur nous obtenions une distribution des courants correcte sous l'électrode dû à la résistance de contact.

### b) Electrodes de tension

Les électrodes de tension peuvent perturber les lignes de courant de la manière suivante :

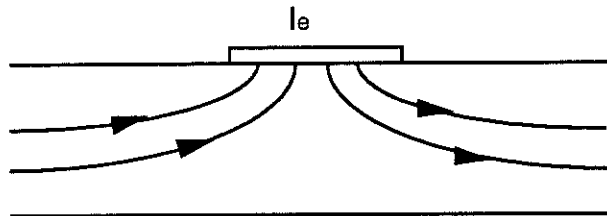


Fig. 32 Perturbation des lignes de courant sous l'électrode de tension de longueur  $l_e$ .

Ceci arrive si l'électrode et/ou l'interface sont moins résistives que le cristal lui-même. Dans ce cas le courant va passer dans l'électrode au lieu de rester dans le cristal. Imaginons donc le cas extrême, contraire à la réalité, où un milieu mauvais conducteur (cristal) est séparé d'un milieu parfait conducteur (électrode) par une interface résistive (fig.36). Ceci est le cas le plus défavorable. Le problème est le suivant : au delà de quelle distance  $x$  la totalité du courant est passée dans le milieu conducteur parfait? Cette longueur serait nulle si l'interface n'existait pas, mais elle a ici une valeur finie.

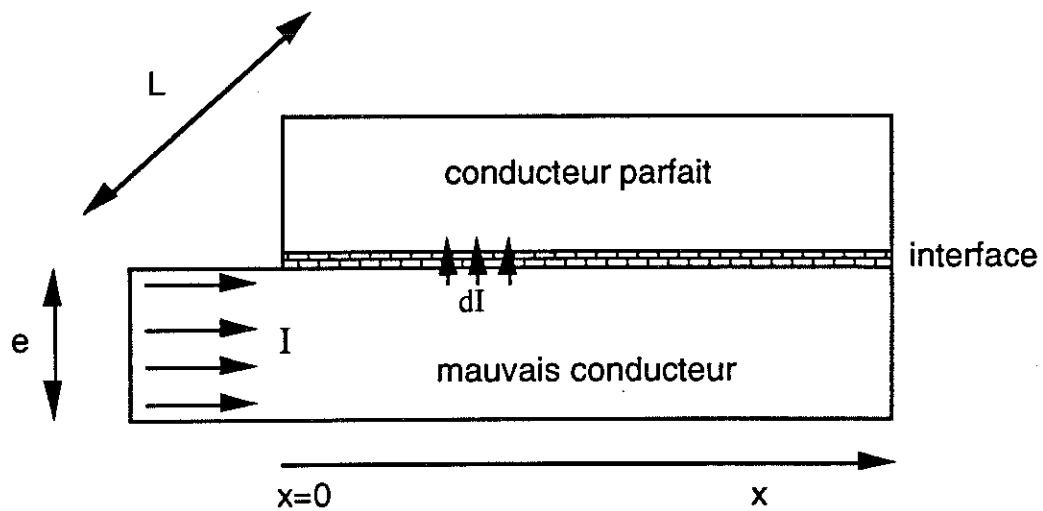


Fig. 36 Représentation de deux milieux infinis à résistivités très différentes, séparés par une interface résistive.

La chute de tension à travers la surface  $S$  de l'interface traversée par un courant  $I$  est :

$$V = I \cdot \frac{R_c \cdot S}{S} = j \cdot R_c \cdot S \quad (49)$$

$j$  étant la densité de courant qui traverse localement l'interface.

Au point  $x$ , une partie inconnue du courant passe dans le parfait conducteur, à travers un élément de surface  $L \cdot dx$ . La densité du courant qui traverse l'interface au point  $x$  est nommée  $j(x)$ . Le courant qui sort du cristal au point  $x$  est égale à  $j \cdot L \cdot dx$  :

$$-dI = j \cdot L \cdot dx \quad (50)$$

Comme on voit formule (49) le potentiel au point  $x$  est égal à  $V = R_c \cdot S \cdot j$ . Ainsi le conducteur parfait est une équipotentielle, mais le potentiel sur l'interface varie au fur et à mesure que le courant la traverse.

De l'autre côté, dans le mauvais conducteur, on a :

$$E_{\text{cristal}} = j_{\text{cristal}} \cdot \rho_{\text{cristal}} = -\frac{dV}{dx} \quad (51)$$

On suppose par simplicité que  $j_{\text{cristal}}$  reste uniforme sur l'épaisseur de l'échantillon, chose vraie pour des petites épaisseurs. Ainsi, on a au point  $x$  :

$$j_{\text{cristal}} = \frac{I}{L \cdot e} \quad (52)$$

I étant le courant total qui reste dans le cristal au point x.

En somme on a le système d'équations suivant :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{dI}{dx} = -j \cdot L \\ -\frac{dV}{dx} = \frac{I}{L \cdot e} \cdot \rho_{\text{cristal}} \\ V = R_c \cdot S \cdot j \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} \frac{dI}{dx} = -\frac{V}{R_c \cdot S} \cdot L \\ \frac{dV}{dx} = -\frac{I}{L \cdot e} \cdot \rho_{\text{cristal}} \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\frac{d^2 I}{dx^2} = \frac{\rho_{\text{cristal}}}{R_c \cdot S \cdot e} \cdot I \Rightarrow I = I_0 e^{-x/\lambda} \quad (53)$$

avec 
$$\lambda^2 = \frac{R_c \cdot S}{\frac{\rho_{\text{cristal}}}{e}} \quad (54)$$

Le courant décroît exponentiellement à l'intérieur de notre échantillon selon la longueur caractéristique  $\lambda$ . On remarque que l'expression de  $\lambda$  est la même que celle trouvée pour X dans le paragraphe précédent, si on permutte les résistances de l'électrode et de l'échantillon. Si l'électrode est plus courte que  $\lambda$ , le courant n'aura pas le temps d'entrer entièrement et de ressortir de l'électrode, donc une certaine partie restera dans l'échantillon. Pour ne pas perturber les lignes de courant, il faut que  $l_e \ll \lambda$ . L'expression (54) pour  $\lambda$  correspond au cas où l'électrode serait très peu résistive (cas le plus défavorable du conducteur parfait). En réalité, on rencontre expérimentalement les situations suivantes, selon la température où on se place :

- la couche d'or n'est pas conducteur parfait mais a une résistance comparable à celle de l'échantillon. Dans ce cas, le courant sort beaucoup moins pour une même résistance d'interface, et  $\lambda$  est plus grand.
- l'échantillon devient supraconducteur. Dans ce dernier cas le courant ne sort absolument pas et  $\lambda$  devient infini.

En remplaçant les valeurs numériques dans (54) on trouve  $\lambda = 250 \mu\text{m}$ . La largeur d'électrode de tension est typiquement de  $10 \mu\text{m}$ . On voit donc que même dans le cas le plus défavorable d'une couche d'or très peu résistive on perturbe très peu le courant sous l'électrode.



### v. Invariance par permutation des électrodes courant-tension

Nous avons remarqué expérimentalement qu'une inversion des électrodes courant - tension ne change pas la valeur de la tension mesurée. Ceci est un résultat surprenant à premier abord, car la distribution des courants est très différente selon les deux cas (fig37) . Dans le cas b par exemple, la contribution de la résistivité selon les directions ab est beaucoup plus prononcée.

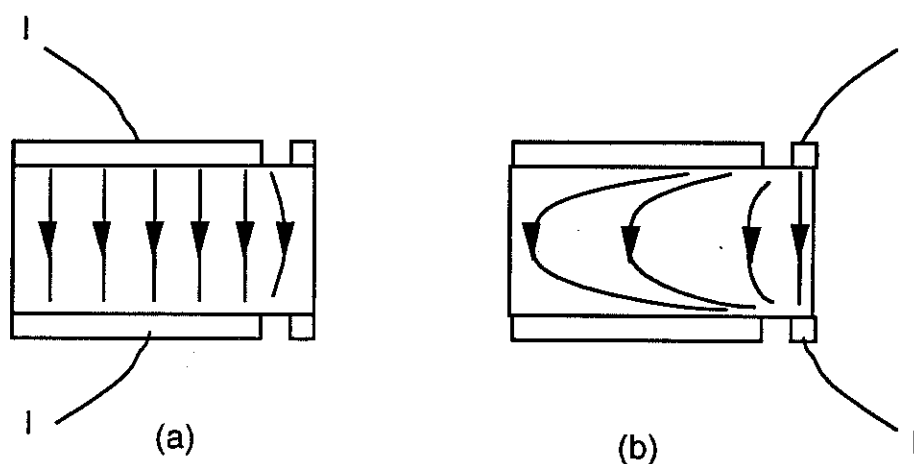


Fig. 37 Permutation des électrodes de tension et de courant.

Dans un certain sens ce résultat est décevant, car malgré tout les soins qu'on a pris pour réaliser une électrode de courant étendue sur les faces ab nous obtenons le même résultat avec une électrode fine, presque ponctuelle. En réalité, l'explication provient du fait que l'électrode de tension au cas b est elle étendue. Pendant la mesure on moyenne la tension sur toute la surface et non pas sur un seul point.

Considérons le cas général de deux électrodes de longueur  $L_1$  et  $L_2$ .

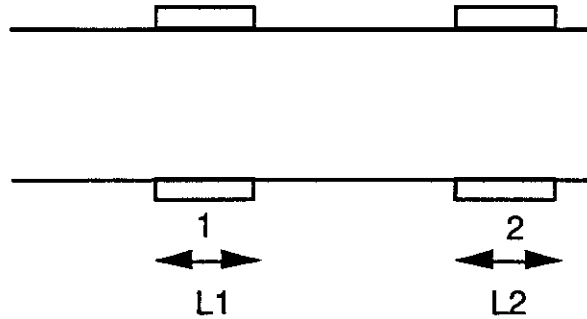


Fig. 38 Schéma électrique de la permutation des électrodes.

Si j'envoie  $I$  dans  $L_1$  et je mesure  $V$  dans  $L_2$  j'ai:

$$V = \frac{I}{L_2} \int dx_2 V(x_2)$$

Mais  $j_1 = \frac{I}{L_1}$  et la méthode des images donne:

$$V(x) = \frac{I}{L_1} \rho \int dx_1 F(x, x_1)$$

où ici  $F = \log th \dots$  Mais quelque soit  $F$  on a donc:

$$V_{(2)} = \frac{I}{L_2 L_1} \int dx_1 dx_2 F(x_1, x_2)$$

Cette formule est suffisamment symétrique pour que, si je mesure  $V_{(1)}$ , courant envoyé dans 2, on a évidemment la même chose.

L'invariance par permutation des contacts tension-courant est un fait général, indépendant de la disposition particulière des électrodes, connu comme le théorème de réciprocité pour les quadripôles passifs (réf. 11).

### vi. Vérification expérimentale des corrections calculées

Nous avons cherché à réaliser l'analogie électrique du cristal avec ses électrodes résistives selon  $\rho_c$ . Nous avons pour cela découpé une plaque d'inox d'épaisseur 1mm avec les dimensions suivantes :

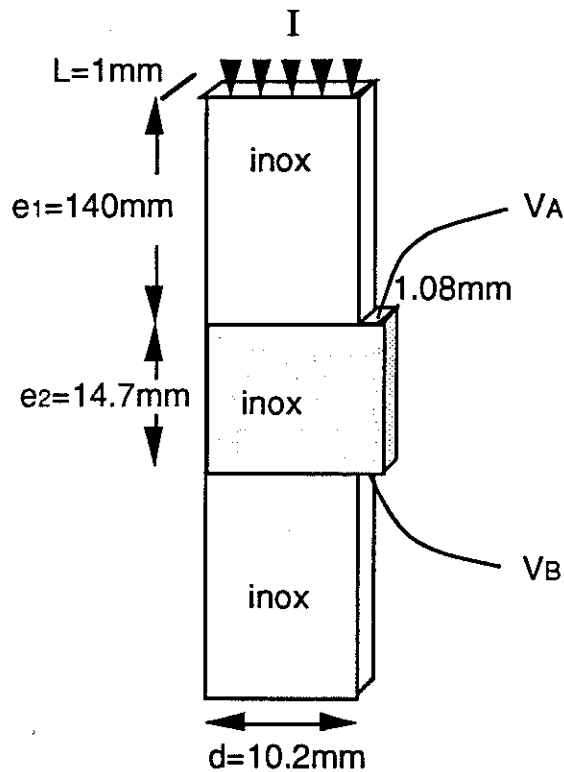


Fig. 40 Plaque en "inox" qui simule le cristal et ses électrodes résistives.

La partie centrale en "inox" est découpée de manière à simuler le défaut d'électrode selon la méthode quasi-directe. La partie hachurée de la fig. 40 représente donc le cristal. Le courant est injecté par les deux extrémités de la plaque et traverse une longueur de 140mm d'inox avant d'entrer dans l' "échantillon". Le critère des électrodes résistives (eq 47) s'applique ici de la manière suivante :

$$\frac{R_{\square \text{ dépôt}} \cdot L}{\rho_{\text{cristal}} \cdot \frac{e}{L}} \ll 1 \Leftrightarrow \frac{\frac{\rho_{\text{inox}}}{e_1} \cdot L}{\rho_{\text{inox}} \cdot \frac{e_2}{L}} \ll 1 \Rightarrow \frac{L^2}{e_1 \cdot e_2} \ll 1$$

Pour la plaque en inox on a  $L=1\text{mm}$ ,  $e_1=140\text{mm}$ ,  $e_2=14.7\text{mm}$ . On voit donc que le critère est très bien vérifié. D'autre part, nous avons choisi les dimensions de la partie centrale pour avoir l'équivalent d'un cristal d'une

épaisseur électrique de  $280\mu\text{m}$  (épaisseur réelle  $40\mu\text{m}$  et anisotropie de 50) et d'un trou de contact de  $20\mu\text{m}$ , qui correspond aux dimensions typiques des échantillons qu'on mesure.

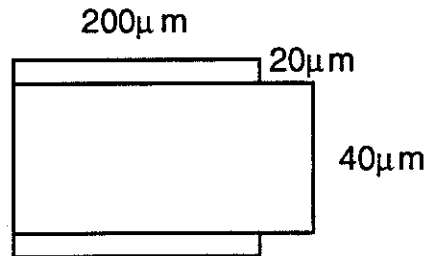


Fig. 41 Cristal ayant des dimensions équivalentes à l' "échantillon" en inox.

Nous avons mesuré la tension entre les points A et B en injectant un courant aux extrémités de la plaque. La résistivité de l'inox est :  $\rho_{\text{inox}} = 72.3\mu\Omega\text{-cm}$ . Si le défaut d'électrode était infiniment petit la résistance mesurée serait égale à :

$$R = \rho_{\text{inox}} \frac{e^2}{L \cdot d} = 0,104 \text{ m}\Omega$$

Dû au défaut d'électrode la densité de courant est réduite sous la prise de tension. Nous avons ainsi mesuré une résistance de  $0.84 \text{ m}\Omega$ . Le rapport entre ces deux valeurs nous donne le facteur de correction  $f$  :

$$R_{\text{mesurée}} = R_{\text{vraie}} \cdot (1-f) \Rightarrow f = 0,2$$

La valeur de  $f$  calculée numériquement pour le "trou" de contact donné ( $h=1.08 \text{ mm}$ ,  $e=17.7 \text{ mm}$ ) est  $f=0.29$ .

Nous avons répété le même type de mesure pour  $\frac{h}{e} = \frac{1,08 \text{ mm}}{7,9 \text{ mm}} = 0,137$  en réduisant la distance entre A et B. Dans ce cas nous trouvons  $f = 0.37$  tandis que la valeur numérique est  $f = 0.44$ .

Les points expérimentaux (voir tableau) sont marqués par des croix sur la figure 25. Nous voyons que les résultats expérimentaux sont assez proches des résultats obtenus numériquement. Nous attribuons la différence observée au fait que nous n'avons pas vraiment réalisé une interface résistive d'épaisseur infinitésimale pour injecter le courant. La distorsion des lignes de courant peut donc s'étaler un peu dans l' "inox" de part et d'autre de l' "échantillon" et changer ainsi légèrement les longueurs effectives qui interviennent dans le calcul.

$h/e$	$f_{\text{mesuré}}$	$f_{\text{calculé}}$
0.073	0.2	0.29
0.137	0.37	0.44

## vii. Conclusion

Les mesures de résistivité dans le cas où l'anisotropie varie fortement avec la température sont très délicates, car on peut avoir des croisements entre différents régimes de distributions de courant. Expérimentalement, il est plus favorable de se placer le plus proche possible de la mesure directe des deux composantes, indépendamment l'une de l'autre. La méthode de Montgomery n'est pas appropriée de ce point de vue. L'importance physique du comportement de la résistivité transverse dans l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  nous a incitée à utiliser la méthode quasi-directe.

Nous avons étudié en détail la distribution des courants selon la méthode quasi-directe, et l'importance du rôle des électrodes d'injection et de tension. Nous avons trouvé que la densité de courant sous l'électrode de tension est réduite d'un facteur  $f$ , dépendant du paramètre géométrique  $h/e$ :  $h$  est le défaut de l'électrode d'injection et  $e$  est l'épaisseur électrique de l'échantillon, proportionnelle à la racine de l'anisotropie et l'épaisseur physique. Avec la méthode de lithographie, nous obtenons des valeurs de  $h$  assez petites ( $20\mu\text{m}$ ) pour qu'on soit encore près de la mesure directe. Les facteurs correctifs qu'on obtient sont petits (écart de 20-30% entre la valeur mesurée et la valeur espérée pour la mesure directe) et surtout ne varient pas beaucoup avec la température. Ainsi, les profils  $\rho_c(T)$  mesurés sont très proches des profils réels. Nous avons mis en évidence que la remontée de  $\rho_c$  à basses températures, souvent reportée dans la littérature, peut-être un "artefact" d'une redistribution des courants dans l'échantillon pendant le refroidissement. Avec la méthode quasi-directe nous mesurons directement des profils semi-métalliques pour les cristaux non déficitaires en oxygène. La prise en compte du facteur correctif rend ces profils encore plus métalliques.

De surcroît, nous avons établi les conditions nécessaires pour obtenir une injection de courant homogène. Le critère concerne la taille de l'électrode d'injection et sa résistance carrée, comparée avec la résistivité de l'échantillon et la résistance de contact. Nous avons choisi l'épaisseur de la couche d'or déposée sur l'échantillon de manière à satisfaire ce critère. Nous trouvons que la taille typique d'une électrode à injection homogène est de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  pour les résistances de contact mises en jeu. Ceci correspond bien à la dimension de nos électrodes. Nous avons aussi trouvé que la taille

typique de l'électrode de tension qui pourrait perturber la distribution des courant est de  $250\mu\text{m}$ . Nos électrodes de tension faisant une largeur de  $10\mu\text{m}$ , ce problème ne se pose pas.

Nous avons vérifié expérimentalement le théorème d'inversion des électrodes courant-tension dans le cas des électrodes étendues. Nous donnons une preuve simple pour ce théorème qui est très général.

Nous avons aussi vérifié expérimentalement les résultats du calcul du facteur correctif en réalisant un analogue électrique macroscopique de nos échantillons en "inox". Nous trouvons un bon accord entre les deux cas. Les petites différences sont attribuées à l'absence d'une interface résistive dans l'"échantillon" macroscopique.



## REFERENCES CHAPITRE II

- 1 H.C. Montgomery, J. of Appl. Phys. **42**, 2971 (1971)
- 2 B.F. Logan, S.O. Rice and R.F. Wick, *ibid* 2975
- 3 L.J. van der Pauw, Philips Res. Rep. **13**, 1 (1958) et *ibid* **16**, 187 (1961)
- 4 D. Grientschnigaud and W. Sitte, Meas. Sci. Technol. **2**, 118 (1991)
- 5 R. Spal, J. Appl. Phys. **51**, 4221 (1980)
- 6 J.D. Wasscher, Philips Res. Rep. **16**, 301 (1961)
- 7 S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath and N.P. Ong, Phys. Rev. **B37**, 7928 (1988)
- 8 S.W. Tozer, A.W. Kleinsasser, T. Penn ey, D. Kaiser and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. **59**, 1768 (1987)
- 9 Feynman Lectures in Physics, tome II
- 10 Dunod "Problèmes d'électrostatique" tome II
- 11 G.F.C Searle, Electrician **66**, 999 (1911)





## CHAPITRE III

### CONTACTS PAR LITHOGRAPHIE

- 1. Introduction**
- 2. Contacts intégrés**
  - i. Principe
  - ii. Etude de la continuité de la couche métallique
    - a) Colle U.V.
    - b) Résine photosensible
    - c) Polyimide
    - d) Spin On Glass (SOG)
  - iii. Conclusion
- 3. Contacts en deux étapes**
  - i. Principe
  - ii. Substrat en or
  - iii. Nettoyage de la surface
  - iv. Analyse Auger
  - v. Métallisation - Adhérence
  - vi. Lithographie sur les six faces - Lithoprojection
  - vii. Gravure ionique - Redéposition
  - viii. Connexions électriques
    - a) Plaquage sur saphir
    - b) Soudure des fils double-face
- 4. Conclusion**

#### ANNEXE 1

- A. "Process"  $\rho_{ab}$
- B. "Process"  $\rho_c$

#### ANNEXE 2

- A. Masques mécaniques en cuivre
- B. Masques mécaniques en or

#### Références Chapitre III



## 1. INTRODUCTION

Les monocristaux YBaCuO, de haute qualité disponibles sont très petits, avec dimensions typiques  $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$ . Pour cela, nous avons dû développer une méthode de réalisation de contacts par lithographie. Cette méthode permet un contrôle très précis de la géométrie des contacts, afin d'obtenir une densité de courant homogène selon une seule direction cristalline. Une présentation synoptique de la version finale de notre méthode est donnée dans la publication qui suit.



# New six face lithography technique for realization of contacts on $\mu\text{m}$ size $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ single crystals

Melissa Charalambous, Jacques Chaussy, and Pascal Lejay

Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, B. P. 166, 38042 Grenoble Cédex 9, France

(Received 11 November 1991; accepted for publication 31 January 1992)

We have developed a new contact technique for use on very small  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals (typical dimensions:  $100 \times 100 \times 20 \mu\text{m}$ ). A precise contact pattern (resolution  $\approx 2 \mu\text{m}$ ) is realized on the different faces of the sample. This allows the injection of a current parallel to a single crystallographic axis, without mixing of the anisotropic conduction channels. Contact resistivities are satisfactory:  $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$  for the  $ab$  contacts,  $1 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  for the  $c$ -axis contacts. To date the technique has been used to directly measure the  $c$ -axis resistivity of the  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  compound, but other applications such as anisotropic thermal conductivity and thermoelectric power are possible.

Understanding the anisotropic properties of high  $T_c$  compounds is one of the most important aspects of the physics involving high  $T_c$  superconductivity. A reliable method of measuring the anisotropic transport properties is needed, in order to overcome discrepancies between reports (e.g., different signs of  $d\rho_c/dT$ ,<sup>1-5</sup> different signs of thermoelectric effect,<sup>6,7</sup> temperature dependence of the Hall effect,<sup>8</sup> etc.). In order to measure the anisotropic resistivity, the Montgomery method<sup>9</sup> has been widely used. With this method the resistances measured are always a combination of  $\rho_{ab}$  and  $\rho_c$ . Thus the  $c$  direction is "shunted" by the less resistive  $ab$  direction, and the ratio of the two resistances diverges near  $T_c$ , limiting the resolution of the measurement. To date not much attention has been paid to direct measurements along the different directions, especially along the more difficult  $c$ -axis direction.

A great deal of progress has been made concerning the production and characterization of oriented thin films or ceramics, however single crystals remain the purest samples.<sup>10</sup> Because of the slow oxygen diffusion in the crystal during the annealing process, small crystal size favors oxygen homogeneity. In addition, best single crystals (with well-defined surfaces) are often very small (e.g., dimensions  $0.1 \times 0.1 \times 0.02 \text{mm}$ ). Thus, a technique which allows one to measure the anisotropic properties of these tiny samples should be a powerful tool for precise physical measurements.

Conventional contact techniques cannot be used on samples smaller than  $\sim 0.5 \text{mm}$ . Lithography is the only effective technique for crystals of smaller dimensions, and can easily give a resolution of the order of  $1 \mu\text{m}$ . In principle this is a planar technique. Applying it to use on a three-dimensional  $\mu\text{m}$  size sample is an entirely nonstandard problem, with unusual difficulties. Moreover, surface problems of high  $T_c$  crystals add a further severe constraint during the contact process.<sup>11,12</sup> To our knowledge, we are the first to succeed in applying lithographic techniques on such small crystals. To date, we can define a contact pattern on the six faces of the crystal, with good contact resistivities ( $1 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}^2$  for the  $ab$  contacts,  $1 \times 10^{-6} \Omega \text{cm}^2$  for the  $c$ -axis contacts). To date we have concentrated our studies on the direct measurement of the  $c$ -axis

resistivity of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  single crystals.<sup>4,5</sup> The direct method is chosen because of its simplicity (Fig. 1). Other studies involving the anisotropic Hall effect and the thermoelectric power, using the same technique, are in progress.<sup>13</sup>

In this letter, we present an etching technique which involves the following steps:

- (1) Deposition of gold on one face of the crystal, in order to ensure thermal contact with the substrate;
- (2) fixing the crystal into a gold substrate, with the metallized face towards the substrate;
- (3) xenon 100 eV ion milling of the exposed crystal faces, in order to remove the insulating surface layer;
- (4) gold or silver sputtering at  $400^\circ\text{C}$  under oxygen partial pressure ( $1 \times 10^{-2} \text{mbar O}_2$ ). The 5 faces of the crystal are metallized;
- (5) photoresist spin coating (Shipley 4620 A, thickness  $\sim 5 \mu\text{m}$ );
- (6) exposure of the resist by lithoprojection and development;
- (7) Xe 100 eV ion etching of the exposed metallized areas;
- (8) removal of the resist with acetone;
- (9) removal of the crystal from the gold substrate;
- (10) electrical contacting of the patterned crystal.

Different combinations of these steps are used for realization of different patterns (Fig. 2). A cycle is defined as a sequence of steps where the crystal is fixed on the same gold substrate. A new cycle begins when the crystal is removed from its substrate, turned, and fixed to another substrate. For instance, a  $\rho_{ab}$  pattern requires a first cycle of steps 1-9 for the side A of the crystal, and a second cycle of steps 2-3, 5-9 for the side B. A  $\rho_c$  pattern requires a first cycle of steps 1-9 for side A, a second cycle of steps 2-8, 5-9 for side B, and a third cycle of steps 2, 5-8, 5-9 for side A.

During processing, several problems must be overcome. For instance, finding an adequate substrate is one of the most important problems of lithography on small crystals. Conventional substrates (e.g., sapphire) require the application of a glue in order to keep the crystal in place,

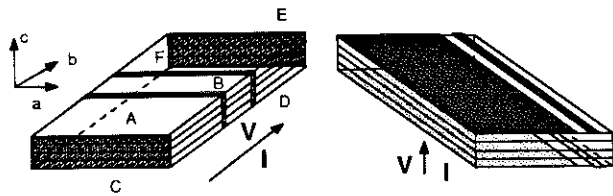


FIG. 1. Shaded areas represent metallized regions. Current is injected through the large rectangles and voltage is measured through the narrow lines positioned along equipotential surfaces. The simple formula  $R = \rho L/S$  can be applied. The  $\rho_c$  configuration needs a small correction to the measured values (see Ref. 5). The two large crystal faces are denoted by the letters A and B, the four vertical faces are denoted by the letters C, D, E, and F.

resulting in organic contamination. The best solution is not to use any adhesive at all. We discovered that just pushing the crystal into a bulk gold sheet (typically  $10 \times 10 \times 0.1$  mm) is sufficient to keep it in place throughout the lithographic, etching, and deposition process [Fig. 3(a)]. At the end of each cycle one can easily remove the crystal by simply pushing it with a sharp tip. This is an ideally clean way of fixing the crystal, which completely avoids problems like organic contamination, deterioration on heating at  $400^\circ\text{C}$  under oxygen, or redeposition of insulating material on the crystal faces. Gold being very soft, the risk of breaking the crystal while placing it on the substrate is quite small ( $\sim 5\%$ ).

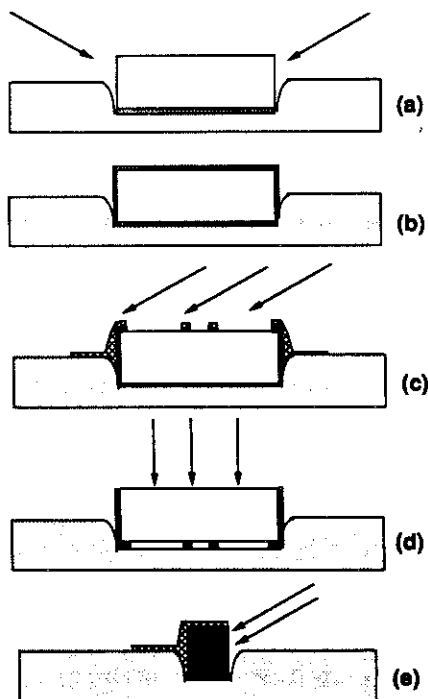


FIG. 2.  $\rho_{ab}$  contact process. First cycle: (a) After steps 1–3. Crystal is with face B on the substrate; faces A, E, and C are ion cleaned. (b) After step 4; faces A, C, D, E, and F are metallized at  $400^\circ\text{C}$ . (c) After steps 5–7; face A is patterned. Second cycle: (d) After steps 2–3; crystal now is with face A on the substrate. Faces B and F are patterned. (e) After steps 5–7; face D is patterned, the other faces being protected from redeposition.

A thin insulating layer, spontaneously forms on the crystal surface after exposure to air and humidity, resulting in large contact resistances ( $\sim 1000 \Omega$ ). Fresh crystal surfaces will result in a lower contact resistance, typically  $10 \Omega$ . After adequate cleaning we obtain  $1 \Omega$  for the  $c$ -axis contacts at  $77 \text{ K}$  ( $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ ) and  $0.1 \Omega$  for the  $ab$  contacts at  $77 \text{ K}$  ( $1 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ ). We clean the crystal by *in situ* ion milling with xenon ( $100 \text{ eV}$ ) ions just before the metal deposition. Ion damage with Xe is relatively low because of the big atomic radius of Xe which prevents its implantation in the superconductor.<sup>14</sup> Etching rates of about  $100 \text{ \AA}/\text{min}$  for gold and about  $80 \text{ \AA}/\text{min}$  for  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  are observed.

After cleaning the crystal, we metallize it entirely so that the surface is protected during the lithographic process. One can only use metals like Ag, Au, or Pt, which do not react with the crystal surface.<sup>15</sup> Unfortunately, these metals have a bad adhesion on any substrate, including  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  crystals. Badly adhesive films cause a lot of problems during the lithography process. Use of standard, adhesion promotion sublayers, like Cr or Ti is prohibited because of their reactivity with the crystal. We resolved this by heating the crystal at  $400^\circ\text{C}$  during the metal sputtering deposition, under an oxygen subpressure. High temperatures result in good adhesion, and oxygen subpressure ( $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$ ) prevents the loss of oxygen from the surface layer.

In order to define the contact pattern on these three-dimensional samples lithoprojection is a particularly suitable technique. Contact exposure, which is an alternative method, would severely limit the possibilities of the method. With lithoprojection one can focus the mask picture at different heights within the vertical face of the crystal, and thus obtain access to the third dimension. With this method we are able to expose  $\sim 30 \mu\text{m}$  deep within a vertical face without affecting the pattern on the surface.

After development of the photoresist, we transfer the pattern onto the metallic film. In order to achieve this, we tried both ion etching and wet etching. Wet etching often causes undercut below the resist mask. This undercut is more severe for films with poor adhesion<sup>16</sup> and can even result in insulating patterned contacts, because of *invisible* contamination of the interface. In contrary, ion etching provides reliable and reproducible results, independently of the degree of film adhesion [Fig. 3(b)]. However, redeposition is a big inconvenience of ion etching on three-dimensional samples. After systematic studies we arrived at the following conclusion: any face that is not directly exposed to the ion beam is covered by redeposited material. Thus, one has to protect the cleaned faces before ion etching of the other faces. This principle guided us when defining the sequence of steps described previously.

Once the crystal is patterned, we remove it from the gold substrate and electrically contact it with thin gold wires (of diameter  $12 \mu\text{m}$ ). This is a delicate procedure, especially in the  $\rho_c$  case where the current and voltage pads are separated by  $\sim 8 \mu\text{m}$ . We use thermal bonding on the metallized faces [Figs. 3(c) and 3(d)]. We have measured

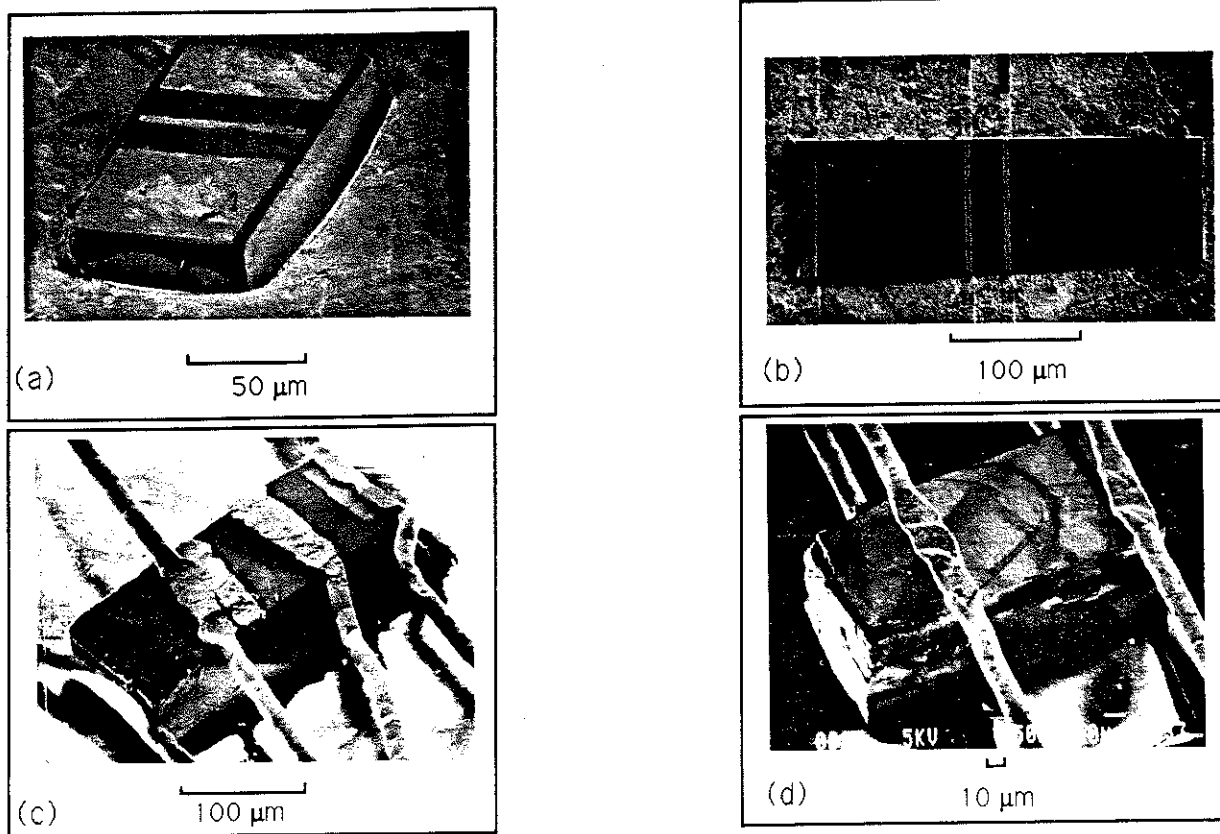


FIG. 3. SEM micrographs of  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  crystals, grown following Ref. 17. (a) Crystal fixed into a gold substrate. Notice the deformation of gold following the crystal shape. (b) Patterned crystal with  $\rho_{ab}$  contacts. (c) Electrically contacted crystal with  $\rho_{ab}$  contacts. Notice bonding of the wire on the vertical face. (d) Electrically contacted crystal with  $\rho_c$  contacts. Notice the two wires bonded on the hidden face.

~40 samples using this technique and results are very reproducible.

In conclusion, we have presented a new contact technique which allows the realization of metallic patterns on the six faces of a small single crystal ( $0.1 \times 0.1 \times 0.02$  mm) with a definition of  $\sim 2 \mu\text{m}$ . We defined and resolved the complex problems associated with three-dimensional lithography. With this technique we impose a unique direction for the current flow within the crystal. We apply it on  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  single crystals in order to directly measure the different components of the resistivity tensor, with reproducible results.

We wish to thank P. Brosse-Marion, J. Geneste, and B. Picot for valuable help during the setup of the deposition system. We thank F. Holtzberg for valuable discussions and A. Hebard who brought Xe to our attention. One of us (M. C.) wants to thank the Commission of European Community for financial support.

<sup>1</sup>S. W. Tozer, A. W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser, and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1768 (1987); and S. J. Hagen, T. W. Jing, Z. Z. Wang, J. Horvath, and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **37**, 7928 (1988).

<sup>2</sup>L. I. Buravov, L. Ya. Vinikov, G. A. Emel'chenko, P. A. Kononovich,

V. N. Laukhin, Yu. A. Osip'yan, and I. F. Schegolev, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 50 (1988); and I. N. Makarenko, D. V. Nikiforov, A. B. Bykov, O. K. Mel'nikov, and S. M. Stichov, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, 52 (1988).

<sup>3</sup>G. Weigang and K. Winzer, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **77**, 11 (1989).

<sup>4</sup>M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *Physica B* **169**, 637 (1991).

<sup>5</sup>M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *ab in Y1Ba2Cu3O7 single crystal*, to appear in *Phys. Rev.*

<sup>6</sup>Z. Z. Wang and N. P. Ong, *Phys. Rev. B* **38**, 7160 (1988).

<sup>7</sup>R. C. Yu, M. L. Naughton, X. Yan, P. M. Chaikin, F. Holtzberg, R. L. Greene, J. Stuart, and P. Davies, *Phys. Rev. B* **37**, 7963 (1988).

<sup>8</sup>T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2088 (1991), and references therein.

<sup>9</sup>H. C. Montgomery, *J. Appl. Phys.* **42**, 2971 (1971).

<sup>10</sup>F. Holtzberg and C. Feild, *J. Cryst. Growth* **99**, 915 (1990).

<sup>11</sup>T. W. Jing, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1912 (1989).

<sup>12</sup>A. D. Wieck, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1017 (1988).

<sup>13</sup>M. Charalambous, J. Chaussy, J. Masuer, N. Wendling (unpublished).

<sup>14</sup>A. F. Hebard, R. M. Fleming, K. T. Short, A. E. White, C. E. Rice, A. F. J. Levi, and R. H. Eick, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1915 (1989).

<sup>15</sup>Y. Suzuki, T. Kusaka, A. Aoki, T. Aoyama, T. Yotsuya, and S. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**, 2463 (1989).

<sup>16</sup>P. Sanseau, Ph.D. thesis, University J. Fourier Grenoble I, 1988.

<sup>17</sup>D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott, and T. R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1040 (1987).





Après la présentation synoptique de la méthode que nous avons mis au point, nous allons maintenant décrire en détail les études qui ont abouti à ce résultat.

Pendant la lecture de ce chapitre il faudra garder en mémoire que la lithographie sur des échantillons tridimensionnels était un domaine entièrement nouveau. Quand nous avons commencé cette étude, nous ne suspicions pas la multitude des problèmes qui allaient émerger avec une complexité étonnante. Nos premières approches ont conduit à des résultats négatifs. Il a fallu séparer le problème en différents sous-problèmes pour trouver la raison de ces échecs. Il s'est avéré que les raisons étaient multiples, et c'est seulement après les avoir déterminées l'une après l'autre que nous avons pu proposer une méthode ayant des chances de succès. Ceci explique la structure de ce chapitre, où nous abordons successivement et en détail les différents aspects du problème.

Schématiquement, nous avons suivi deux approches pour les contacts par lithographie :

- \* Méthode des contacts intégrés
- \* Méthode des contacts en deux étapes

\* *contacts intégrés*

La méthode des contacts intégrés est un procédé où le cristal est collé sur un substrat, les contacts étant continus entre le substrat et l'échantillon. Cette approche était la première à essayer à cause de sa simplicité apparente.

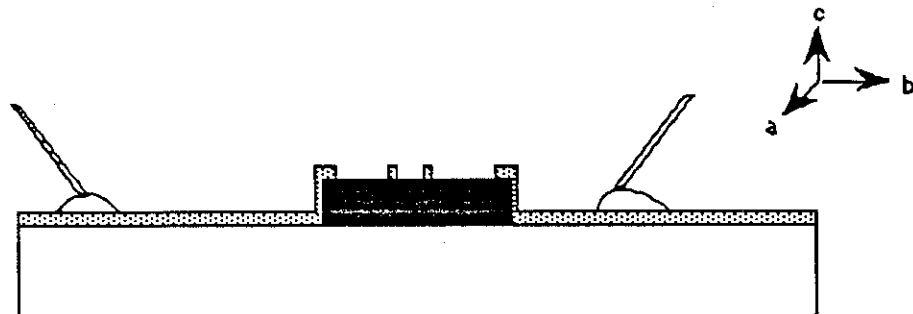


Fig.1 Contacts intégrés

*\* contacts en deux étapes*

Dans cette approche les contacts sont réalisés en deux étapes. Dans la première, le motif des contacts est défini sur le cristal, dans la seconde la continuité électrique est assurée entre les contacts et le substrat. Cette méthode permet vraiment l'accès à l'aspect tridimensionnel de l'échantillon.

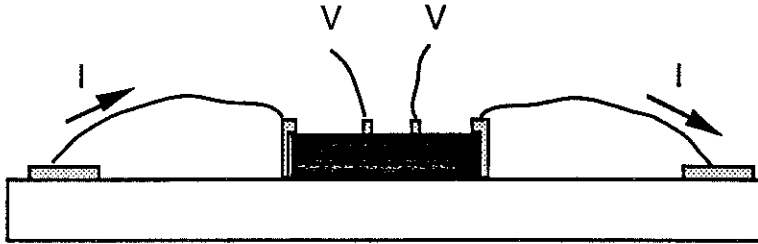


Fig.2 Contacts en deux étapes

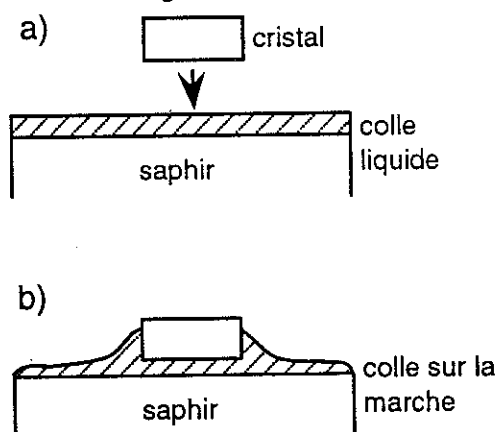
## ii. Etude de la continuité de la couche métallique.

La colle utilisée pour fixer le cristal sur le saphir doit répondre aux exigences suivantes :

- Possibilité d'être étendue à la "tournette" pour donner une couche mince et éviter la formation d'une goutte. Les résines de type "microélectronique" ont en général cette possibilité.
- Tenue à des hautes températures (400°C) en présence d'oxygène, pour permettre des recuits éventuels du cristal "in situ". Ceci est une contrainte très sévère et les seules résines possibles sont de type "polyimide", qui sont des polymères thermostables.

Nous avons essayé quatre différentes colles : une colle qui polymérise après exposition au rayonnement ultra-violet (ref. Norland UVA121), une résine standard de lithographie qui présente tous les avantages de photosensibilité (ref. Hoechst AZ 4620A), une résine polyimide (ref. Merck HTR 3-50 et Pyralin 2566), et une résine à base de silice (réf.SOG Accuglass305 Allied).

La colle étant liquide au moment du collage, il en résulte une remontée par capillarité sur les marches verticales du cristal. Celles-ci ne sont donc pas accessibles à la métallisation, et le courant n'est pas injecté par la marche, comme exige la mesure directe de  $p_{ab}$ , mais par la surface.



Ainsi, les lignes de courant ne sont pas strictement parallèles aux plans  $ab$ . Pour éviter ce phénomène, on a besoin d'un profil de collage comme celui de la fig. 1(a). Ceci est très difficile à obtenir sans affecter la continuité du chemin électrique entre le cristal et le substrat

Fig.4 Pollution des marches du cristal pendant le collage

(a) Colle U.V. (réf. Norland UV Adhesive 121)

Elle donne un profil comme celui de la fig. 4. Malgré la mauvaise définition des lignes de courant, nous avons pu réaliser des mesures préliminaires de la résistance de contact.

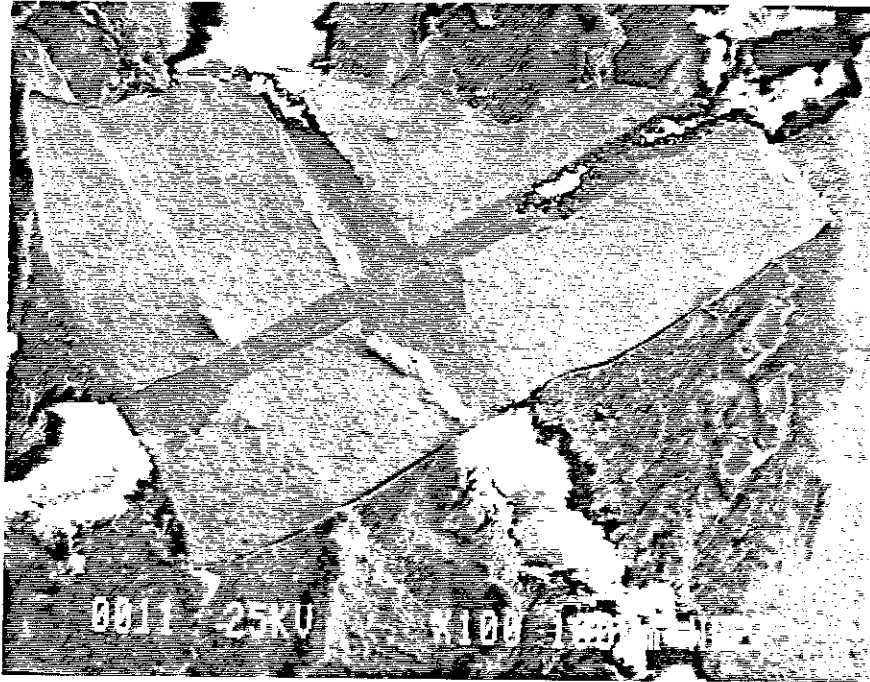


Fig.5 Collage du cristal avec la colle U.V

(b) Résine photosensible

La fig. 6 montre les étapes successives du collage avec la résine positive :

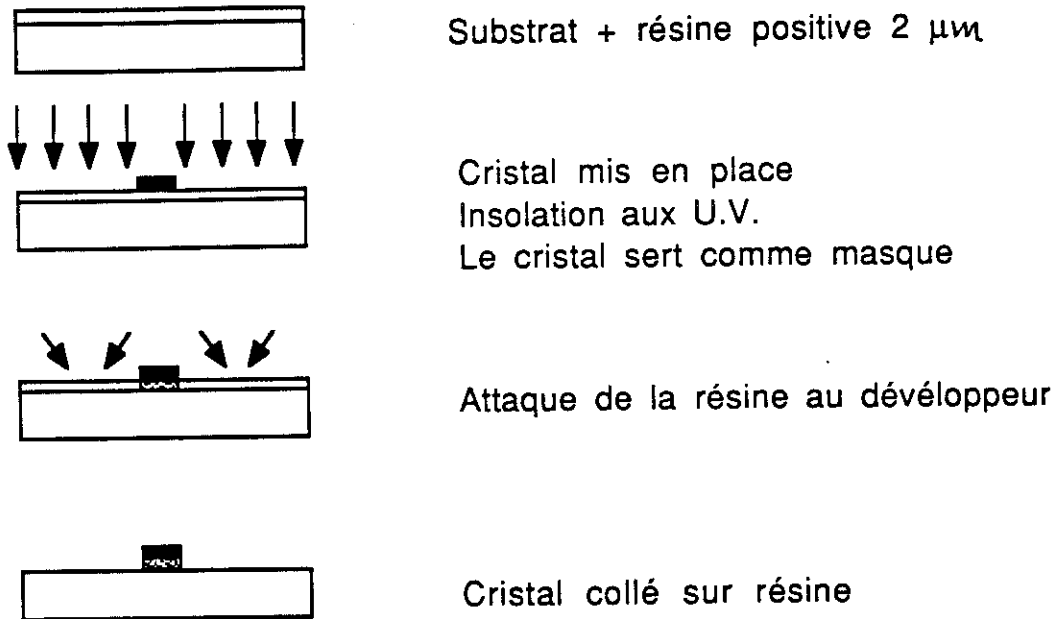


Fig.6

L'avantage de cette méthode est de maintenir propres pour le dépôt à la fois le substrat, les bords et la surface du cristal. Le désavantage est, comme on le voit à la fig. 7, un profil "surplomb" de la résine sous le cristal, qui peut être cause des discontinuités du dépôt métallique. Une inversion du profil selon la fig.3(a) est très difficile à obtenir, car les temps d'immersion dans le développeur sont courts.



Fig.7 Profil du collage avec résine positive.

Nous présentons page suivante quelques photos qui mettent en évidence les résultats obtenus avec cette méthode. La procédure exacte suivie est :

- \* Etaler la résine Hoechst AZ-4620 (épaisseur ~ 5  $\mu\text{m}$ ) sur les saphirs
- \* Poser le cristal
- \* Insoler aux U.V. en utilisant le cristal comme masque
- \* Développer
- \* Décaper aux ions  $\text{O}^+$  4 keV
- \* Déposer l'or "in situ" par évaporation sur un porte-substrat tournant
- \* Graver chimiquement les 4 contacts

III-11

côté c

7  
c

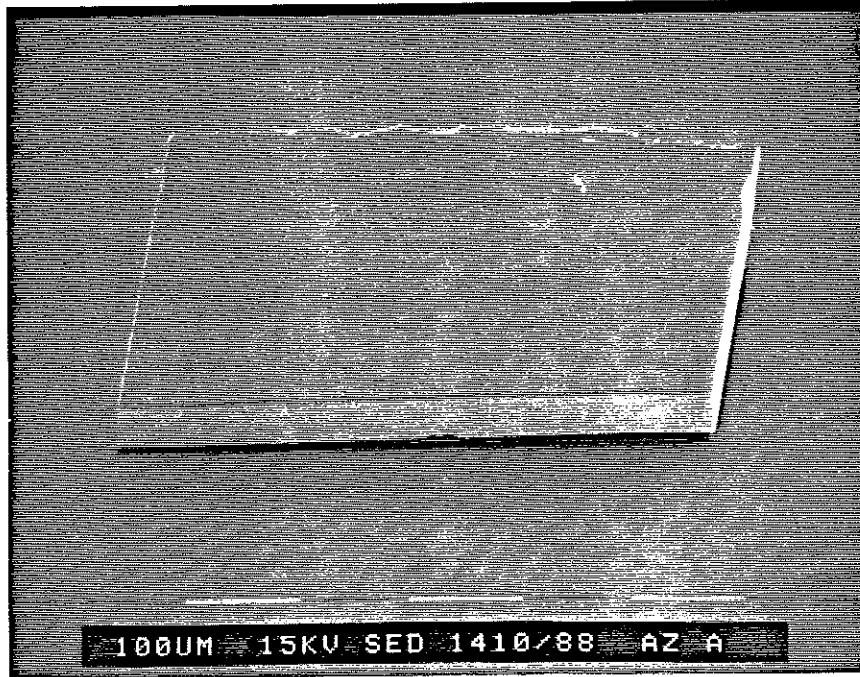


Fig.8 Vue au MEB d'un cristal collé selon la procédure ci-dessus. Il ne reste de la résine que sous le cristal.

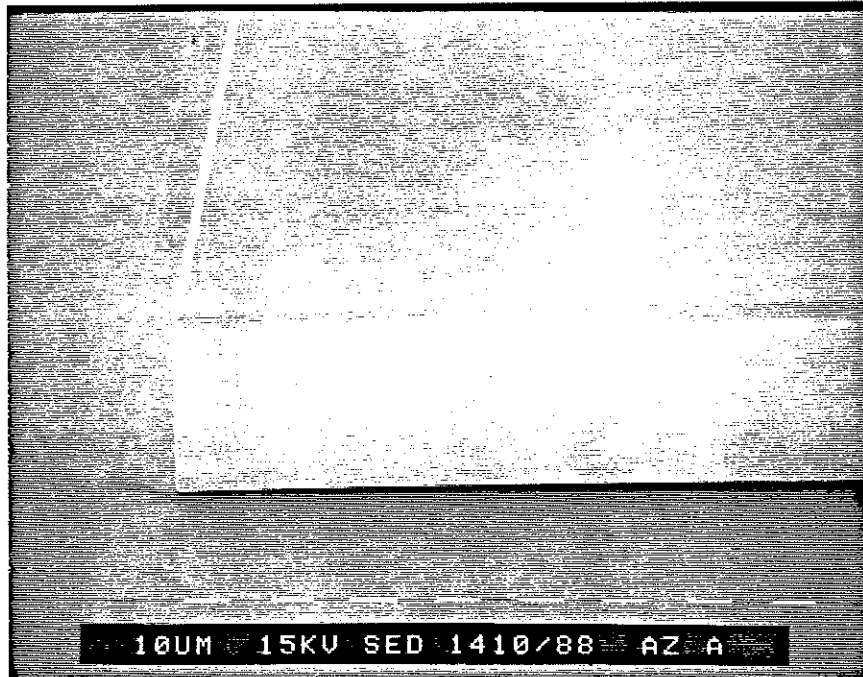


Fig.9 Détail d'une marche après le collage. Résultat très propre.



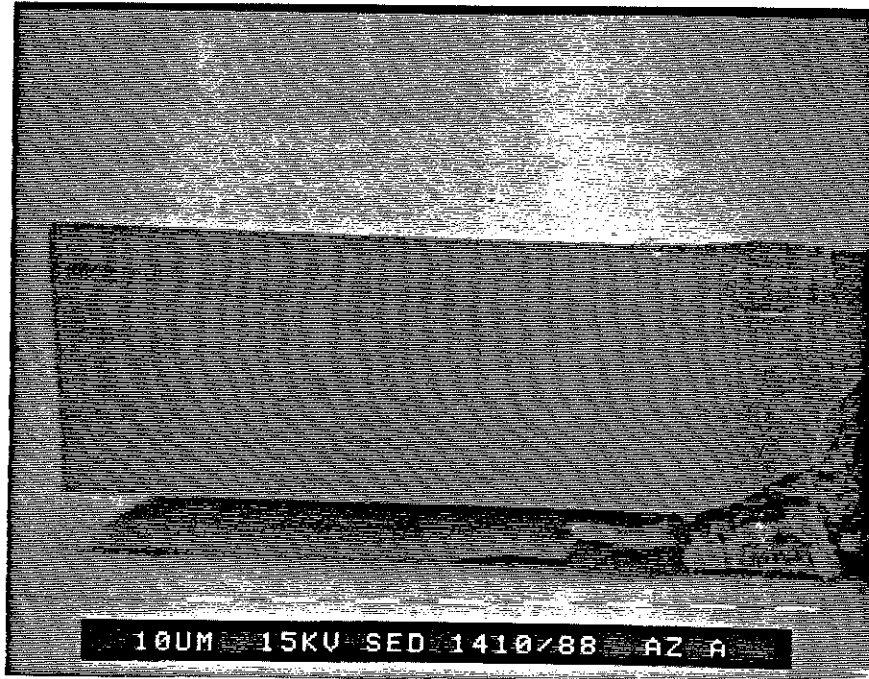


Fig.10 Détail du collage. Discontinuité de la résine sous le cristal. Le collage n'est pas réussi.

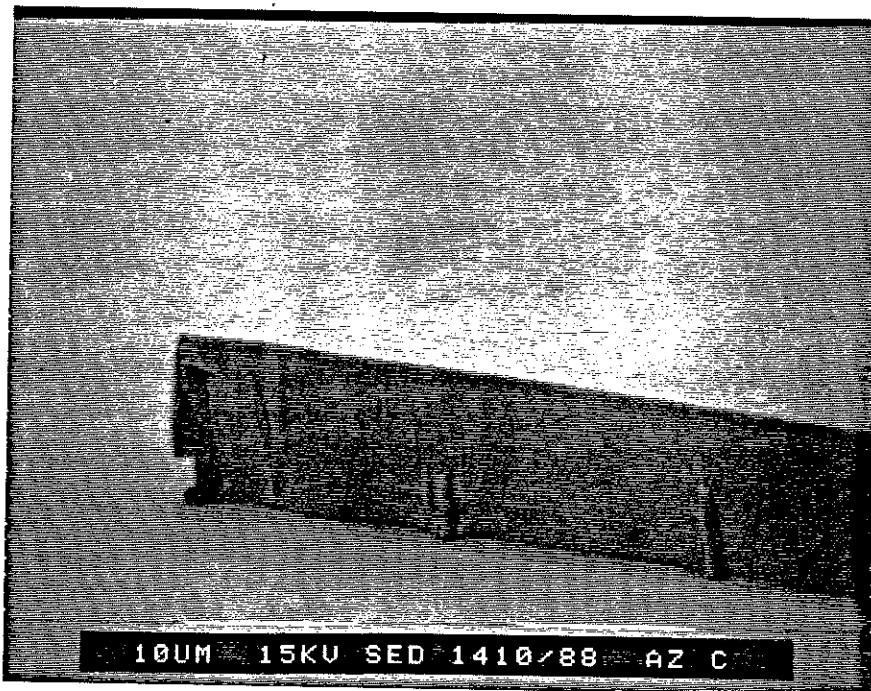


Fig.11 Détail du collage. Ici le collage est continu.

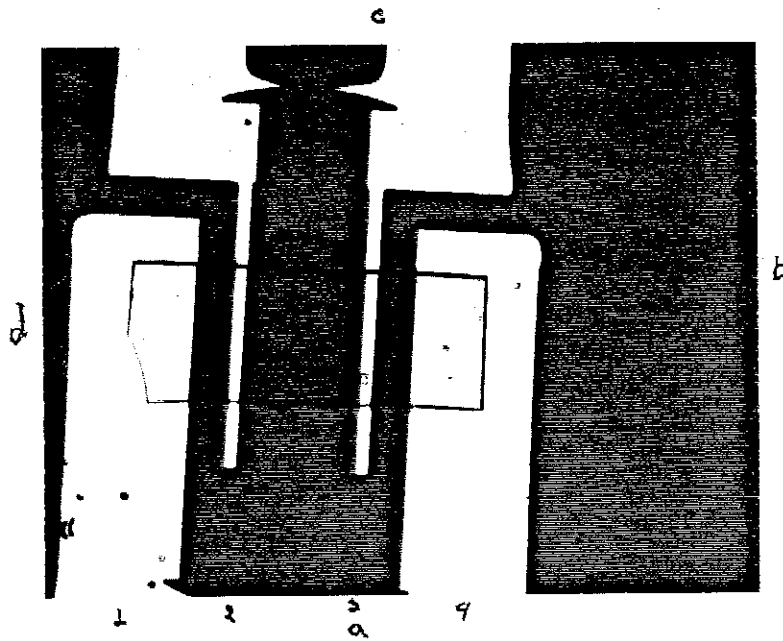


Fig.12 Photo au microscope optique après la gravure des 4 contacts selon la méthode "contacts intégrés".

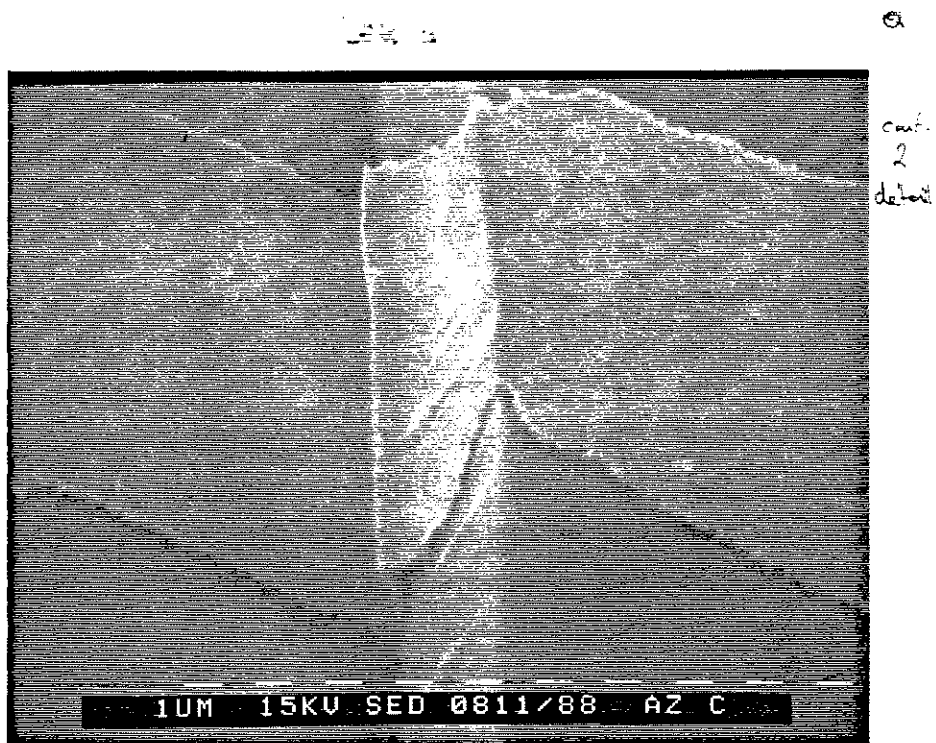


Fig.13 Détail de l'électrode de tension. La couche d'or est décollée au niveau de la jonction entre le cristal et le saphir.

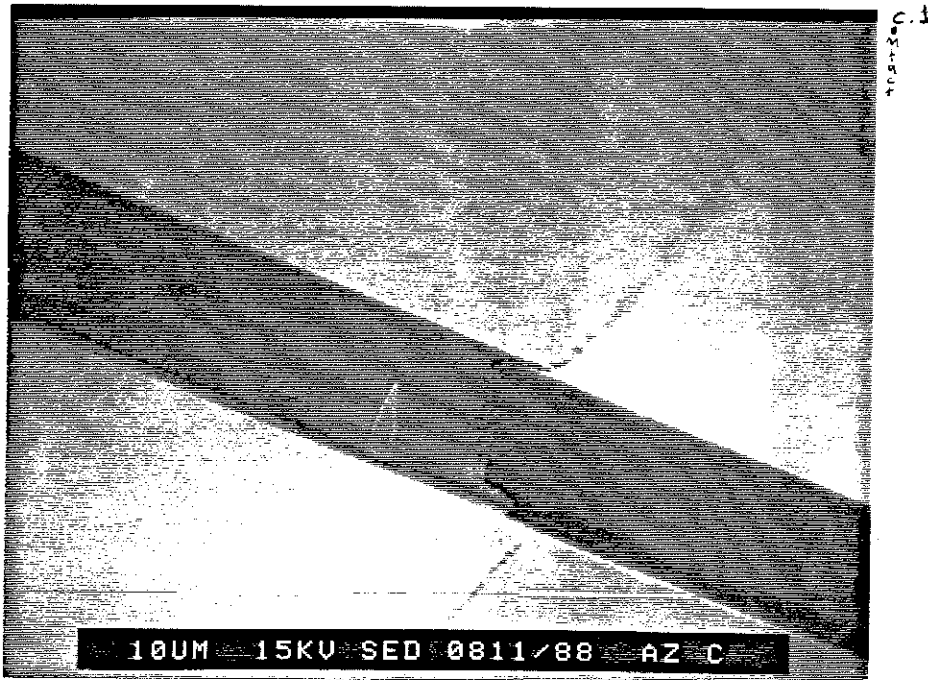


Fig.14 Détail de l'électrode de courant. La continuité de la couche au niveau de la jonction avec le cristal, n'est pas déterminable par la photo. Ce cristal a été testé électriquement et les 4 contacts ne sont pas connectés électriquement entre eux.

La continuité électrique n' étant pas assurée d'une manière reproductible, nous avons abandonné l'utilisation de cette résine.

(c) Résine polyimide

Ces résines sont thermostables (jusqu'à ~ 400°C sous O<sub>2</sub>) et offrent la possibilité de recuits "in situ". Malheureusement, en général elles ne sont pas photosensibles, et celles qui le sont sont de type "négatif" (la partie insolée est insoluble au développeur, la partie non insolée est soluble). Le cristal ne peut donc pas servir de masque. D'ailleurs, l'addition des agents photosensibles rend ces résines plus fragiles.

La seule manière de nettoyer la marche du cristal après le collage est donc une attaque sèche. Dans ce but nous avons utilisé les facilités du CENG pour réaliser une Gravure Ionique Réactive (GIR) ou RIE : Reactive Ion Etching.

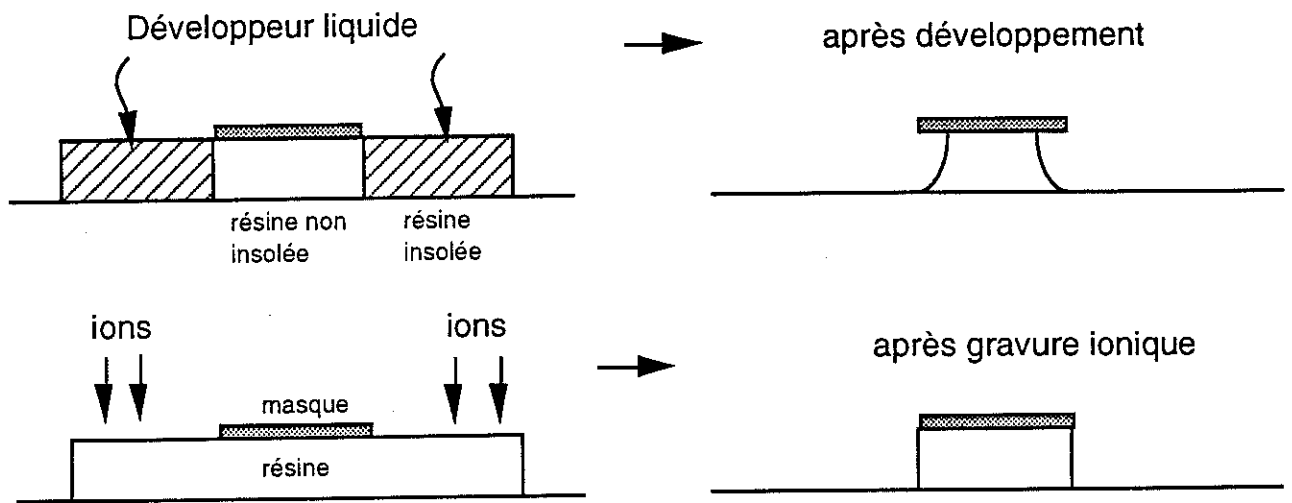


Fig.15 Différence des profils obtenus (a) par voie liquide, (b) par voie sèche.

La figure suivante montre le processus de collage avec la résine polyimide.

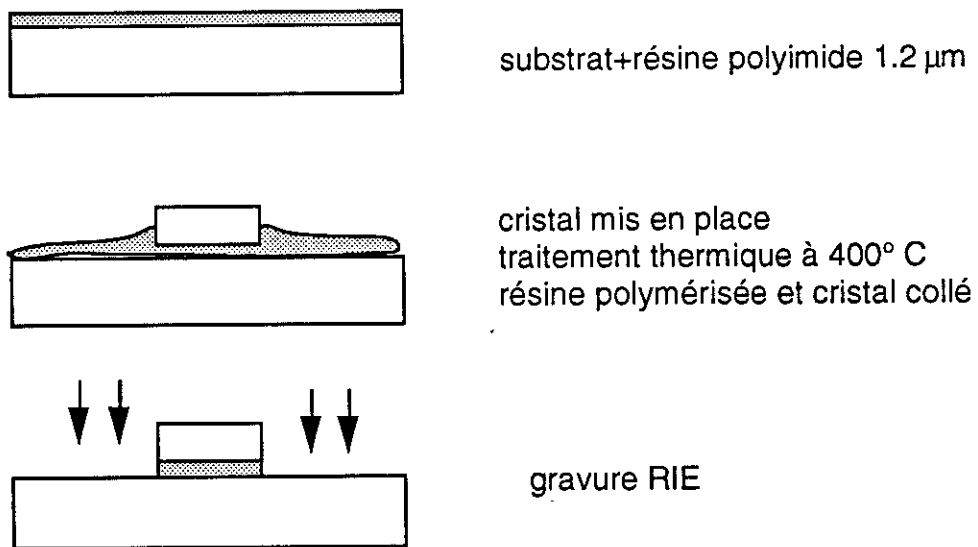


Fig.16 Collage du cristal avec la résine polyimide

La gravure RIE est directive, et donne des profils verticaux. La réaction chimique du gaz qui attaque le polyimide (10% CF<sub>4</sub>, 90% O<sub>2</sub>) n'affecte pas le cristal, du moins d'une manière visible au microscope optique.

Malgré le profil vertical avantageux que nous avons obtenu avec la RIE, les résidus du polyimide sur la marche du cristal ne sont pas entièrement éliminés. De plus, un inconvénient majeur est que le polyimide se décolle souvent du cristal pendant le cycle thermique nécessaire pour sa polymérisation ( traitement thermique : 350°C sous N<sub>2</sub> pour 1/2 h ). Ceci est dû d'une part à l'importante perte de masse pendant la polymérisation (le polyimide contient beaucoup d'agents volatiles) et d'autre part aux dilatations thermiques différentielles. Malgré une montée en température très lente, la rupture du collage a persisté, et nous avons dû abandonner cette méthode. Les pages suivantes montrent les résultats obtenus avec le polyimide. La procédure exacte suivie est:

- \* Etaler la couche d'adhérence (polyimide) sur le saphir
- \* Poser le cristal
- \* Recuire le polyimide
- \* Effectuer une gravure ionique réactive (RIE) pour nettoyer les bords du cristal.

Résines polyimidés utilisées :

PYRALIN 2566

et MERCK HTR-3-50

Recuit du polyimide après le collage du cristal :

Séchage à 200°C 10 min, recuit à 350°C sous air 2 h

Conditions RIE :

Pression de gaz ~ 1,5 x 10<sup>-2</sup> mbar

Gaz : 10.CF<sub>4</sub>, 90 % O<sub>2</sub>

Puissance RF : 0,25 W/cm<sup>2</sup> (50 W)

Voltage : 200 Volt

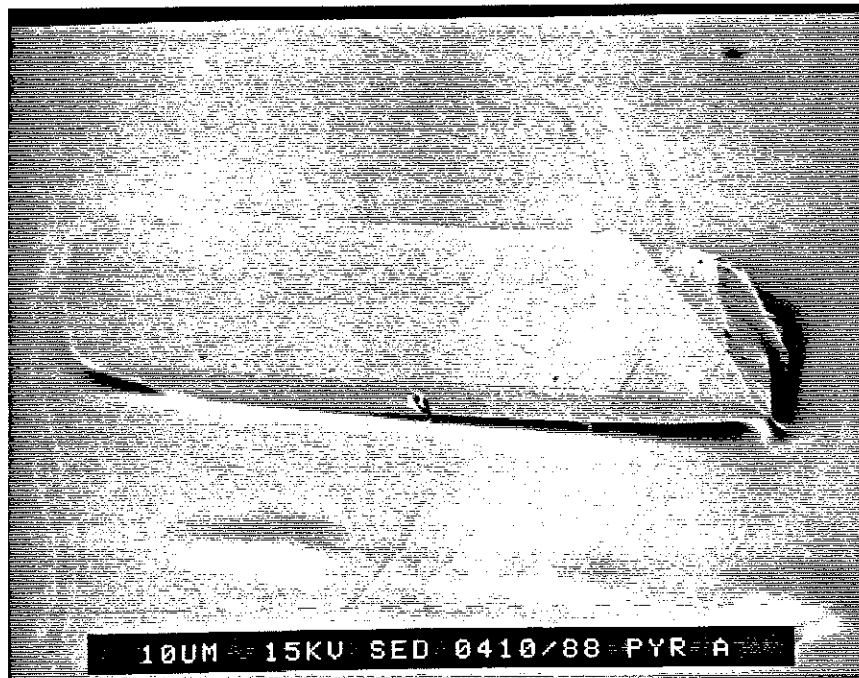
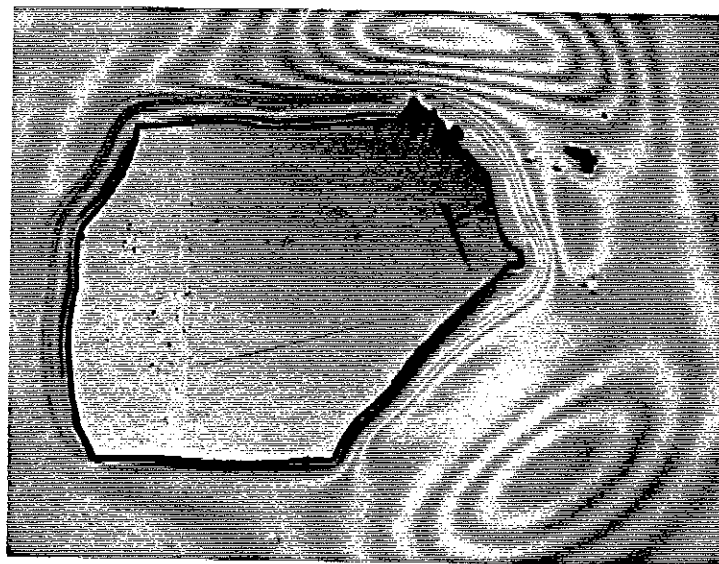


Fig.17 Cristal collé sur polyimide, avant la gravure du polyimide (vue au MEB).



PYR D 1um 84

Fig. 18 Vue au microscope optique d' un cristal collé. On voit les franges d'interférence du polyimide sur le saphir.

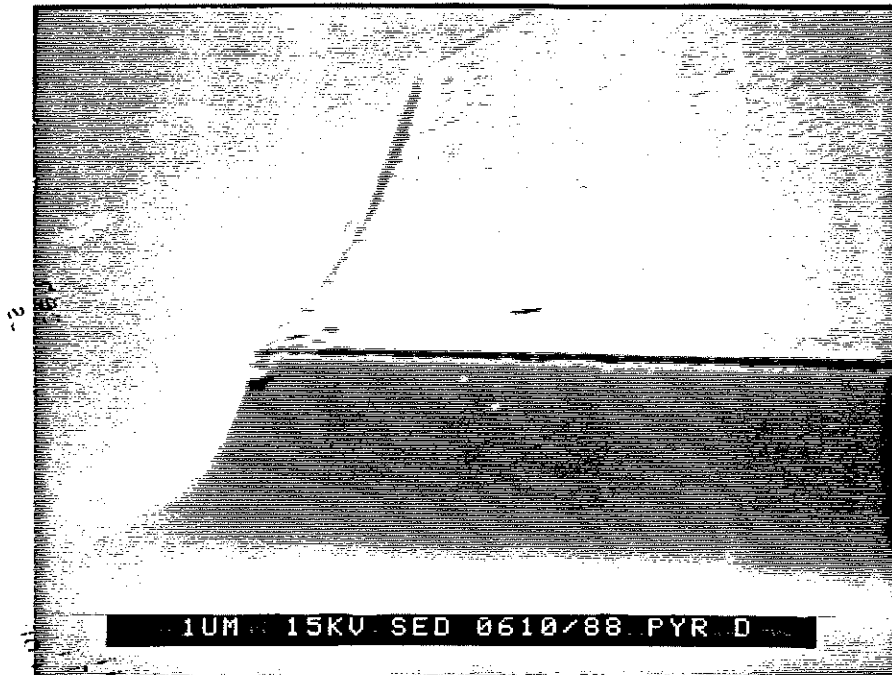


Fig.19 Détail du collage sur la marche du cristal, avant la gravure. On voit que le polyimide a bien couvert la marche.

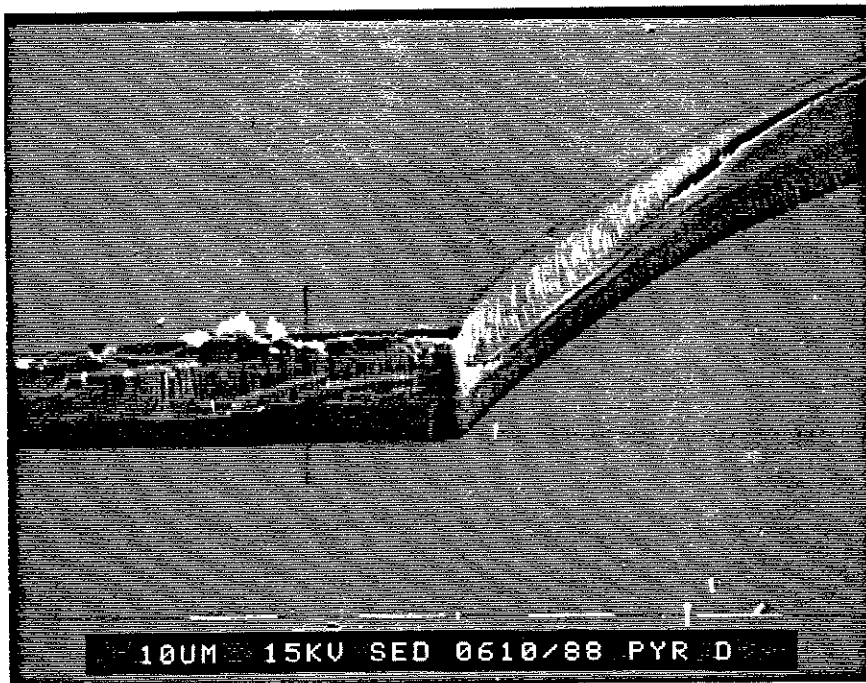


Fig.20 Résultat après la gravure du polyimide : profil vertical.

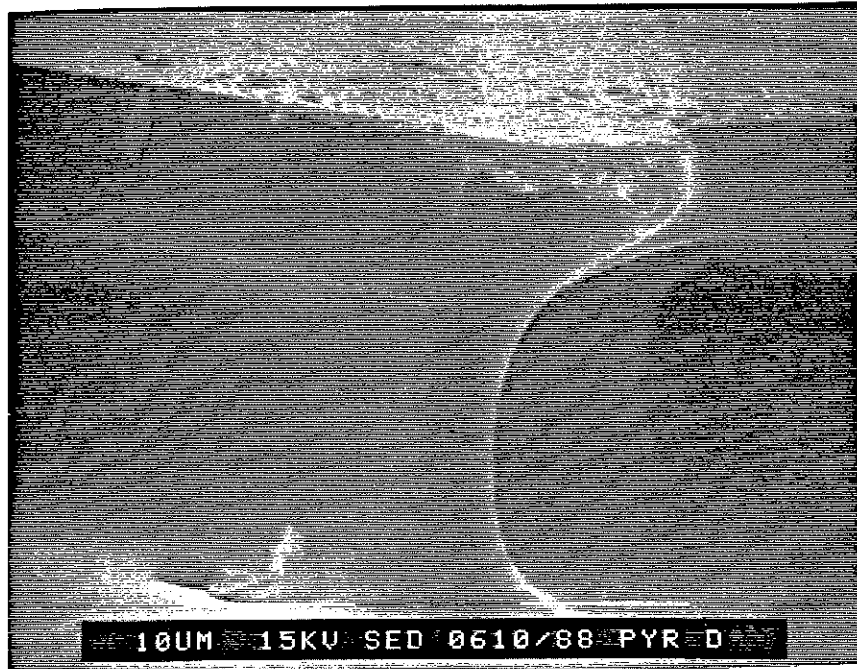


Fig.21 Parfois le cristal n'est pas posé parfaitement horizontal sur la résine. Il en résulte à un profil "surplomb" du collage, comme celui de la photo.

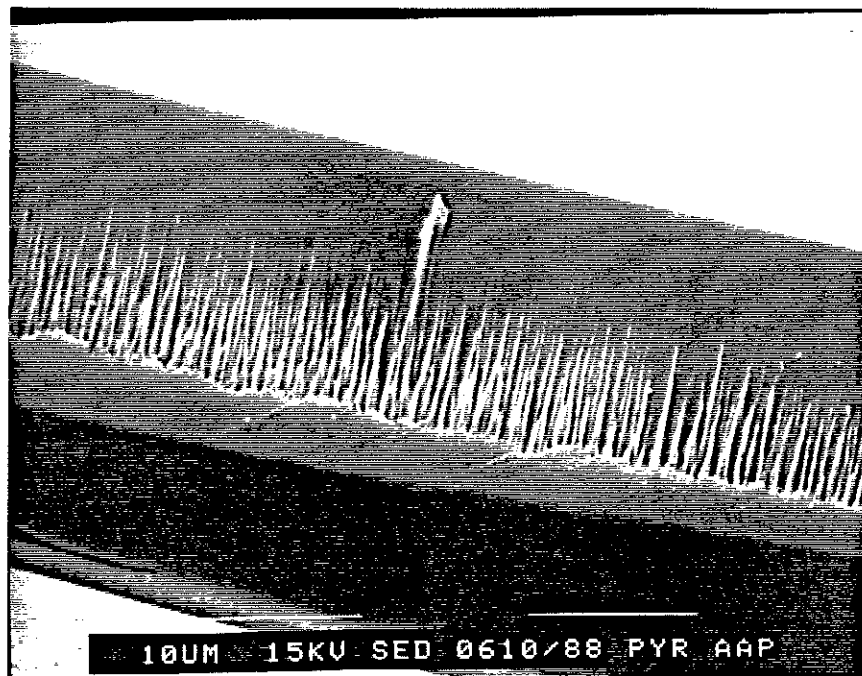


Fig.22 Malgré les gravures successives en RIE du polyimide, il reste toujours des résidus sur la marche. Les résidus en forme d'aiguille sont typiques d'une attaque verticale.



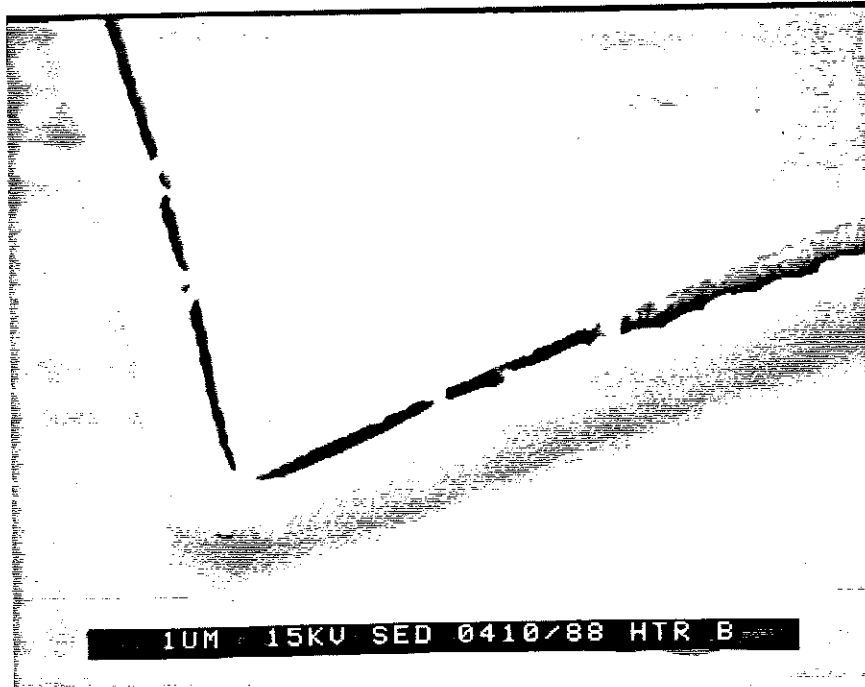


Fig.24 Le recuit du polyimide, nécessaire pour sa polymérisation, conduit souvent à une rupture du collage, comme le montre la photo.

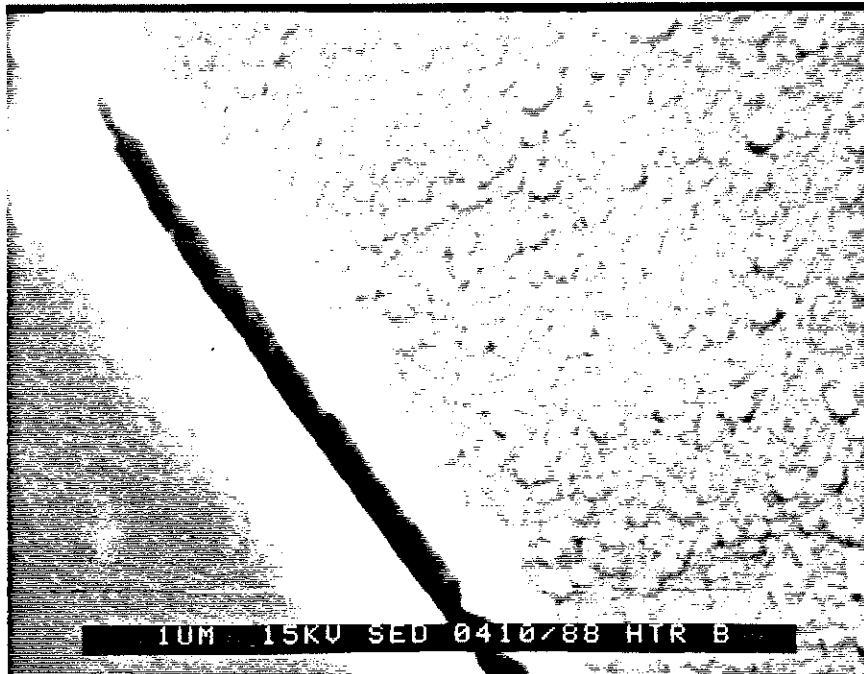


Fig.25 Détail du bord du cristal, où on voit nettement le décollage du polyimide. La métallisation est donc discontinue.

(d) Spin On Glass

Cette résine (SOG) est également une résine thermostable. Nous avons effectué des essais. Les propriétés mécaniques du SOG après sa polymérisation sont mauvaises, car on a observé plusieurs "craquelures" du collage autour du cristal. Nous avons donc abandonné cette méthode.

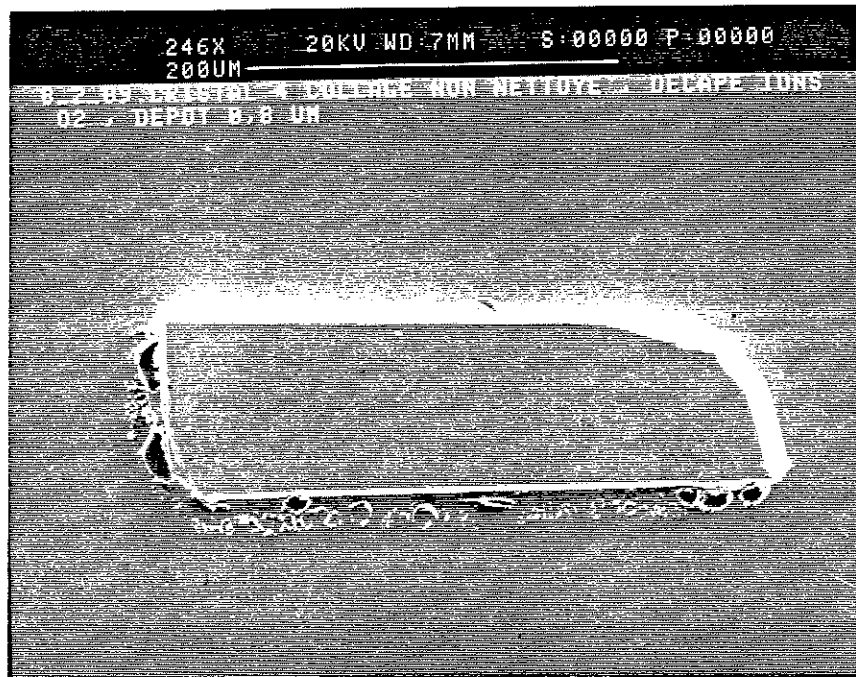


Fig.26 Collage du cristal avec SOG (spin on glass).

### iii. Conclusion

Après les essais successifs de différents collages du cristal, nous ne sommes pas arrivés à obtenir d'une manière reproductible la continuité électrique entre le cristal et le substrat. Rappelons ici la nature délicate de ce problème : il faut obtenir une connexion parfaite tout autour d'un rectangle de taille typique 200  $\mu\text{m}$ , tout en laissant les marches libres. Le moindre décollement, même inférieur au  $\mu\text{m}$ , cause une discontinuité de la couche

métallique, impossible à combler par les dépôts minces utilisés en lithographie.

La seule solution à ce problème serait de couvrir la marche du cristal, en contradiction avec notre objectif de la mesure directe de la résistivité. D'ailleurs, la méthode des contacts intégrés ne permet pas l'accès aux deux faces du cristal pour la mesure de  $\rho_c$ .

La suite logique est de séparer les deux étapes : métallisation du cristal et définition du motif des contacts, et montage du cristal sur un substrat macroscopique pour assurer les connexions électriques. Le problème qui se pose est la tenue du cristal pendant la première étape, à cause de la contamination par le collage. Portant, on a besoin d'une bonne fixation pour pouvoir étaler les résines, regarder au microscope optique, transporter d'un bâti à l'autre, etc. Nous nous sommes orientés vers des solutions nouvelles, qui évitaient entièrement l'utilisation d'une colle. C'est ainsi que nous avons découvert que simplement en appuyant le cristal sur un métal assez mou, il y reste incrusté et on peut procéder à la lithographie sans problème. Autrement dit, nous sommes passés de la "phase liquide" du collage du cristal à la "phase solide", en prenant profit de la plasticité d'un métal mou comme l'indium ou l'or pur.

### 3.CONTACTS EN DEUX ETAPES.

#### i. Principe

##### 1ère étape

- fixer provisoirement le cristal sur un substrat, sans collage
- nettoyer la surface du cristal, métalliser
- graver les contacts sur les six faces du cristal

##### 2ème étape

- monter le cristal sur une plaquette de saphir
- établir les connexions électriques.

Notre technique de fixation provisoire ne pollue pas les six faces du cristal. Nous utilisons des plaquettes fines d'or pur (recuit) dans lesquelles on incruste le cristal. La question fondamentale qui se pose est la qualité du contact électrique entre le cristal et ses électrodes. Les connexions électriques n'étant réalisées qu'à la fin du "process", il est nécessaire de déterminer dès la première étape la qualité électrique de l'interface. Nous avons fabriqué des pointes très fines en or, qui permettent d'effectuer une mesure électrique sans endommager les dépôts métalliques très fragiles. Ainsi, nous pouvons contrôler la résistance de contact tout le long de la procédure. L'aspect résistance de contact sera développé en détail au chapitre suivant. Dans ce chapitre, nous allons insister sur l'aspect lithographie.

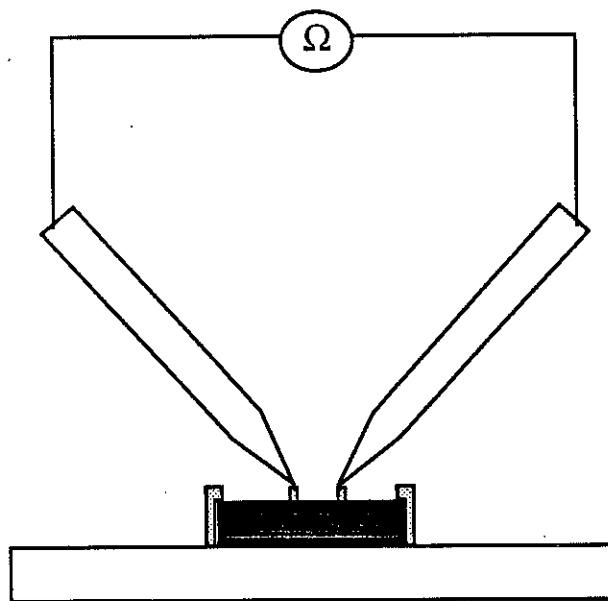


Fig.27 Test électrique des contacts directement sur le cristal.

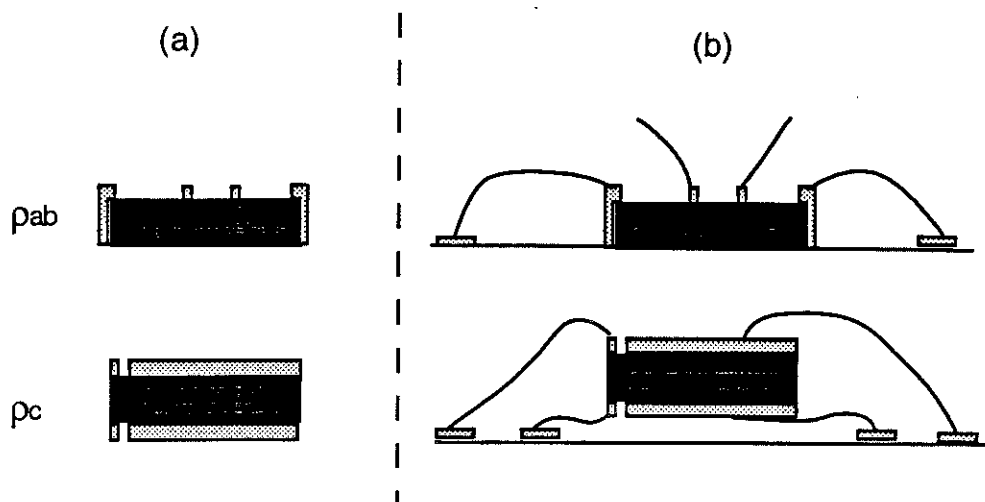


Fig. 28 (a) 1<sup>ere</sup> étape : contacts sur le cristal

(b) 2<sup>eme</sup> étape : cristal monté avec les connexions électriques.

## ii. Substrats en or

Nous utilisons des plaquettes d'or pur (99.9%) de dimensions typiques  $6 \times 6 \times 0,1 \text{ mm}^3$ . On les recuit systématiquement à  $900^\circ\text{C}$  sous air pendant 1-2 h pour assurer la plasticité de l'or. La pureté de l'or est essentielle car les impuretés éventuelles réagissent pendant le recuit pour donner des alliages durs. Nous posons en suite le cristal (préalablement choisi au microscope optique pour sa bonne qualité) au centre de la plaquette d'or. Un petit disque de saphir ( $\varnothing=3\text{mm}$ , ép=1mm) posé sur le cristal permet de créer une pression uniforme et de l'incruster dans le substrat d'or. Pour tester si le cristal tient bien, on inverse la plaquette et on la secoue fortement ; si le cristal ne tombe pas, on peut procéder aux étapes suivantes sans risque de le perdre.

Cette technique de fixation du cristal marche bien (réussite près de 100 %), seulement sur des cristaux de très bonne qualité. La planéité des deux surfaces opposées du cristal, sur lesquelles est distribuée la contrainte est essentielle. Des défauts de croissance, des impuretés sur la surface du cristal ou même des poussières vont amorcer des points où la pression est très forte et le cristal cassera.

Aussi, la petite taille des cristaux est importante. Pour une bonne tenue on a besoin d'un rapport favorable surface-volume. Un grand cristal

(~ 1 mm) est très lourd et ne tient pas. Pour la même raison, des cristaux trop épais ( $> 100 \mu\text{m}$ ) ne tiennent pas. Par contre, les petits cristaux qu'on utilise ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ), dont les surfaces sont des miroirs parfaits, sont les candidats idéaux pour la réussite de cette technique de fixation.

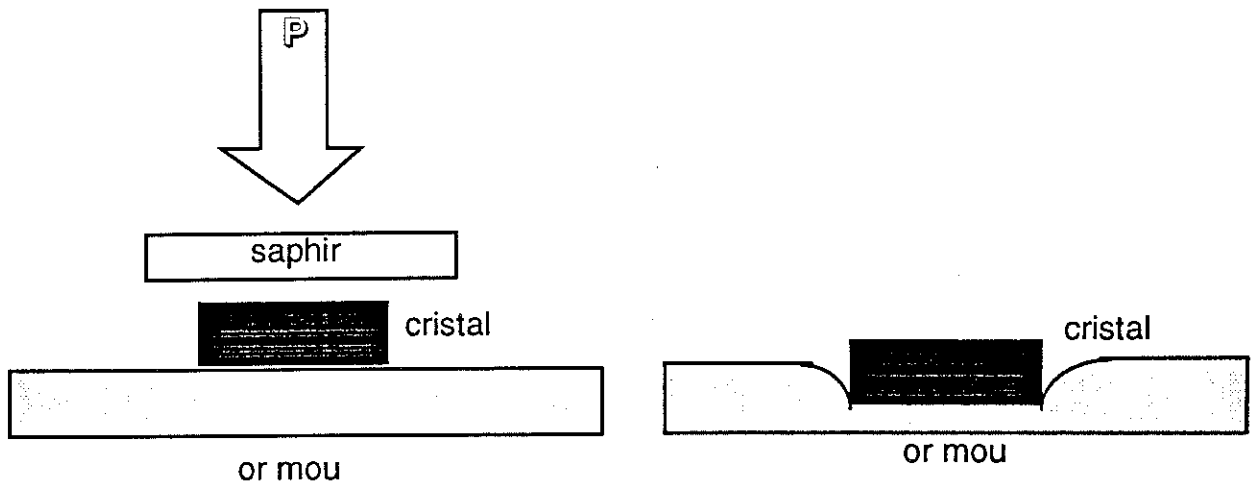


Fig.29 Fixation du cristal dans l'or par l'application d'une pression.

Pour décoller le cristal et le retourner, il suffit de le pousser avec une pointe fine en inox (diamètre de la pointe ~  $5 \mu\text{m}$ ), en déformant l'or dessous. On peut incruster le cristal dans une plaquette d'or et l'enlever plusieurs fois de suite, sans qu'il casse. Après avoir retourné le cristal, sa partie métallisée risque de rester incrustée. Effectivement, si la couche d'or adhère mal au cristal, elle se décolle. Nous avons eu souvent ce problème, avant de trouver la technique pour améliorer l'adhérence des dépôts. Une autre solution est de couvrir la plaquette d'or avec une couche intermédiaire, qui agit comme barrière de diffusion pour l'or. Cette barrière peut être soit une couche de résine polymérisée (avec un recuit adéquat à  $200^\circ$  sous air), soit une couche de platine. De cette manière, nous avons réalisé des motifs double face sur des couches qui se décollaient par le contact direct avec l'or (dépôts d'argent à température ambiante).

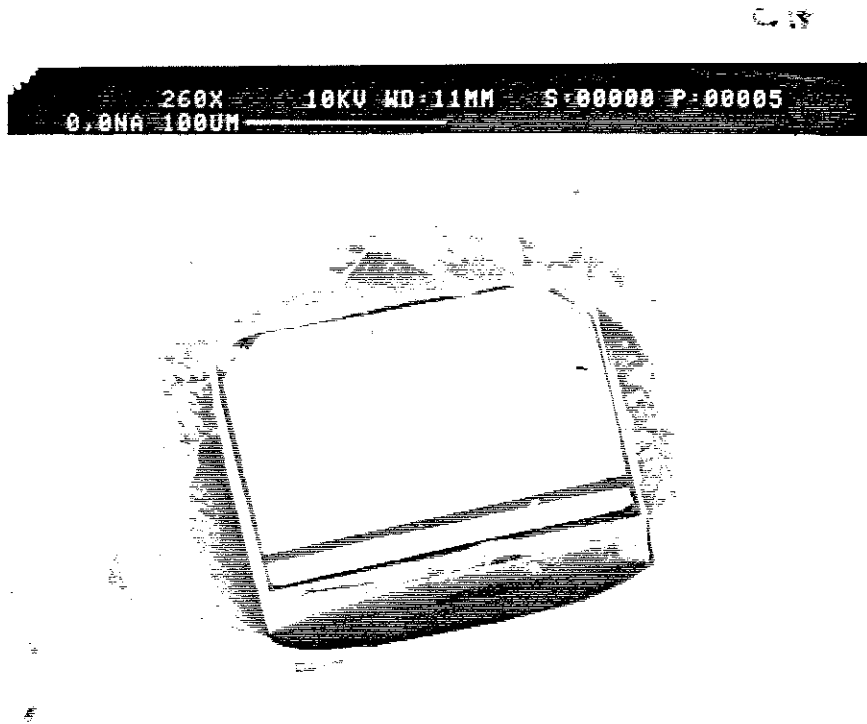


Fig.30 Cristal incrusté dans une plaquette d'or. Un motif de contact selon  $\rho_c$  est gravé en surface. Remarquer la déformation plastique de l'or sous le cristal.

### iii. Nettoyage de la surface

#### Prénéttoyage.

L'observation des cristaux au microscope optique est une source très riche d'informations. Une surface cristalline propre est une surface où on ne voit rien. Elle apparaît comme un miroir parfait au microscope optique. Evidemment, cela ne nous dit rien sur la composition chimique de la surface, et d'autres méthodes d'analyse de surface doivent être utilisées. Pourtant, souvent l'état de surface se présente altéré, avec des traces de vieillissement. On devine au microscope optique la présence d'une phase parasite, sous forme d'une poussière fine, qui a un aspect mat et non pas brillant. Ceci résulte d'une altération chimique due à l'exposition à l'air et l'humidité. Cette couche parasite part facilement en grattant avec une pointe, mais pour un nettoyage uniforme de la surface on est obligé d'utiliser le décapage ionique. Des défauts plus grands peuvent aussi être observés, comme par exemple des résidus de flux (qui contient des oxydes de barium, d'yttrium et de cuivre). Si les résidus sont assez grands ( 5 -10  $\mu\text{m}$  ), on peut les décoller en grattant avec un scalpel très fin aux ultrasons. Si les résidus sont petits, il faut utiliser un nettoyage ionique.

Pour enlever les impuretés mobiles on utilise aussi un nettoyage préalable dans l'alcool pur (déshydraté) ou le trichloréthylène, associés aux "ultrasons". Si le cristal est assez "frais", ce nettoyage est suffisant et on peut obtenir facilement une résistance de contact de 10  $\Omega$  à l'ambiante. Si l'état de surface est altéré et on voit les traces de réduction de l'YBaCuO en surface il faut utiliser le décapage ionique. On estime l'épaisseur de la couche isolante à  $\sim 1000 \text{ \AA}$ .

#### Nettoyage ionique.

Nous avons utilisé trois types de source ionique :

- une petite source à ions (ref. B11 Ion Tech) avec diamètre de faisceau  $\sim 3 \text{ mm}$  et énergie d'ions dans la gamme 4-5 keV. Le corps de la source est en aluminium



- une grosse source à ions (ref. B-92 Ion Tech) avec diamètre de faisceau ~ 40 mm et énergie d'ions dans la gamme 1-3 keV. Le corps de la source est en graphite
- une source type Kauffman (ref. Veeco SI 3) avec diamètre de faisceau ~30 mm et énergie d'ions dans la gamme 200-800 eV. Le corps de la source est en acier inoxydable et le filament est en molybdène.

Les deux premières sources fonctionnent avec une décharge amorcée par la haute tension, appliquée entre la cathode et le corps de la source. L'énergie d'accélération des ions est élevée, et peut être légèrement modifiée par les conditions de pression. Ceci réduit les possibilités d'optimisation des paramètres. La troisième source (type Kauffmann) fonctionne avec un filament chaud. Le plasma est déclenché par l'émission thermonique des électrons. Ceci permet une grande souplesse pour le réglage indépendant des différents paramètres. Les tensions appliquées sont relativement basses (minimum : 50 eV).

La densité du courant ionique et l'énergie d'accélération des ions sont les deux caractéristiques importantes d'un faisceau ionique. La nature du gaz ionisé est également primordiale. Il s'avère que, pour notre application particulière, où nous nous intéressons aux propriétés électriques de la surface, la nature du gaz ionisé est le paramètre le plus important. Ceci, parce que une implantation éventuelle d'ions détériore sérieusement la qualité électrique de la surface. L'endommagement dû à l'implantation peut être réduit si on utilise des ions avec un grand rayon atomique, réduisant leur probabilité d'incorporation dans le supraconducteur (ref 1). D'ailleurs, les ions lourds sont plus efficaces pour le décapage des éléments lourds, compensant ainsi les pertes d'oxygène. Nous avons vérifié ces hypothèses en utilisant trois gaz différents : oxygène ( $Z = 8$ ), argon ( $Z = 18$ ), xénon ( $Z = 54$ ). L'idée de départ était d'utiliser l'oxygène pour compenser le déficit d'oxygène en surface. Malheureusement, l'oxygène s'implante dans la surface en l'endommageant, sans améliorer ses propriétés électriques, mais au contraire conduisant à une résistance de contact élevé (~ 400  $\Omega$  à l'ambiante). L'utilisation de l'argon réduit un peu la résistance de contact (~ 100  $\Omega$ ). L'amélioration radicale a été apportée avec l'utilisation du xénon, qui donne des résistances de contacts très faibles (< 1  $\Omega$ ).

En ce qui concerne le décapage au xénon, l'énergie d'ions ne semble pas critique. Nous avons des résultats similaires pour une plage d'énergie entre 500 eV et 3 keV. Par contre, la présence d'impuretés dans le plasma est très néfaste. Ceci est un problème général, car le plasma se produit toujours à l'intérieur du corps de la source, et le décapage des parois est inévitable. Nous avons obtenu les résultats les plus reproductibles avec la "moins sophistiquée" source à ions B-92, dont les parois sont en graphite. Le graphite est un matériau à taux de pulvérisation ionique très faible. Une utilisation prolongée sous O<sub>2</sub> de la source Kauffmann, qui induit une pollution de ses parois intérieures à cause de l'échauffement, conduit à une résistance de contact plus élevée. Comme on voit, une maintenance soignée de l'état des sources est très importante pour éviter les problèmes délicats d'endommagement de la surface.

Les résultats ne sont pas pareils sur les différents cristaux. Si la détérioration de la surface est prononcée, le décapage ionique, même assez profond, ne peut pas entièrement compenser la détérioration. Il semblerait qu'un front non stoechiométrique se forme en surface, qui avance en profondeur le long du décapage. Ceci est possible car le décapage est à un certain degré sélectif. Cet effet est d'ailleurs utilisé pour la fabrication des couches minces YBaCuO par pulvérisation, à partir d'une cible YBCO non stoechiométrique.

#### Aspect géométrique du nettoyage ionique.

On veut nettoyer les six faces du cristal. En l'orientant d'une manière convenable dans le faisceau ionique, on peut exposer au maximum trois faces simultanées (voir figure suivante).

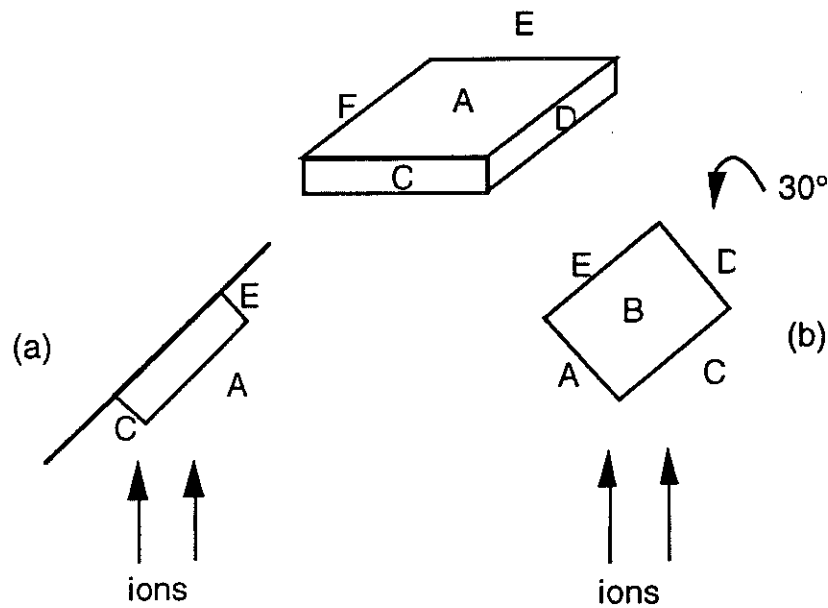


Fig.31 En disposant le cristal comme en (b), et en inclinant le plan du cristal de  $30^\circ$ , on expose simultanément les faces A, C et B.

Pendant l'attaque schématisée ci-dessus, les marches F et E ne sont pas exposées au faisceau. Ces marches reçoivent de la matière pulvérisée et redéposée. En général, toute surface qui n'est pas exposée directement au faisceau ionique reçoit de la matière redéposée. Cette règle est générale et valable pour différentes dispositions géométriques. La matière redéposée vient des alentours du cristal. On voit ici la grande utilité des substrats en or : ce n'est pas de la matière isolante qui est redéposée sur les marches, mais de l'or ! Evidemment, il ne faut pas déposer de l'or sans avoir préalablement nettoyé. Après avoir nettoyé A, C et D, on tourne le cristal pour exposer E et F. De cette manière, les faces C et D reçoivent de la redéposition d'or après avoir été nettoyées, et les faces E et D sont découpées à leur tour.

#### iv. Analyse Auger

Nous avons essayé de déterminer la composition chimique de l'interface Or-YBaCuO par une analyse Auger (collaboration avec Anne Ermolief, CENG).

Comme on le voit sur les figures suivantes, on observe un pic de concentration du Ba et du Cu à l'interface, qui est moins accentué dans les cristaux bombardés et passivés avec la couche d'or. Ces pics nous indiquent

une couche isolante, apparemment riche en Ba et Cu, qui semble s' éliminer après le décapage.

Un décapage ionique d'un multicomposé est toujours sélectif, à cause des différentes énergies de liaison des atomes dans la structure. C'est pour cela que nous nous sommes équipés avec une nouvelle source à ions à faible énergie ( 100 eV - 2 keV) , qui devrait moins perturber la stoechiométrie en surface.

Les informations qu'on obtient avec l' "analyse Auger" sont limitées du fait que l'analyse, qui est destructive, nécessite elle aussi un décapage pour voir le profil des concentrations selon l'épaisseur.

Nous avons testé l' effet d'énergie de ce décapage, effectué dans l'instrument d'analyse, sur deux morceaux d'un seul cristal. Les résultats ne sont pas identiques dans le "volume" des deux échantillons, pour aucune des énergies essayées (900eV, 2 keV, 3 keV). Cela met en évidence les faiblesses d'informations obtenues, par ce type d'analyse, pour les multicomposés.

Fig 32 Profil Auger sur un cristal sans bombardement ionique, avec un dépôt d'or de 1000 Å.

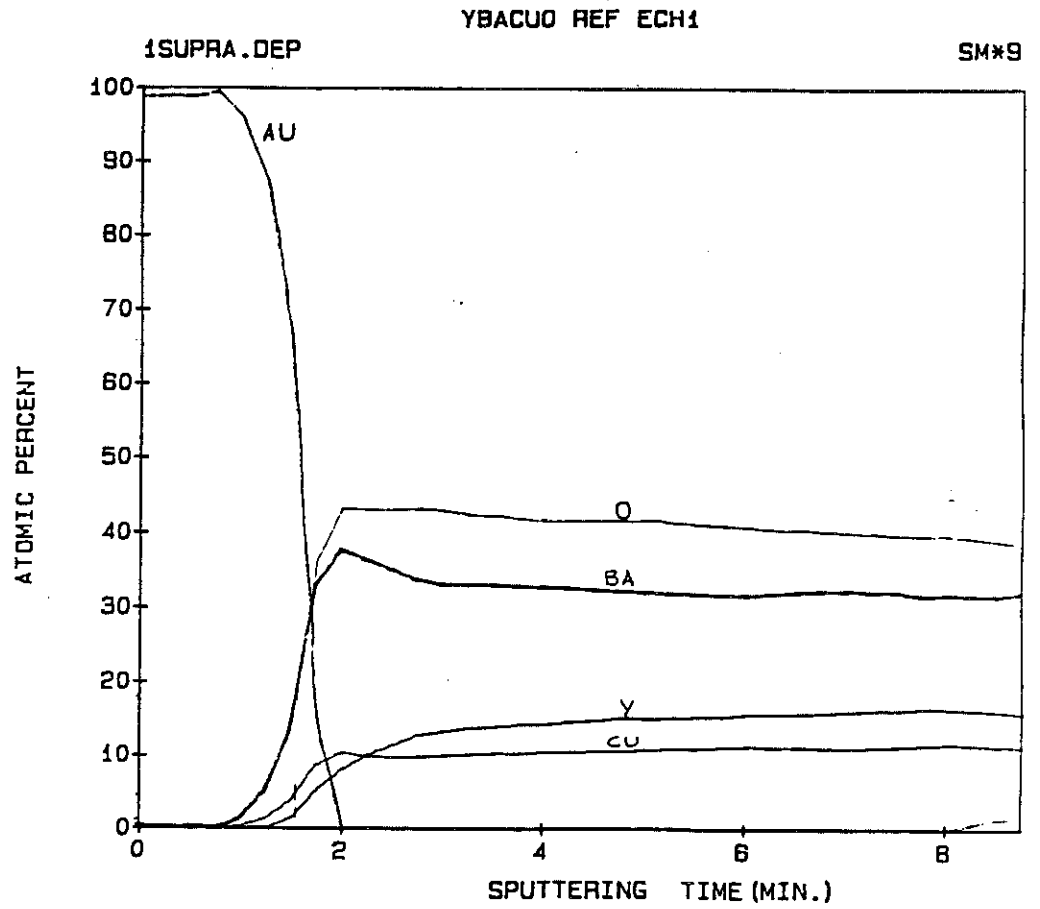
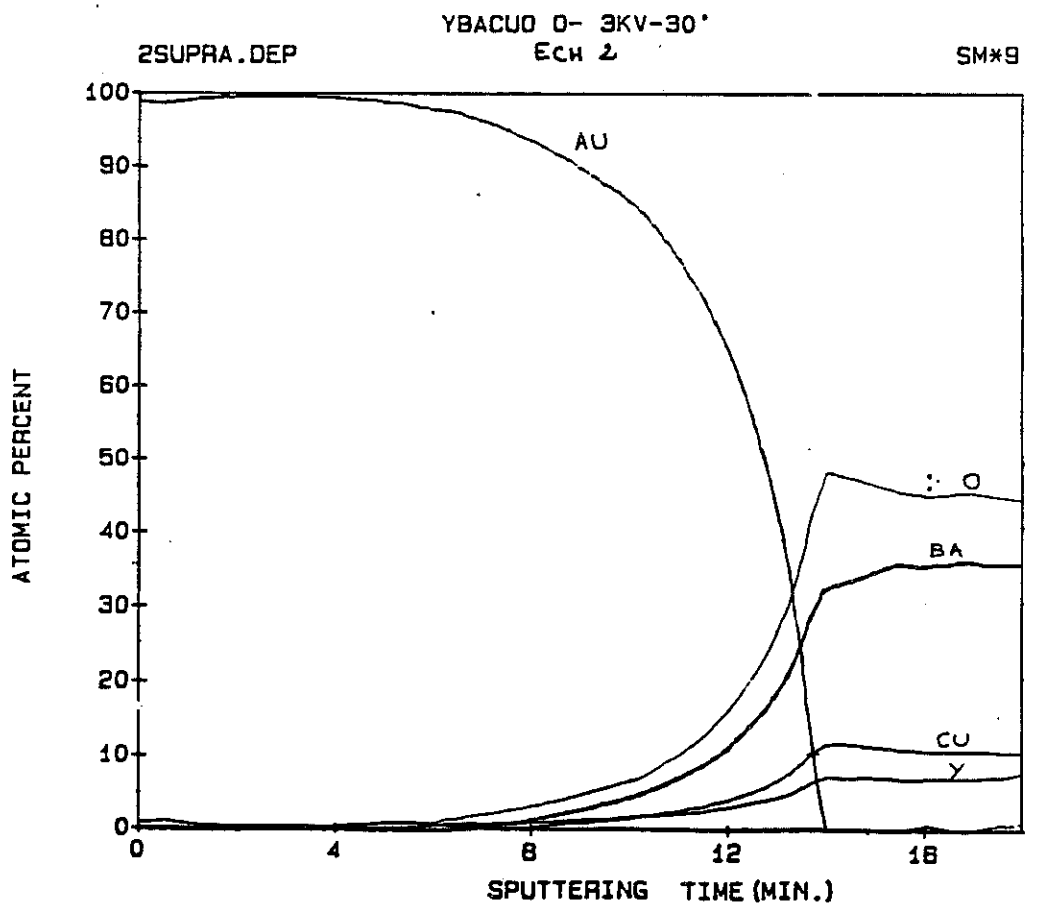


Fig. 33 Profil Auger sur un cristal avec bombardement d'ions Oxygène, 4 keV, 0.5 h, et un dépôt d'Or de 1000 Å.



#### iv. Métallisation-Adhérence de la couche

##### Dépôt par évaporation ou pulvérisation ?

Une métallisation d'épaisseur homogène sur les différentes faces du cristal est souhaitable. L'évaporation peut donner le profil exagéré de la fig. 34, sur un cristal très épais. Par contre, un dépôt par pulvérisation couvre toutes les faces du cristal d'une manière isotrope.

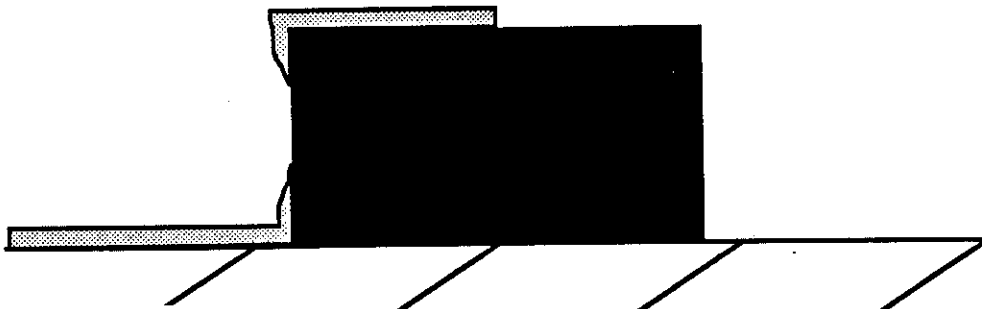


Fig. 34 Dépôt métallique par évaporation discontinu sur un cristal épais.

La différence essentielle entre les deux méthodes provient des différentes pressions appliquées. L'évaporation se fait sous vide poussé ( $P < 10^{-6}$  Torr), tandis que la pulvérisation se fait à des pressions élevées ( $\sim 10^{-2}$  mbar). Pour les basses pressions, les atomes du métal ont un grand libre parcours moyen ( $\sim 30$  m, fig.35) et le dépôt est directif. Par contre, pour les hautes pressions, les atomes du métal subissent de multiples collisions avec le gaz résiduel, en atteignant une vitesse moyenne isotrope avant de se déposer sur le substrat. Le résultat ressemble à une immersion du substrat dans un bain métallique. Le dépôt couvre tout, même les endroits cachés. Pour cela, la pulvérisation est mieux adaptée pour les contacts sur les monocristaux. Par ailleurs, l'adhérence des dépôts par pulvérisation est légèrement meilleure.

##### Choix du métal-adhérence

Dû à la réactivité de l'YBaCuO avec les métaux oxydables, on est limité à l'utilisation des métaux nobles tels que l'Ag, l' Au ou le Pt. Malheureusement, ces métaux n'adhèrent pas bien sous forme de couche mince. Une solution serait d'utiliser des sous-couches d'adhérence standard comme le Ti ou le Cr, mais ceci est impossible car elles "pompent" l'oxygène du

crystal, conduisant à une mauvaise qualité de la résistance de contact.  
L'adhérence défectueuse des dépôts a les conséquences suivantes :

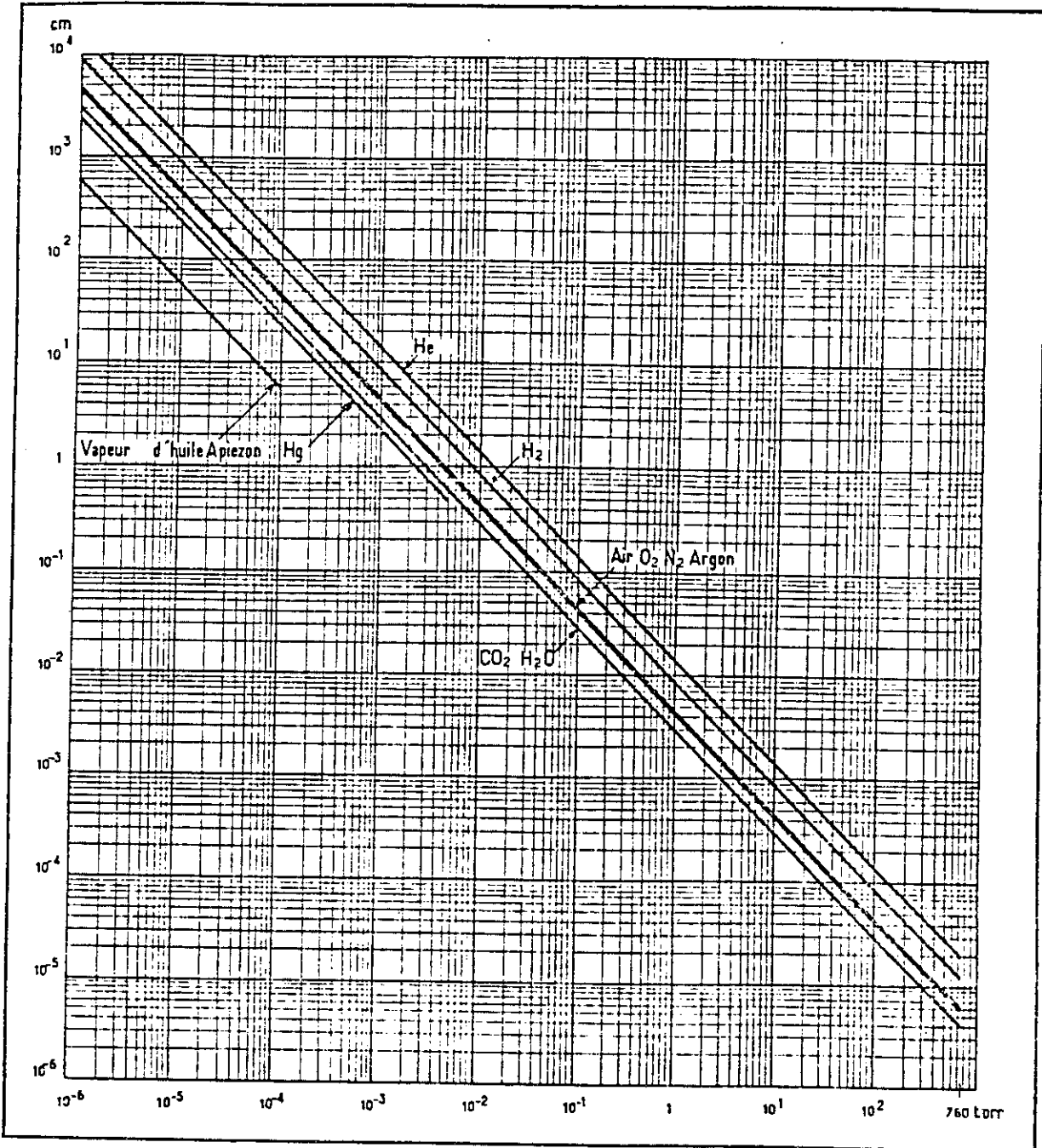


Fig. 1-6 — Libre parcours moyen en fonction de la pression, à 20 °C

Fig. 35 Libre parcours moyen en fonction de la pression, à 20° C (réf.2).

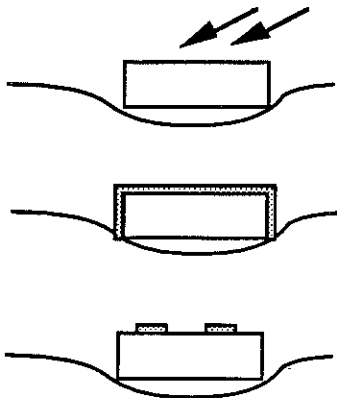
- \* pendant la gravure des contacts, la couche se décolle. Ceci détériore sérieusement la résistance de contact,
- \* pour la mesure du  $\rho_c$  on a besoin des contacts sur la deuxième face. En appuyant le cristal dans la plaquette d'or de son côté métallisé, on risque de décoller les contacts déjà effectués sur la première face.
- \* au stade final des connexions électriques, les fils soudés sur les électrodes du cristal risquent de se décoller, en déchirant la couche métallique.

On voit qu'une bonne adhérence des dépôts est d'une importance primordiale pour la procédure délicate de lithographie sur les six faces du cristal. Si l'adhérence est défectueuse, on se retrouve dans la situation désagréable de détruire les contacts déjà faits, au fur à mesure que on continue la procédure sur les autres faces (réf.5) ! Expérimentalement, la question qui se pose est la suivante : comment séparer les propriétés électriques des contacts de leur propriétés mécaniques? Pour répondre à cette question notre raisonnement était le suivant : le dépôt métallique assure un bon contact si la surface est bonne conductrice. Ceci est indépendant de la tenue mécanique de la couche. Si on disposait d'une sonde des propriétés électriques, qui ne mettait pas en jeu les propriétés mécaniques des contacts (adhérence), on pourrait déterminer la procédure optimum pour la résistance de contact. A ce but, on ne peut pas utiliser la gravure chimique, car elle risque de décoller la couche. Pour cela nous avons développé une technique qui permet le dépôt d' électrodes directement sur le cristal, sans procédure lithographique, en utilisant des masques mécaniques. Les cristaux étant très petits, on ne peut pas utiliser des masques réalisés par usinage mécanique, ceux-ci étant limités à une résolution de l'ordre de 100  $\mu\text{m}$ . Nous avons réalisé nos masques mécaniques sur des feuillets métalliques très minces, avec une résolution de 40  $\mu\text{m}$ , utilisant la technique de la photolithographie et de l' électro-érosion. Les détails techniques sont donnés en annexe.

Le bilan de nos études pour trouver la procédure optimum est le suivant:



A.

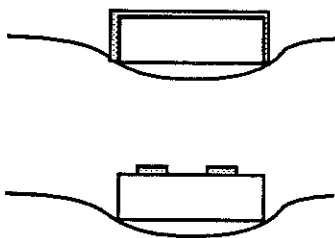


Décapage ionique avec ions  $O^+$  3 keV.

Dépôt d'or à température ambiante.  
Lithographie par gravure chimique en voie liquide (solution KI saturée).

Résultat :  $R_c = 1300 \Omega$   
[  $4 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}^2$  ]

B.

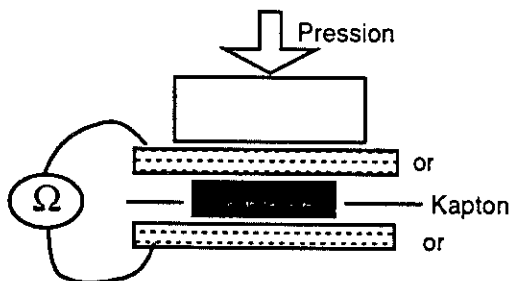


Dépôt d'or à température ambiante.  
Lithographie par gravure chimique.

[A et B utilisent les deux faces du même cristal ]

Résultat :  $R_c = 96 \Omega$   
[  $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  ]

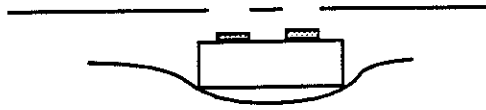
C.



Plaquer cristal non métallisé, propre, entre deux feuilles d'or

Résultat :  $R_c = 20 \Omega$   
[  $4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$  ]

D)



Dépôt d'or à température ambiante à travers masque mécanique, pas de lithographie

Résultat :  $R_c = 4 \Omega$   
 $[5 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2]$

### Conclusions

- 1) Le bombardement ionique avec les ions  $O^+$  3 keV détériore les propriétés électriques de la surface (dû à l'implantation de l'oxygène).
- 2) Une surface non métallisée, donne un contact électrique seulement par pression avec l'or.
- 3) Une surface métallisée en bon état donne un contact relativement bon, même sans nettoyage préalable, si on n'utilise pas la gravure chimique.
- 4) La gravure chimique détériore les propriétés électriques du contact.

Le point 4 peut être expliqué par la qualité *mécanique* de l'interface. Lorsque l'adhérence entre la couche métallique et le cristal est bonne, la même épaisseur d'or est gravée dans le sens vertical ou horizontal (gravure isotrope). L'épaisseur de la couche étant de l'ordre de  $0.5 \mu\text{m}$ , et la largeur de l'électrode étant de l'ordre de  $10 \mu\text{m}$ , on ne s'attend pas à une détérioration du contact. Lorsque l'interface est défectueuse, la solution d'attaque chimique peut casser les faibles liaisons qui réalisent l'adhérence. La surface offerte à la gravure horizontale est ainsi plus importante. On observe alors que la longueur sous gravée est supérieure à la profondeur de la gravure (réf. 3). Dans ce cas, même si la couche ne se décolle pas entièrement, on aura une détérioration de la résistance de contact.

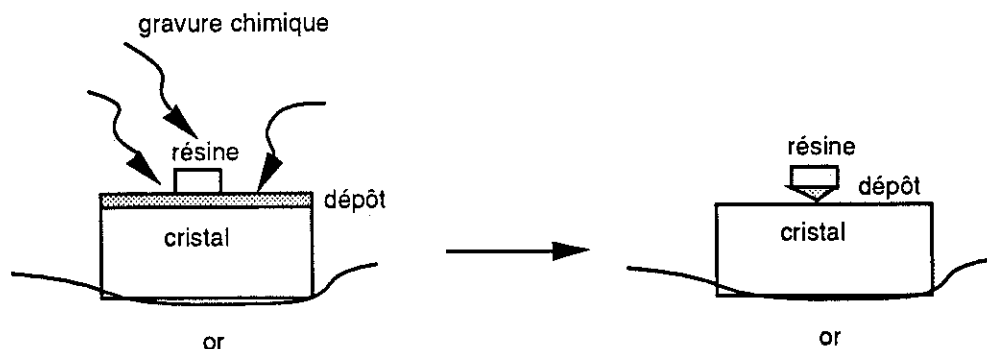


Fig.36 Attaque sous le masque de résine d'un dépôt de mauvaise adhérence pendant la gravure chimique.

Cet effet fait de la gravure chimique une sonde du degré d'adhérence de la couche. Ceci est le principe même de la méthode Deckert .

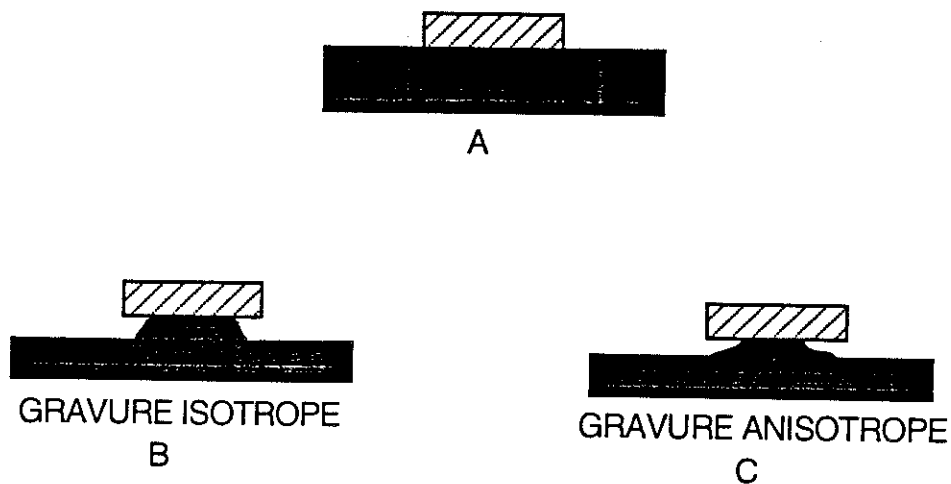


Figure 37: Schéma de principe de la méthode DECKERT

- A - masque de résine
- B - cas d'une gravure isotrope, l'épaisseur gravée dans le substrat est égale à la largeur sous gravée.
- C - cas d'une gravure anisotrope, la largeur sous gravée est supérieure à l'épaisseur gravée.

Les photos suivantes illustrent nos conclusions précédentes.

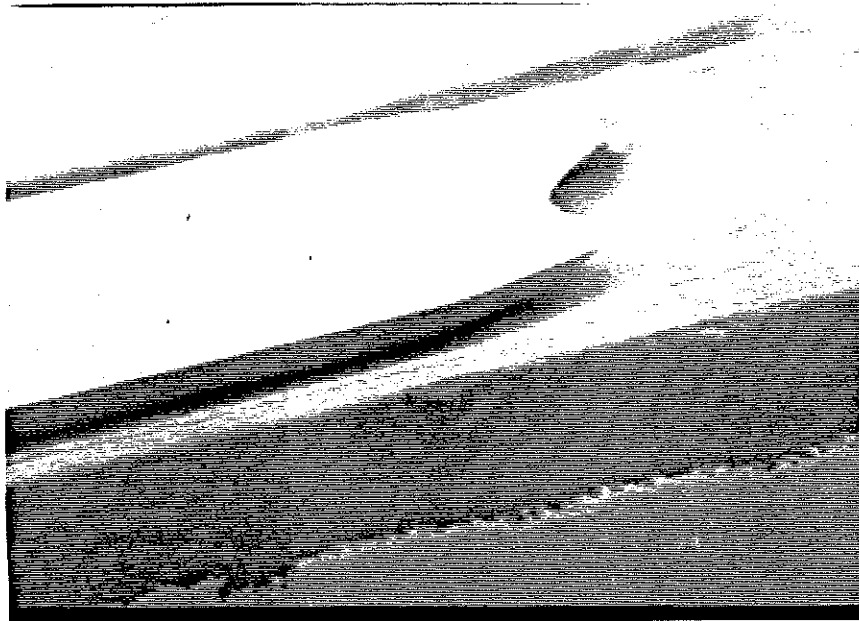
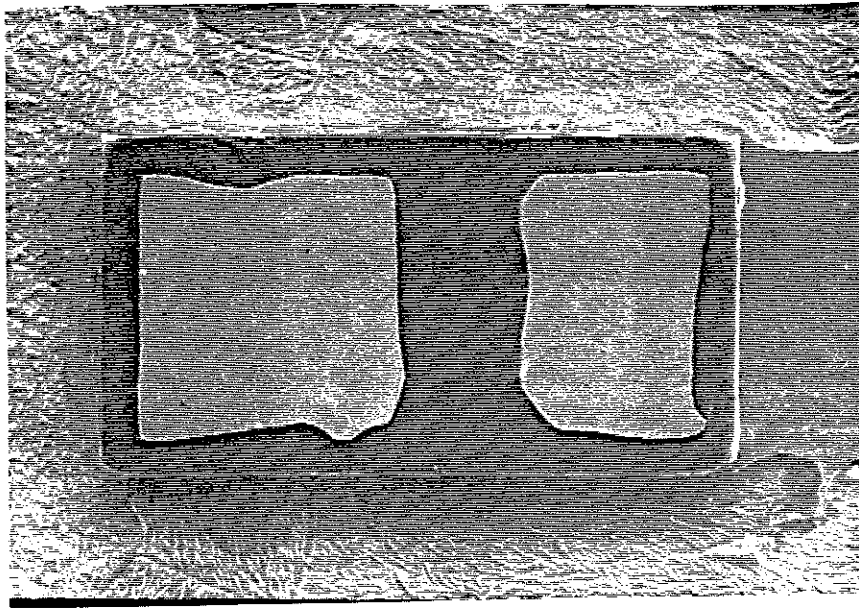
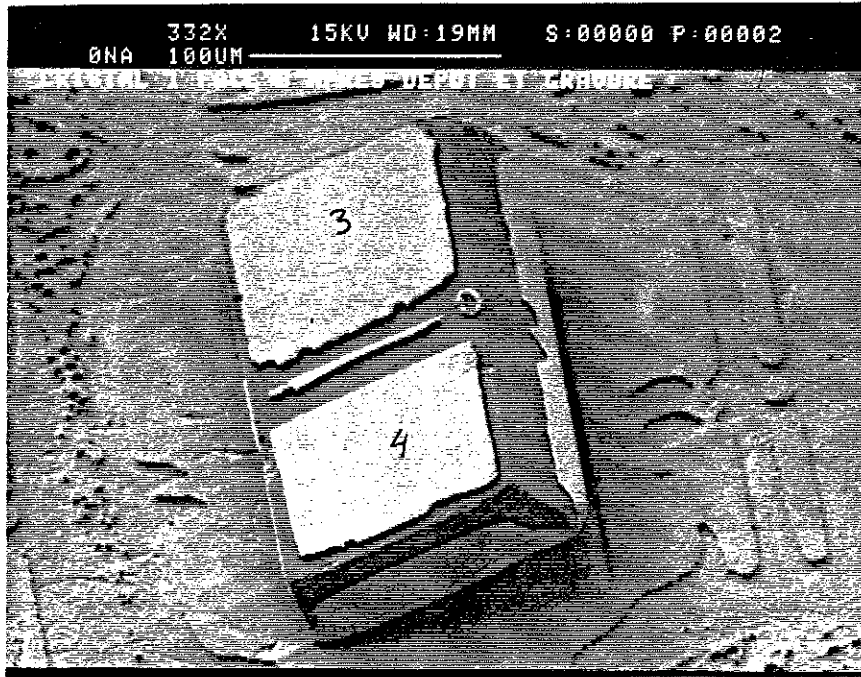


Fig. 38 cas A: Face A du cristal, après décapage ionique, dépôt d'or à  $T_{\text{ambiante}}$  et gravure chimique. La définition des électrodes après la gravure est mauvaise, due à la mauvaise adhérence de la couche.  $R_{\text{contact}}=1300 \Omega$ .  
(a) Vue générale après la gravure. (b) Détail du contact sur la surface.



grands 3-4 96 Ω

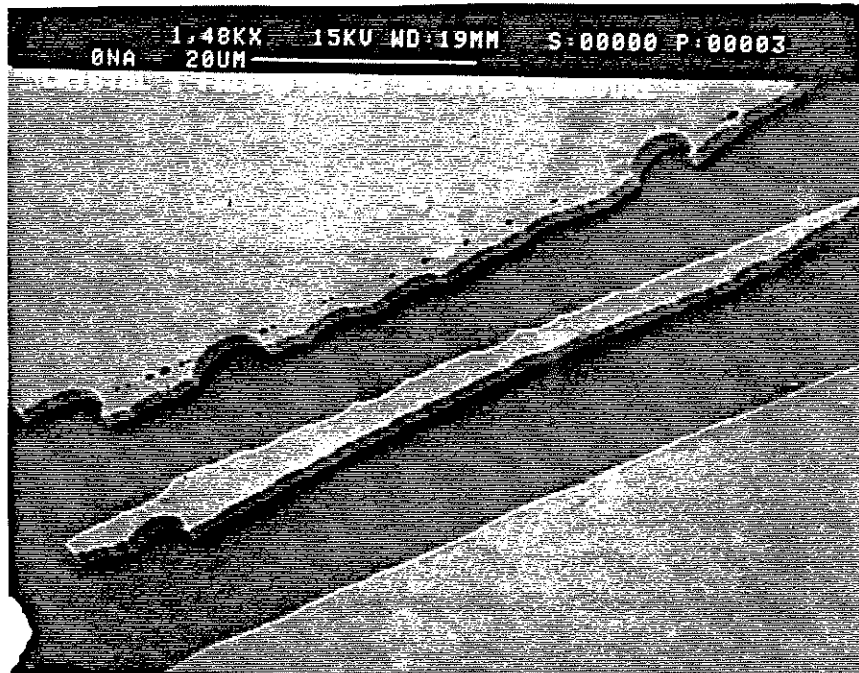


Fig. 39 cas B : Face B du même cristal après dépôt d'or à  $T_{\text{ambiante}}$  sans décapage ionique, et gravure chimique.  $R_{\text{contact}} = 96 \Omega$ . (a) Vue générale. (b) Détail du contact de tension, qui est presque décollé après la gravure chimique.

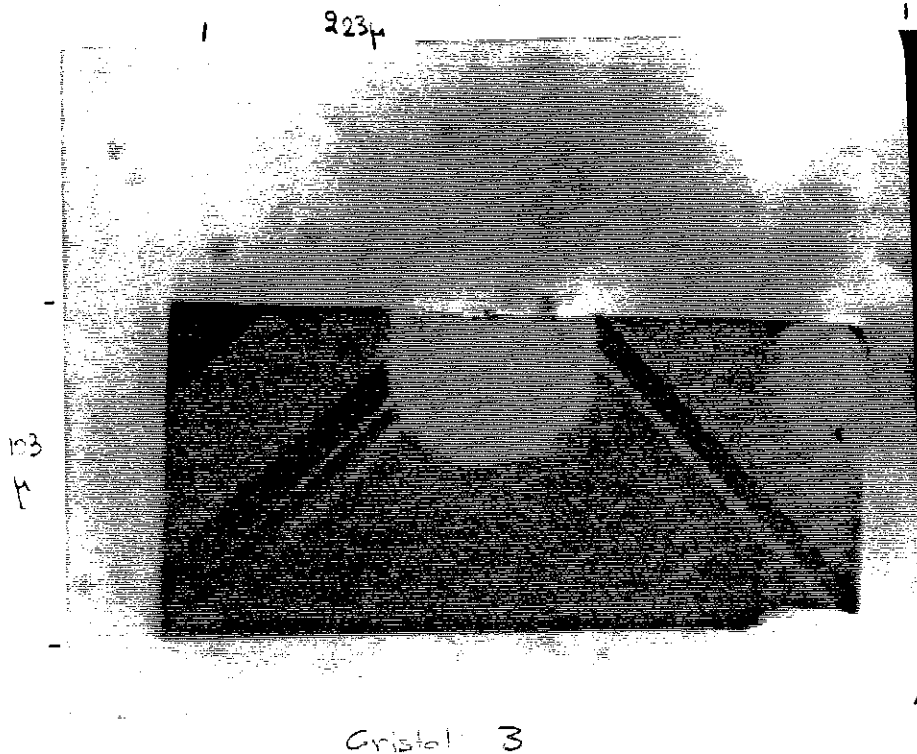


Fig.40 cas D : Dépôt d'or à travers un masque mécanique. On aperçoit les deux spots d'or sur le cristal.  $R_{\text{contact}} = 4 \Omega$ .

Pour réussir de bons contacts avec une procédure lithographique il nous faut :

- soit améliorer l'adhérence des couches métalliques,
- soit trouver une méthode de gravure qui ne dépende pas de l'adhérence de la couche (voir gravure ionique).

Nous avons suivi les deux voies. En ce qui concerne l'adhérence des couches nous avons essayé :

- \* dépôts par pulvérisation avec un faisceau ionique à haute énergie (4 keV),
- \* dépôts à température élevée du cristal (300° - 400°C).

Dépôts par pulvérisation d'une cible d'or avec faisceau ionique à haute énergie

Dispositif expérimental

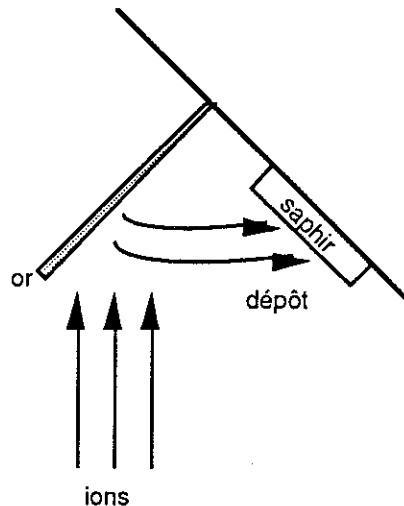


Fig. 41 Schéma de dépôt par pulvérisation avec source à ions.

Les ions pulvérisent la cible en feuille d'or, et les atomes d'or pulvérisés se redéposent sur le saphir en face. Faisceau ionique :  $Ar^+$ , pression  $2 \times 10^{-5}$  Torr, tension d'accélération : 5 kV. Température du saphir : ambiante.

Résultats : Bonne métallisation au bout de ~15 minutes d'attaque de la cible avec les ions. Une gravure chimique effectuée ensuite a montré que la couche d'or adhère assez bien, mieux que le dépôt par pulvérisation magnétron à  $T_{ambiante}$ . Nous attribuons cette différence à la nature plus énergétique de ce dépôt (5 kV) comparé aux énergies du plasma magnétron (500 Volt).

Nous avons testé les caractéristiques électriques des couches d'or obtenues ainsi. Nous avons trouvé une R.R.R. (rapport de résistivité résiduelle entre 300K et 4K) très faible, de 1.2. Le paramètre métallique  $\alpha$  est très faible aussi:  $\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = 9 \times 10^{-4} K^{-1}$ . Ceci indique la présence élevée d'impuretés dans ces couches, provenant probablement du décapage du corps de la source en aluminium. Un traitement ultérieur à 400°C sous air, a conduit à la détérioration sérieuse de la couche, avec perte de la continuité électrique.

Les mauvaises caractéristiques des couches obtenues avec cette méthode nous ont amenés à ne pas les utiliser, malgré leur adhérence améliorée .

#### Dépôts à température élevée du cristal (300°-400°C)

Une température élevée (~ 400°C) pendant le dépôt, peut remplacer l'utilisation des sous-couches d'adhérence sur des substrats classiques. Nous utilisons couramment cette technique pour obtenir des couches d'or bien adhérentes sur des saphirs par pulvérisation magnétron.

Les dépôts à hautes températures peuvent poser des problèmes de compatibilité avec le substrat. La présence des résines ou tout autre matériau organique qui ne résiste pas à haute température est interdite. Avec les substrats d'or ce problème ne se pose pas. Il reste à déterminer la stabilité chimique de la surface d' l'YBaCuO à des températures élevées sous pressions réduites d' oxygène (voir aussi chapitre recuits). Nous avons effectué les tests suivants :

- 1) Dépôt d'or par pulvérisation sur cristal propre (nettoyé à l'alcool, sans décapage ionique).  
 T pendant le dépôt : 400°C  
 Gaz : Ar ; pression :  $1 \times 10^{-2}$  mbar, temps total à 400°C : 20 min  
**Résultat** : bonne adhérence du dépôt ( la gravure chimique marche bien)  
 La surface du cristal est altérée après le dépôt, montrant qu'elle a été affectée par le recuit à 400°C sous vide.  
**R<sub>contact</sub> = 4 kΩ (1 x 10<sup>-1</sup> Ω cm<sup>2</sup>)**
  
- 2) Dépôt d'or par pulvérisation sur cristal propre (nettoyé à l'alcool, pas de décapage ionique, légère couche d'oxyde en surface)  
 T pendant le dépôt : 400°C  
 Gaz : O<sub>2</sub> ; pression :  $1 \times 10^{-2}$  mbar, temps total à 400°C : 7 min  
**Résultat** : bonne adhérence du dépôt (pas de décollage en l'appuyant dans l'or).  
**R<sub>contact</sub> = 4 Ω (2 x 10<sup>-5</sup> Ω cm<sup>2</sup>)**



- 3) Dépôt d'or sur cristal après nettoyage ionique  $\text{Xe}^+$  500 V  
 T pendant le dépôt : 400°C  
 Gaz : Ar ; pression  $1 \times 10^{-2}$  mbar, temps : 7 min  
 $R_{\text{contact}} = 3 \text{ k}\Omega$  ( $3 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}^2$ )
- 4) Dépôt d'or sur cristal après nettoyage ionique  $\text{Xe}^+$  2,7 kV  
 T pendant le dépôt : 400°C  
 Gaz :  $\text{O}_2$  ; pression :  $1 \times 10^{-2}$  mbar, temps 7 min  
 $R_{\text{contact}} = 1,2 \Omega$  ( $1 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}^2$ )

Note : 4 et 2 utilisent les deux faces du même cristal.

- 5) Nettoyage ionique  $\text{Xe}^+$  500 V  
 Avant le dépôt recuit in situ :  
 gaz :  $\text{O}_2$  ; pression : 0,1 bar, T : 400°C, temps : 4 min  
 Dépôt d'or in situ  
 T pendant le dépôt : 400°C  
 Dépôt : gaz :  $\text{O}_2$  pression :  $1 \times 10^{-2}$  mbar, temps : 7 min  
 $R_{\text{contact}} = 50 \Omega$  ( $5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}^2$ )

### Conclusions

Les dépôts à 400°C sous  $1 \times 10^{-2}$  mbar de  $\text{O}_2$  donnent des résultats comparables avec les dépôts à température ambiante. Cette pression d'oxygène semble optimum, car des pressions plus faibles (test 1 et 3) ou plus fortes (test 5) donnent des résultats moins bons. Le nettoyage ionique au xenon réduit la résistance de contact ( test 2 et 4 ) , si la surface n'est pas très bonne au départ. La procédure suivie au test 4 est la procédure optimum, résultant à des dépôts avec à la fois une bonne adhérence et une faible résistance de contact. Les photos suivantes illustrent les résultats de ces tests.

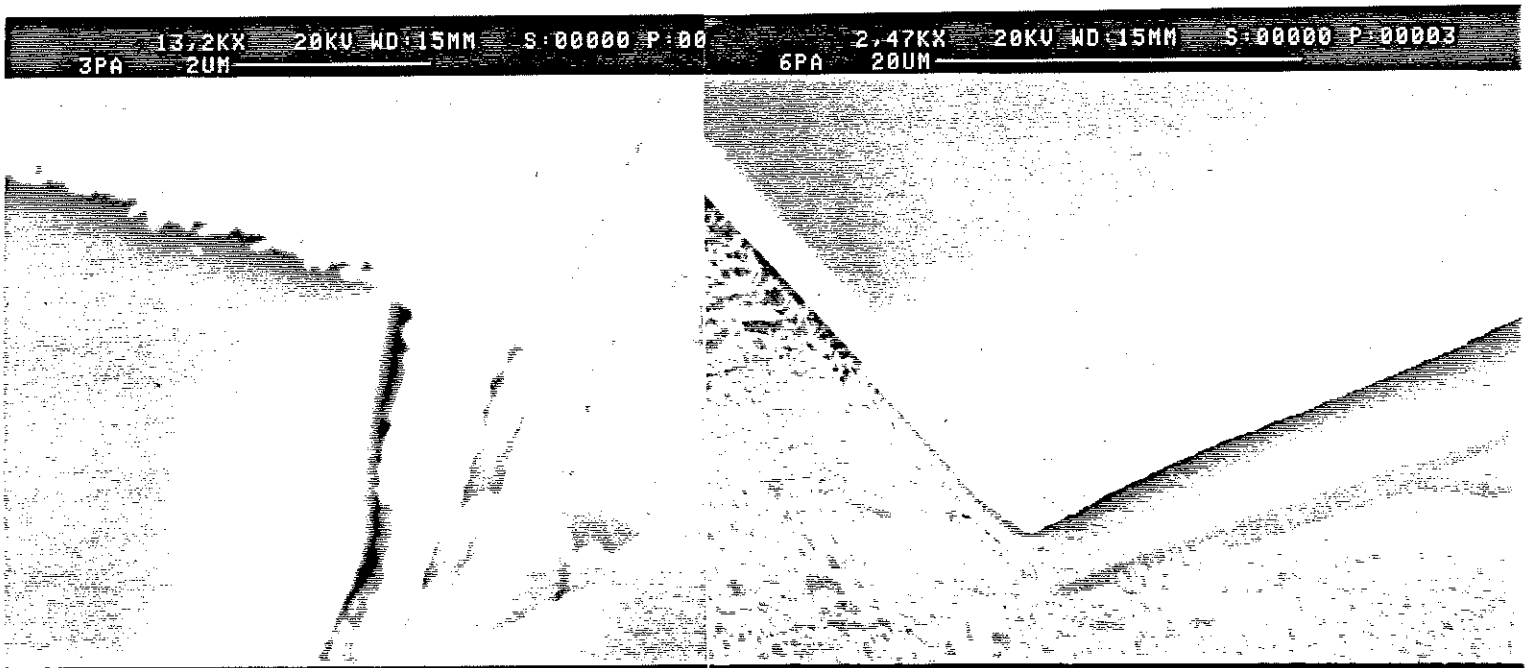
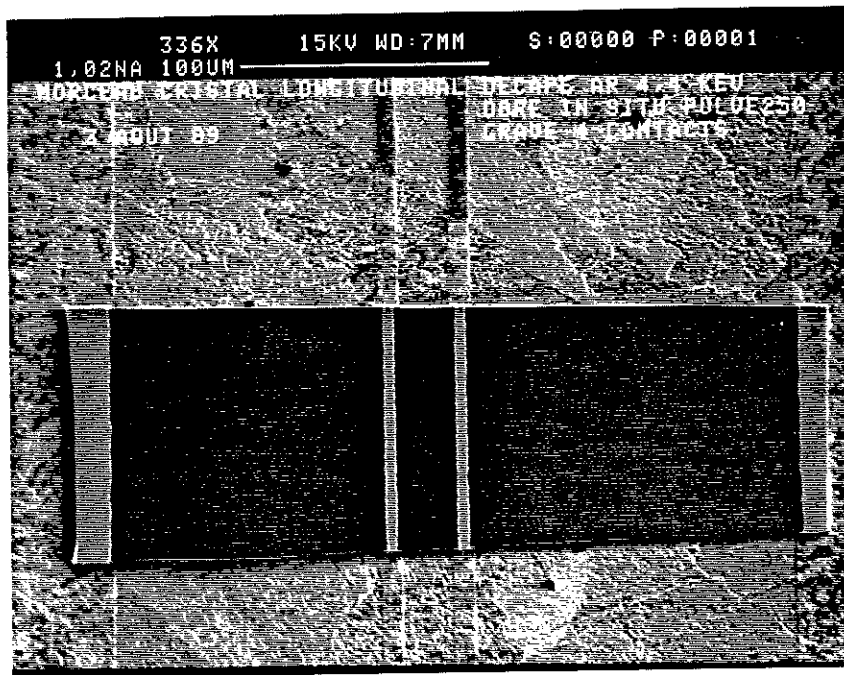


Fig. 42 Dépôt d' or à température élevée (400 ° C, gaz : Ar) . La gravure chimique est effectuée selon le motif  $p_{ab}$ . La granularité du dépôt est due à la haute température. Remarquez la très bonne finition du motif, due à la bonne adhérence du dépôt.

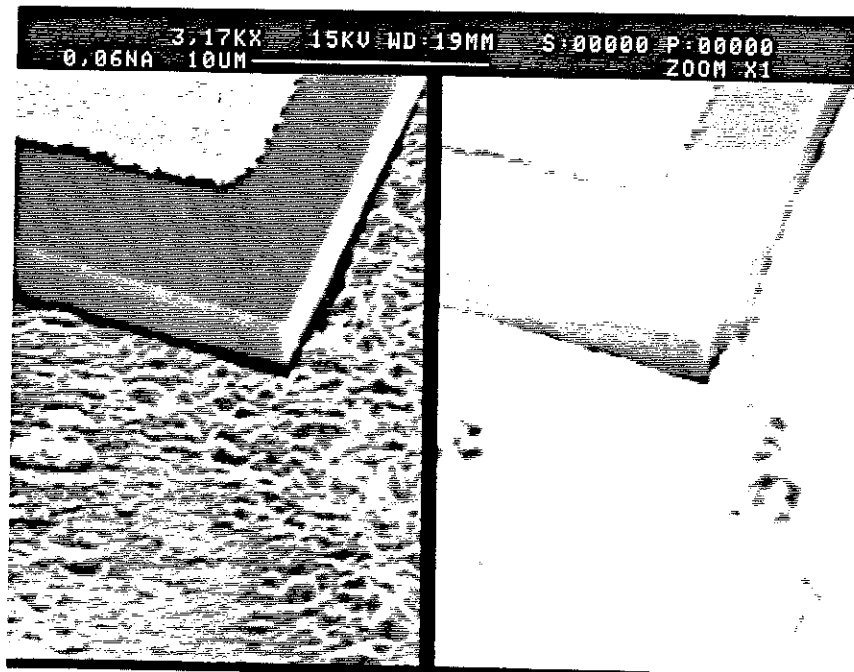
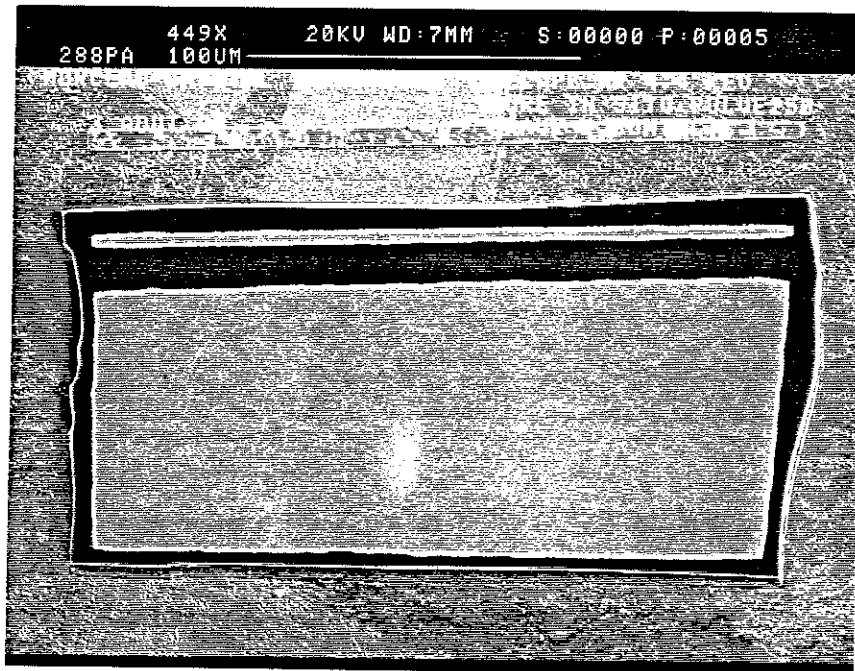


Fig.43 Dépôt d'or à température élevée. Gravure chimique selon le motif  $\rho_c$ . Très bonne définition du motif. Avec la gravure chimique les marches sont entièrement nettoyées. Le cristal est très fin ( $\sim 2 \mu\text{m}$ ).

## vi. Lithographie sur les six faces - Lithoprojection

Nous avons essayé deux méthodes de lithographie, la lithographie par contact et la lithographie par projection ( réf. 4).

La lithographie par contact offre l'avantage d'un grand champ lumineux (~8 cm), inutile pour nos besoins sur les cristaux de taille maximum 0,5 mm. Les inconvénients de la méthode de contact sont les suivants :

- \* elle nécessite des masques différents selon les différents cristaux.
- \* on risque de casser le cristal avec la pression du masque.

La projection présente énormément d'avantages. Elle offre la possibilité d'utiliser des masques mobiles, tout en tirant avantage du déplacement précis du cristal posé sur la platine du microscope, et aussi de permettre des réglages de la netteté du masque sur différents niveaux. Ces avantages nous ont permis de réaliser de façon courante des motifs "à la demande" sur différents cristaux.

### Fonctionnement du microscope

Nous utilisons pour cela un microscope optique (ZEISS) à très haute résolution et fort grossissement (l'objectif 40 grossit 400 fois et son ouverture numérique est 0,85).

### Faisceau d'éclairage

La lumière d'éclairage provient d'une lampe à grande largeur spectrale (réf. SCHOTT KL 1500). Elle est guidée par fibres optiques jusqu'à un verre dépoli qui est la source lumineuse du microscope (voir figure 44).

Le réflecteur dirige la lumière à travers l'objectif vers l'objet (ici le cristal). L'objectif joue ainsi le rôle de condenseur. Après réflexion sur le réflecteur, la deuxième image  $L''$  de la source lumineuse se forme dans la pupille de l'objectif. Une quatrième image  $L''''$  de la source lumineuse apparaît dans la pupille de sortie du microscope. Etant donné que le diaphragme d'ouverture est coordonné à la source lumineuse, il peut toujours être vu en même temps que la source lumineuse dans les plans cités.

### Faisceau d'image

L'image du masque placée au diaphragme d'ouverture est formée sur la platine après avoir traversé l'objectif qui joue le rôle de condenseur. L'image du masque et de l'objet se forme de nouveau en O" et sur la rétine de l'observateur.

L'image du masque formée sur l'objet, c'est-à-dire le cristal, a subi une réduction, fonction de la valeur de l'objectif utilisé (celui-ci peut prendre cinq valeurs différentes (voir tableau n° 2)). Par contre, l'image du masque sur la rétine reste invariante par changement d'objectif. Lors de l'insolation, il est très important de régler simultanément la netteté du masque et de l'objet.

### Insolation

Pour tous les réglages de netteté du masque et de l'objet, un filtre orange arrête les U.V. auxquels la résine est sensible. Lors de l'insolation, le filtre orange est enlevé. L'image du masque s'impressionne sur la résine qui couvre le cristal. Au développement, les parties de la résine exposée seront attaquées.

Objectifs	2,5 x	4 x	8 x	16 x	40 x	80 x
Grossissement	37,5	60 x	120 x	240 x	600 x	1200 x
Ouverture numérique		0,1	0,2	0,35	0,85	0,95
Réduction du masque	1/1.56	1/2.5	1/5	1/10	1/25	1/50
Champ du microscope	4,48 mm	2,8 mm	1,4 mm	0,7 mm	0,28 mm	0,14 mm
Résolution $\mu\text{m}$		2	1	0,57	0,23	0,21
Profondeur de champ $\mu\text{m}$		10	4,89	1,53	0,142	0,06

# Faisceau d'éclairage

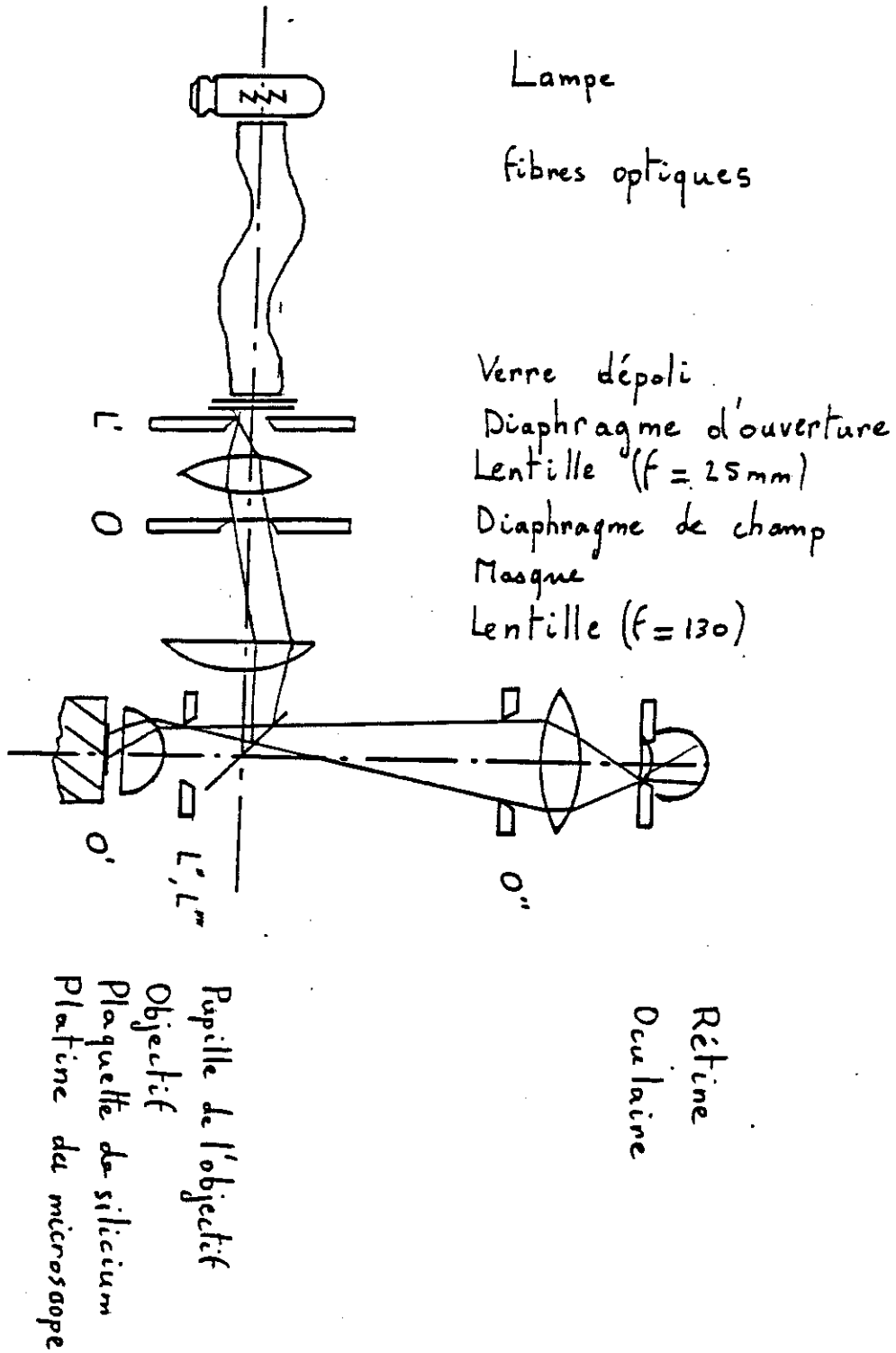


Fig. 44 Schéma du microscope optique.

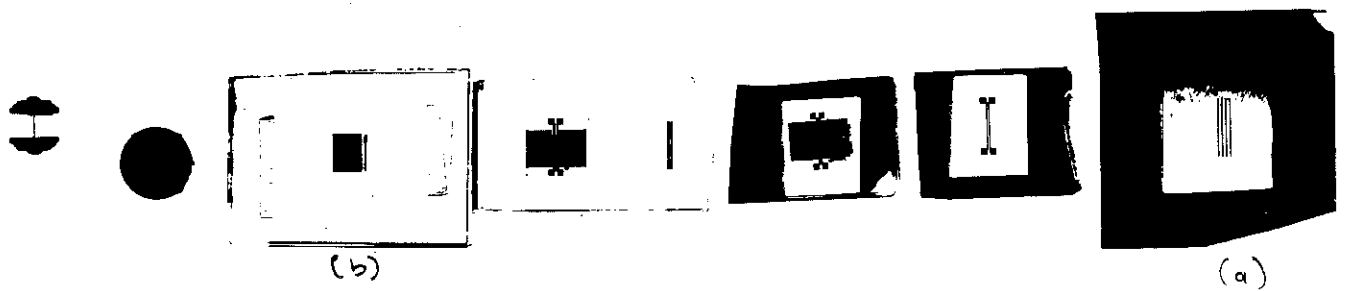


Fig. 45 Exemple des différents masques utilisés pour les motifs de contact. Largeur du trait fin après réduction de 10 fois (obj.16x) :  $12\ \mu\text{m}$

Pour le motif des contacts  $p_{ab}$ , nous utilisons le masque (a) avec 4 traits de largeur  $12\ \mu\text{m}$ , en combinaison avec deux feuilles en inox mobiles. Ces dernières cachent les bords du cristal qui serviront pour l'injection du courant. Ainsi, nous pouvons adapter le masque aux différentes tailles des cristaux.

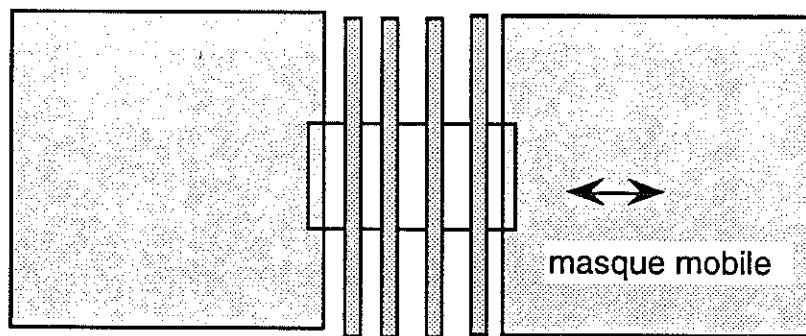


Fig. 46 Schéma de l'insolation selon  $p_{ab}$ .

Pour le motif des contacts  $p_c$  nous utilisons le masque (b). Le grand carré, qui sert pour l'injection du courant, est séparé du trait fin ( largeur  $12\ \mu\text{m}$ ) d'une distance de  $15\ \mu\text{m}$ .

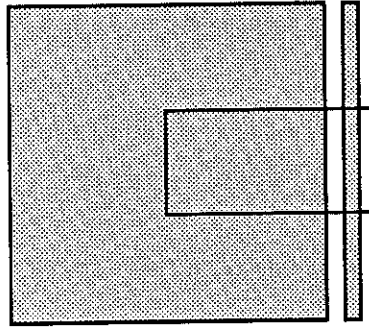


Fig. 47 Schéma de l'insolation selon  $p_c$ .

Pendant l'insolation nous réglons d'abord la netteté du masque sur la surface. La profondeur de champ du microscope est très faible ( $1,5 \mu\text{m}$ ) ; ainsi l'image du masque est floue sur la résine couvrant les marches du cristal. La quantité de lumière que reçoit cette partie de résine est réduite, et elle ne sera pas soluble dans le développeur.

Pour résoudre cette difficulté, nous procédons de la manière suivante : une fois la résine en surface insolée, on la cache avec le masque et on expose uniquement le bord du cristal. Pendant cette deuxième insolation on règle la netteté successivement sur la surface du cristal, en mi-hauteur, et en bas, sur le substrat. On répète cette procédure sur les quatre bords du cristal si nécessaire. Cette exposition est plus longue que l'exposition de surface, à cause de la grande épaisseur de résine sur la marche. La dose lumineuse nécessaire pour le développement est proportionnelle à l'épaisseur de résine.



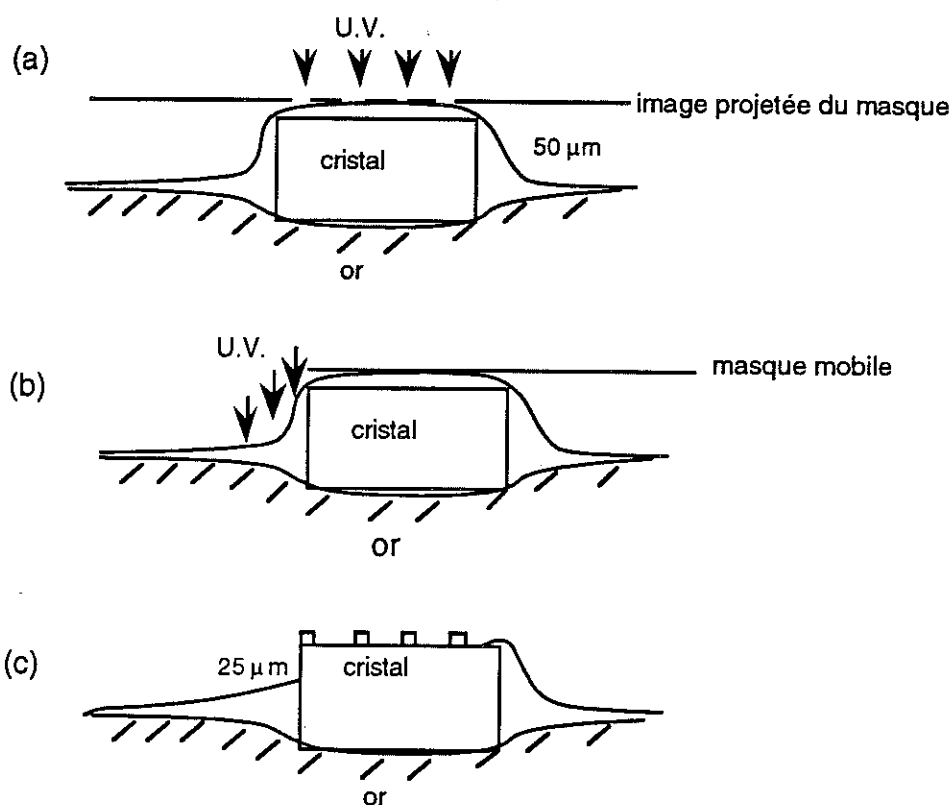


Fig. 48. Insolations successives par projection du masque sur le cristal. (a) insolation en surface, (b) insolation sur la marche, (c) résultat sur la résine après développement.

Avec cette méthode nous arrivons à enlever la résine jusqu'à environ une profondeur de  $\sim 25 \mu\text{m}$  en dessous de la surface. La bonne définition du motif sur la surface n'est pas affectée. Si le cristal est très épais ( $\sim 50 \mu$ ), seulement la moitié supérieure de sa marche sera dénudée pendant la gravure. La moitié inférieure sera nettoyée à l'étape suivante, quand le cristal sera retourné.

De cette manière "artisanale", nous avons résolu les problèmes très sévères de lithographie sur des structures non planes. Nous rappelons ici que des marches de hauteur  $50 \mu\text{m}$  ne sont jamais rencontrées en lithographie standard, où une marche de  $1 \mu\text{m}$  cause déjà des grandes difficultés de planarisation.

L'utilisation d'une résine photosensible épaisse (réf. Shipley 4620 A, ep.  $\sim 5 \mu\text{m}$  pour un étalement à 5000 tours/min) est nécessaire. Les résines

standard sont plus fines (ép.  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) et se cassent aux bords du cristal, en laissant une couche de résine extrêmement fine. Remarquons ici que même avec la résine 4620 A on n'obtient jamais la même épaisseur de résine sur le cristal, à cause des hauteurs variables des cristaux. Ainsi, il faut estimer à chaque cas le temps d'insolation, qui se trouve dans la plage de 40-60 sec pour l'objectif 16x.

Si après le développement, des traces de résine persistent sur la marche, on peut insoler les bords à nouveau (en cachant la surface). Pour cela on utilise souvent l'objectif 40x qui fournit une lumière très intense et plus focalisée. Les résidus de résine indésirables sont en générale éliminés au cours du deuxième développement.

Conditions de lithographie sur les cristaux :

Résine 4620 A , 5000 rpm (ép  $\sim 5 \mu\text{m}$ )

Recuit hot plate : 90°C, 2 min

Insolation : objectif 16x, t = 50 sec ( $\pm 20$ )

Immersion dans développeur pur : 30 sec

Recuit de durcissement avant gravure : 120°C, 2 min

Fig.49  
 Trait de résine sur  
 un cristal très fin  
 ( $ep \sim 2 \mu$ ) après  
 développement.

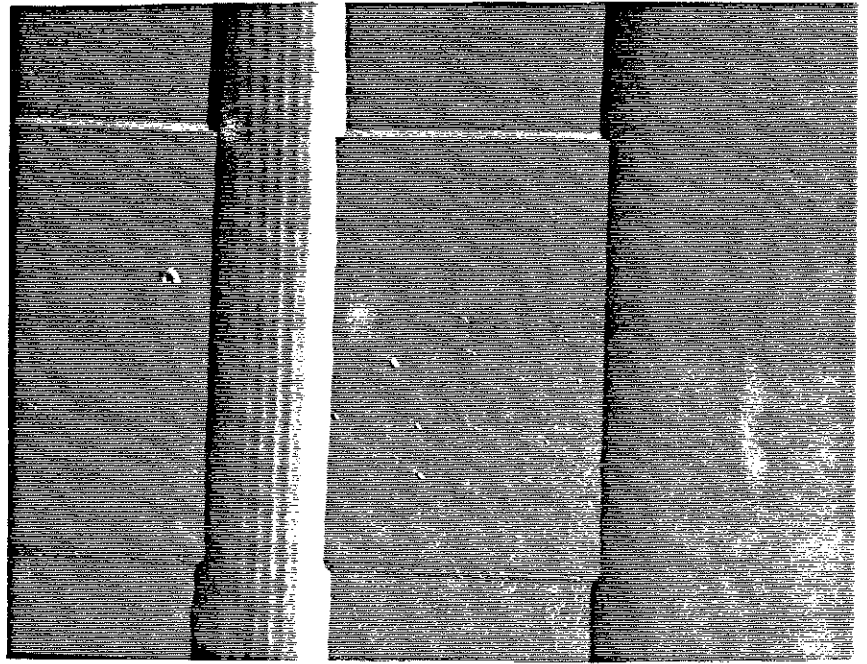


Fig.50  
 Profil de résine sur  
 la marche du cristal.  
 Remarquez le  
 "cut-off" sous la  
 marche.

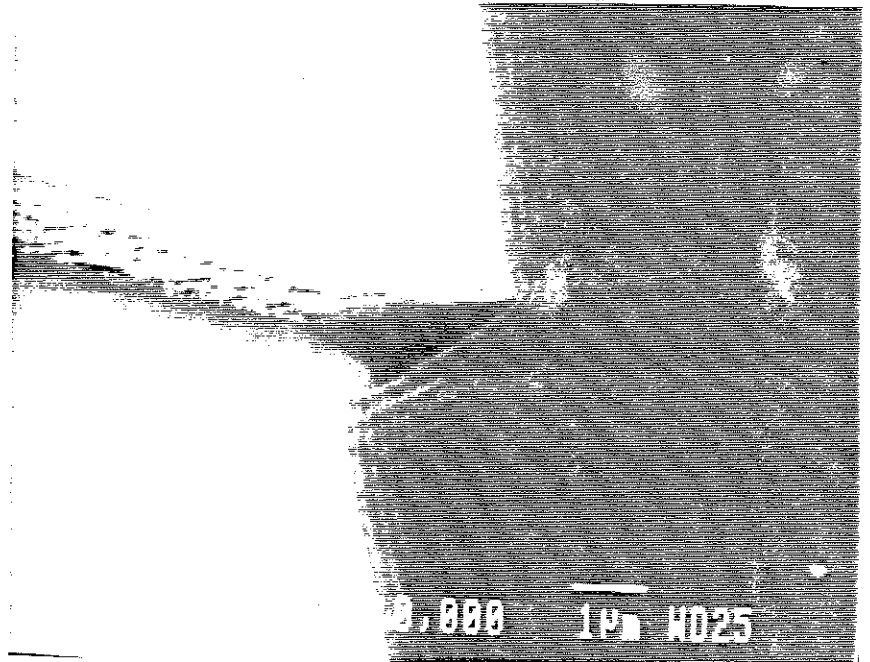
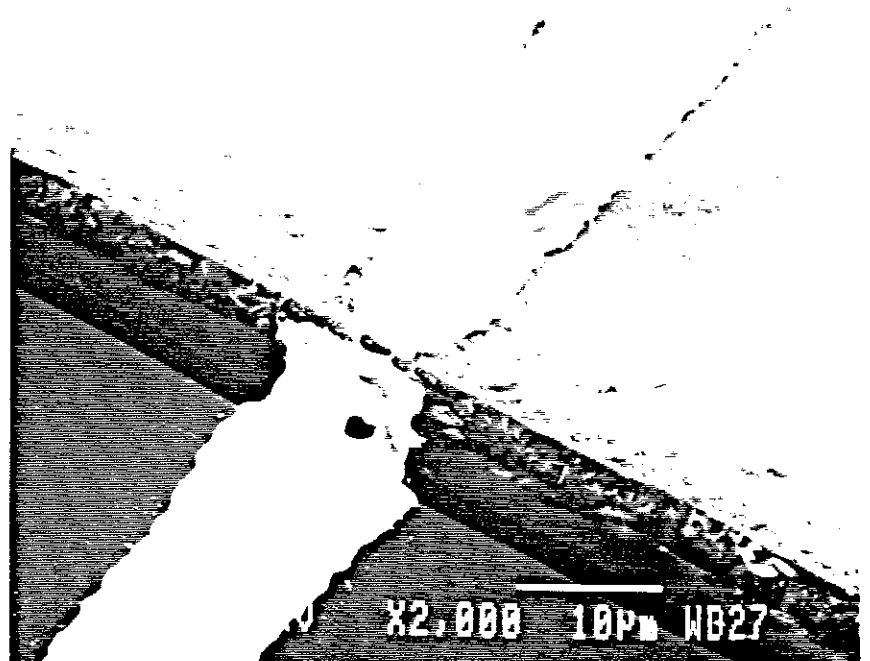


Fig.51  
 Trait d'or sur cristal  
 après gravure chi-  
 mique. Remarquer  
 la discontinuité du  
 dépôt, due à la  
 cassure de la ré-  
 sine (réf. 1350 H)  
 sur la marche.



Cristal L face A découpage O et gravure  
L-2 1300A

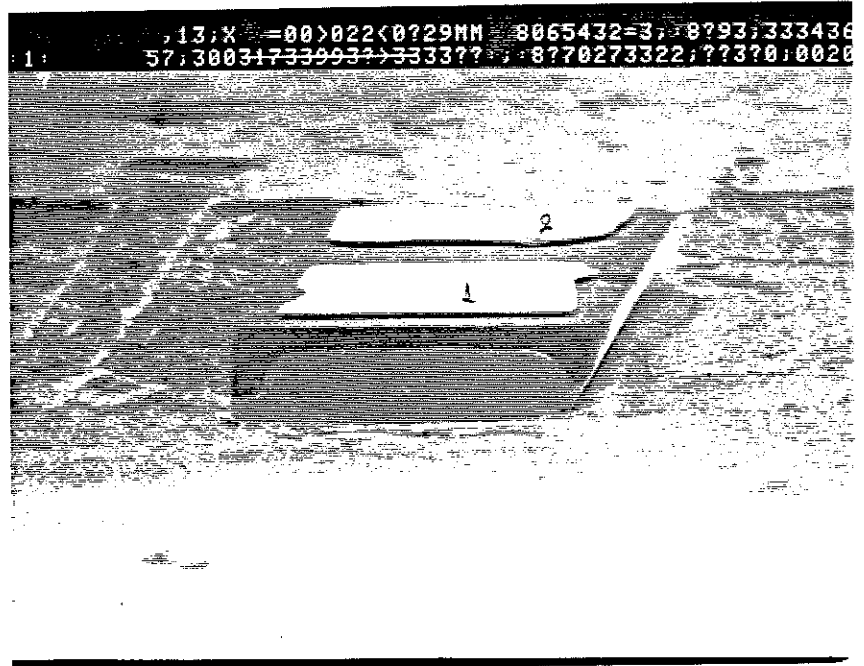


Fig.52

Cristal après litho-  
projection et gra-  
vure chimique. On  
voit le profil de la  
résine sur la mar-  
che transféré sur  
le dépôt d'or. Seu-  
lement la partie  
haute de la mar-  
che est dénudée.

## vi. Gravure ionique - Problèmes de redéposition

### Gravure ionique

L'utilisation de la source à ions pour effectuer une gravure sèche a donné immédiatement des résultats remarquables (voir photos).

La gravure ionique présente les avantages suivants :

- \* elle s'applique sur toutes les couches minces, sans distinction (pas de sélectivité),
- \* elle donne des résultats reproductibles indépendamment du degré d'adhérence de la couche,
- \* elle élimine les problèmes de surgravure sous le masque de résine car c'est une attaque parfaitement anisotrope,
- \* elle peut donner des profils avec des angles déterminés, selon l'orientation relative du faisceau par rapport à la couche à graver.

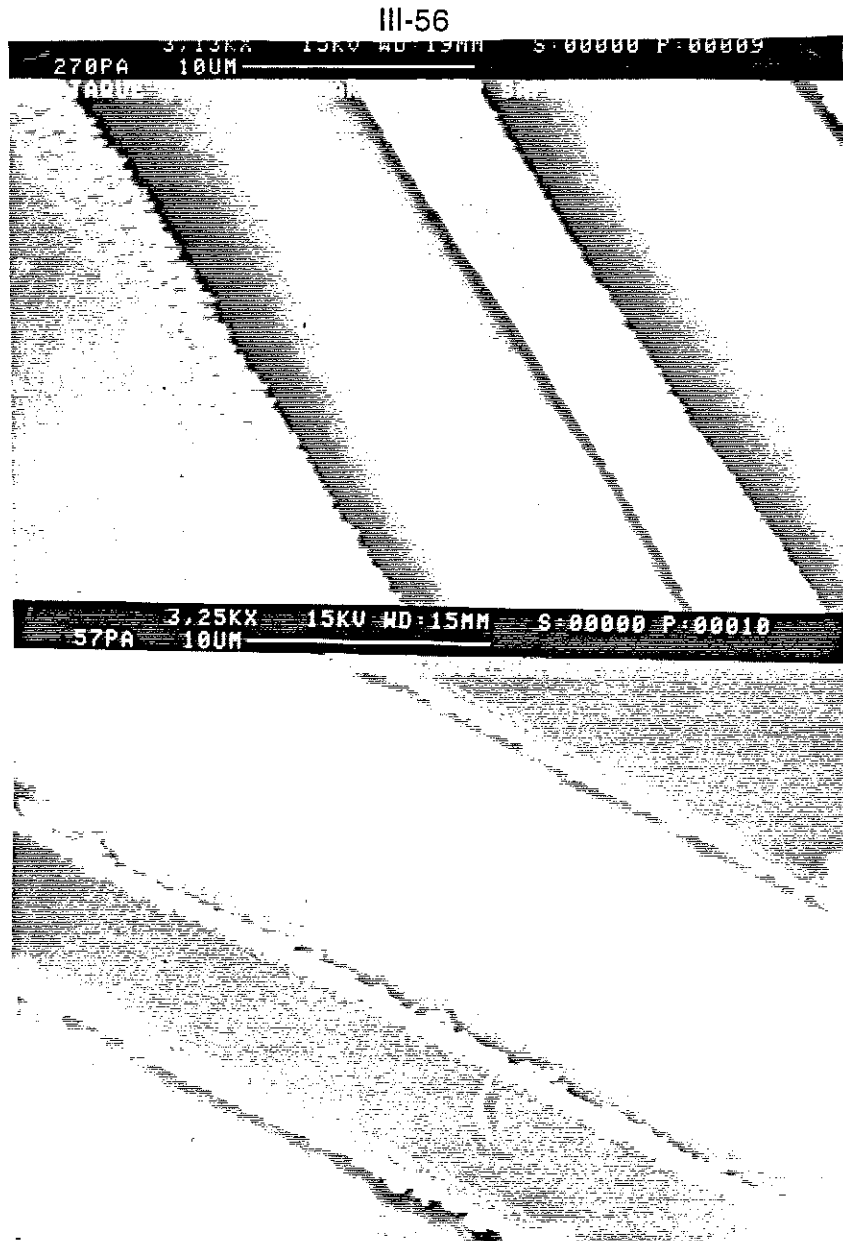


Fig. 53 (a) gravure ionique de l' Ag, (b) gravure chimique. Les conditions de lithographie de la résine sont identiques. Remarquez la différence du profil sur le trait d'argent.

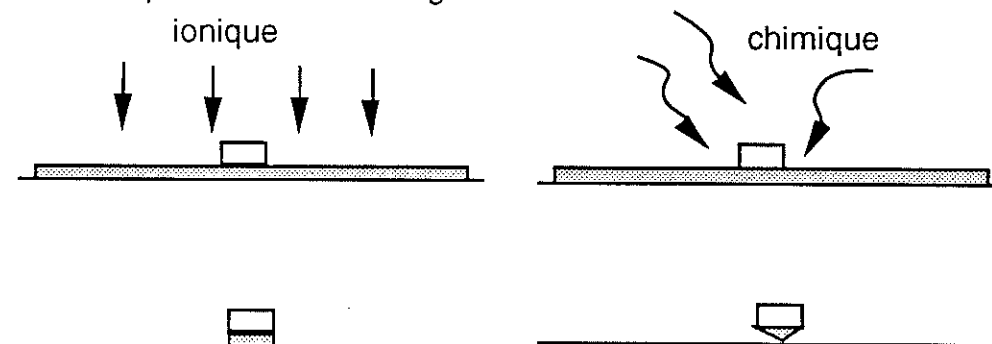


Fig. 54 Différence des profils obtenus sur une couche métallique par gravure chimique ou ionique. L'adhérence de la couche est supposée défectueuse.

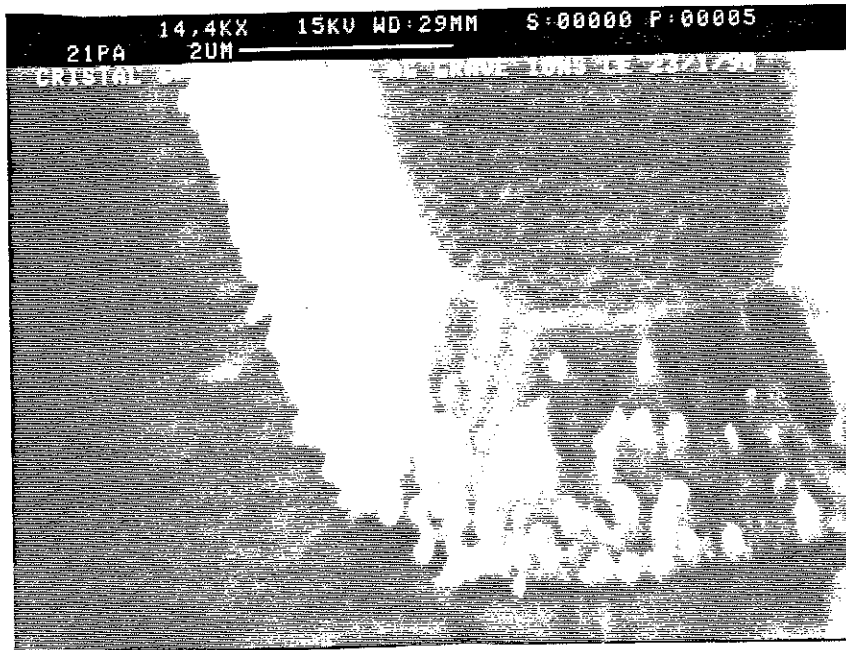


Fig. 55 Trait d'argent sur cristal après gravure ionique. On voit le transfert du profil de la résine sur l'argent :

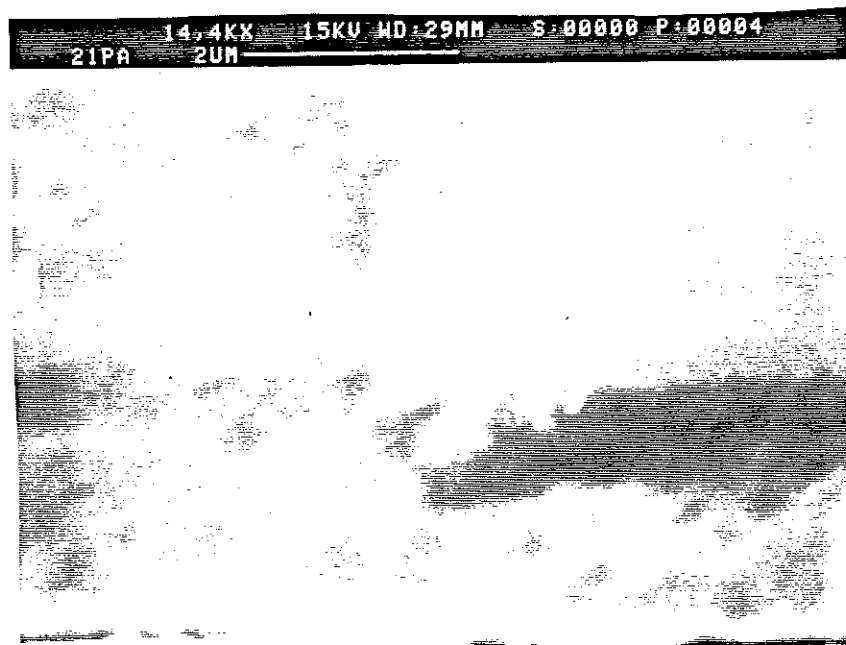


Fig.56 Détail de la surface du cristal après la gravure ionique de l'argent. Sur l'endroit plat, il y avait un plot d'argent qui s'est décollé après la gravure. La granulosité du dépôt d'argent est transférée à la surface du cristal. La partie cachée par la résine est restée plane.

Pour ces raisons, la gravure sèche est mieux adaptée à notre travail. Même si on effectue la gravure ionique pendant un temps plus long que nécessaire, les traits métalliques ne risquent pas de se décoller comme en gravure chimique. Le seul effet de la surgravure est d'attaquer davantage le cristal et le masque de résine.

### Redéposition

La gravure ionique est directive. Pour cela, quand on attaque la surface du cristal, on n'attaque pas ses marches.

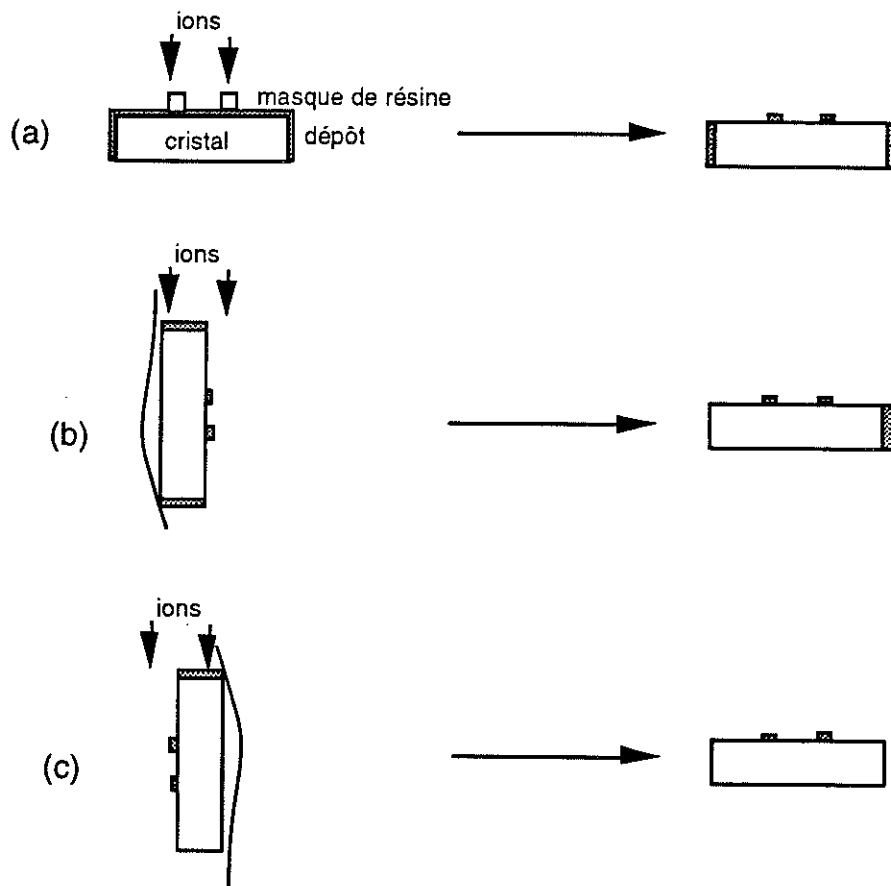


Fig. 57 Attaque ionique d'un cristal selon différents angles

Pour définir un motif sur la surface d'un cristal entièrement métallisé on peut suivre la procédure suivante :

- a) on grave d'abord le motif sur la surface par attaque ionique verticale
- b) en suite, on tourne le cristal de  $+ 90^\circ$  et on attaque la première marche
- c) on tourne le cristal  $- 90^\circ$  et on attaque la deuxième marche

Pourtant, le résultat n'est pas satisfaisant. En effet, une couche fine de matière redéposée se trouve sur les parties du cristal qui n'étaient pas directement exposées au faisceau ionique pendant la dernière attaque

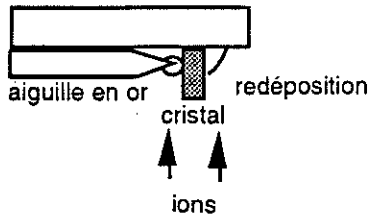
effectuée :



Ce point n'est pas trivial en première vue, car les problèmes de redéposition sur des structures tridimensionnelles sont compliqués. Nous avons clarifié cet aspect en effectuant les tests suivants :



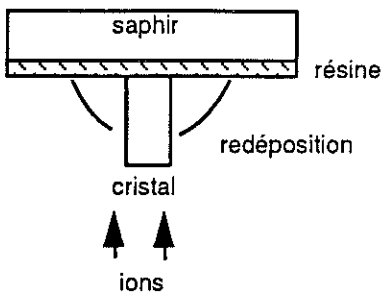
A)



Le cristal est collé verticalement sur une aiguille en or. On attaque la marche aux ions.

Résultat : la marche présentée aux ions est nettoyée, mais ses deux surfaces sont couvertes avec de l'argent et de l'or redéposé.

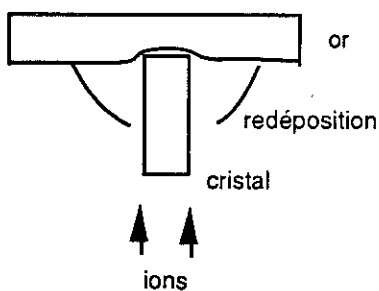
B)



Le cristal est collé verticalement sur une plaquette de saphir, en utilisant une couche intermédiaire de résine. On attaque la marche aux ions.

Résultat : la marche attaquée est nettoyée, mais les deux surfaces sont contaminées avec un redépôt de résine.

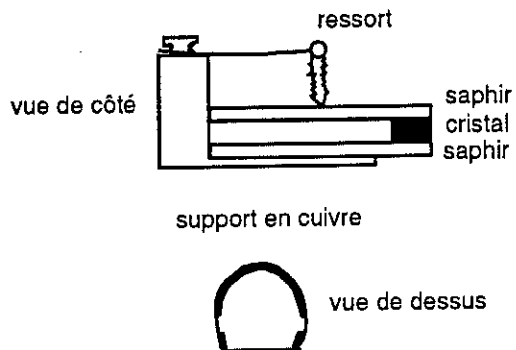
C)



Le cristal est incrusté debout sur un substrat en or. Sa marche est attaquée aux ions.

Résultat : la marche est nettoyée, mais la surface et les autres marches sont métallisées par redéposition de l'or.

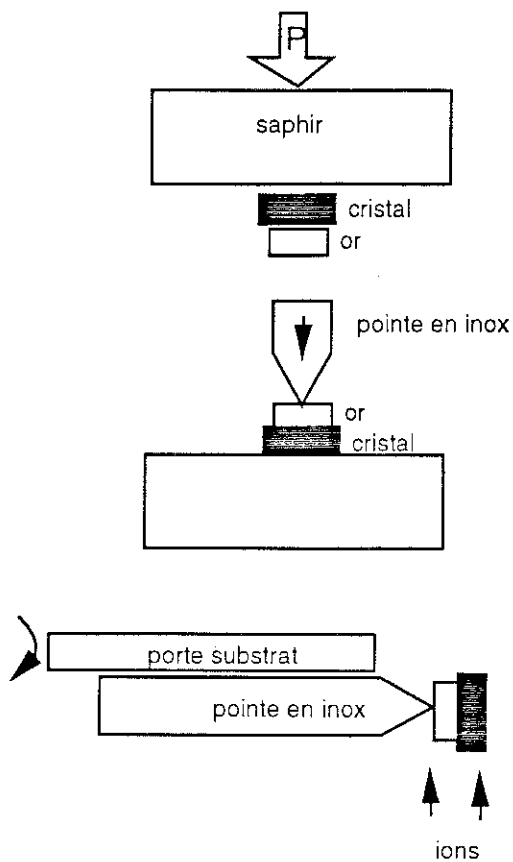
D)



Nous avons réalisé un petit montage pour tenir le cristal vertical dans le faisceau ionique sans risque de le casser. Il s'agit d'un petit support en cuivre, en forme de demi-cercle, sur lequel on loge un saphir. On positionne le cristal au bord du saphir, de manière que sa marche affleure. Ensuite, on plaque le cristal avec un deuxième saphir, sur lequel on appuie avec un ressort pivotant. On présente l'ensemble devant le faisceau ionique.

Résultat : la marche est nettoyée, mais une redéposition de couleur rougeâtre (cuivre) s'effectue sur la surface du cristal, bien qu'elle soit protégée par les deux saphirs.

E)



Nous avons taillé dans un substrat d'or des petits morceaux, de taille comparable à celle du cristal. Après avoir incrusté le cristal dans le petit morceau d'or, nous l'avons piqué avec une pointe très fine ( $5\ \mu\text{m}$ ) en inox. Nous avons suspendu la pointe dans le vide, devant le faisceau ionique. Aucun autre objet, source éventuelle de redéposition, ne se trouvait aux alentours. En tournant le porte-échantillon nous avons exposé successivement toutes les marches du cristal. En raccordant les dimensions du support en or à celles de l'échantillon, on espère d'éviter la redéposition.

Résultat : Très bonne gravure des 4 marches, mais sans éviter une légère attaque du motif sur la surface ni un léger redépôt d'or.

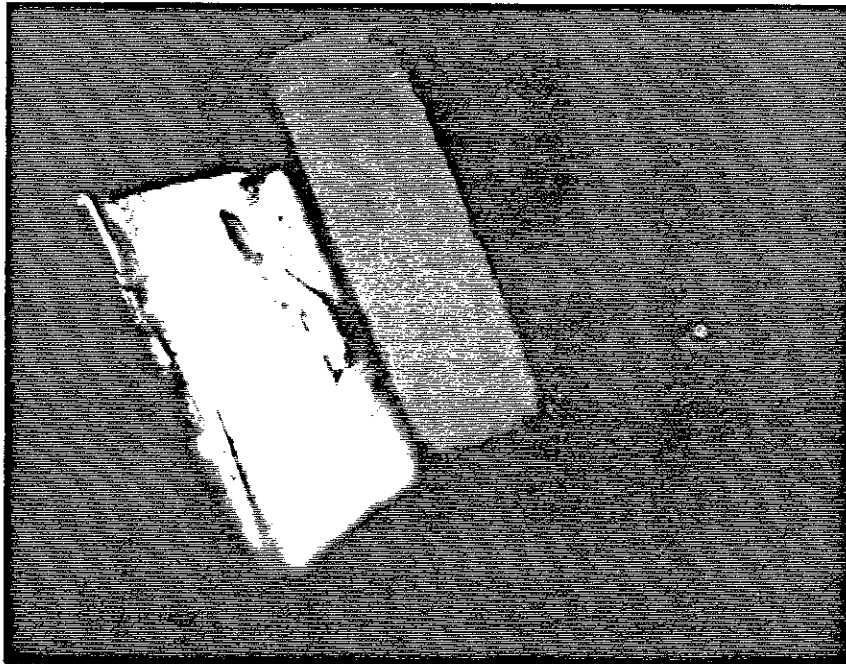
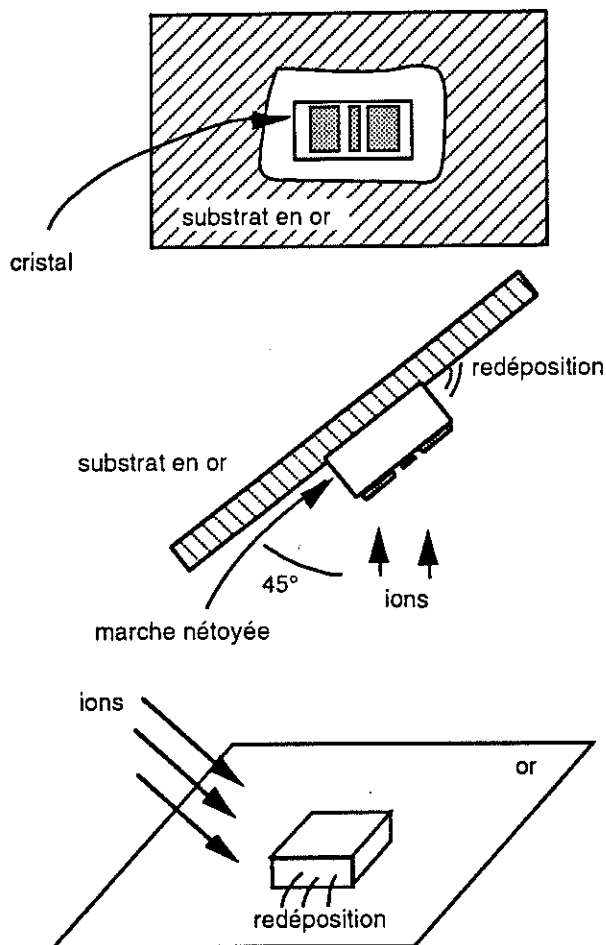


Fig. 58 Cristal tenu sur un petit morceau d'or, piqué face arrière par une pointe en inox (qui n'est pas visible). La taille du cristal est  $\sim 150\ \mu\text{m}$ . Les bandes noires en haut de la marche sont les plans de macle.

Conclusion :

Il est très difficile d'attaquer uniquement les marches, sans affecter la surface. Nous avons donc opté pour une procédure lithographique, où la surface serait protégée pendant l'attaque des marches.

La première application de cette procédure lithographique était la suivante :



Un masque de résine était réalisé sur la surface, en laissant libres les 4 marches du cristal (leur moitié haute).

Le cristal est présenté avec un angle de  $45^\circ$  dans le faisceau ionique. Nous avons attaqué successivement toutes les marches, l'une après l'autre. Après la gravure de chaque marche, nous enlevons le cristal incrusté dans l'or et nous observons l'état des marches au microscope optique. En suite nous le mettons sur un autre substrat pour continuer la procédure.

Résultat : La marche attaquée en dernier est très propre. Par contre, quand on attaque la marche suivante, l'or se redépose sur la marche déjà nettoyée. La surface ne reçoit point de redéposition.

Conclusion :

Il faut impérativement protéger la surface et les marches déjà nettoyées, avant de procéder à la gravure ionique des marches suivantes. En suivant ce principe nous avons défini une procédure pour le motif  $p_{ab}$  et le motif  $p_c$ , en essayant d'avoir le maximum de faces nettoyées au cours d'une seule

opération de lithographie. Les procédures détaillées sont données en annexe.

### viii. Connexions électriques

La difficulté majeure pour réaliser des connexions électriques est le très petit écartement entre les électrodes gravées. Pour la mesure de  $\rho_c$ , la distance entre les électrodes courant-tension est d' environ  $10 \mu\text{m}$ . Pour la mesure de  $\rho_{ab}$  la distance entre les électrodes de tension est plus grande, environ  $40 \mu\text{m}$ . Nous avons donc besoin d'un positionnement de fils très précis. Nous avons essayé deux méthodes :

**A)** Placage du cristal contre un motif identique en or, gravé sur un saphir. Le motif du saphir aboutit, loin du centre, sur des plots macroscopiques.

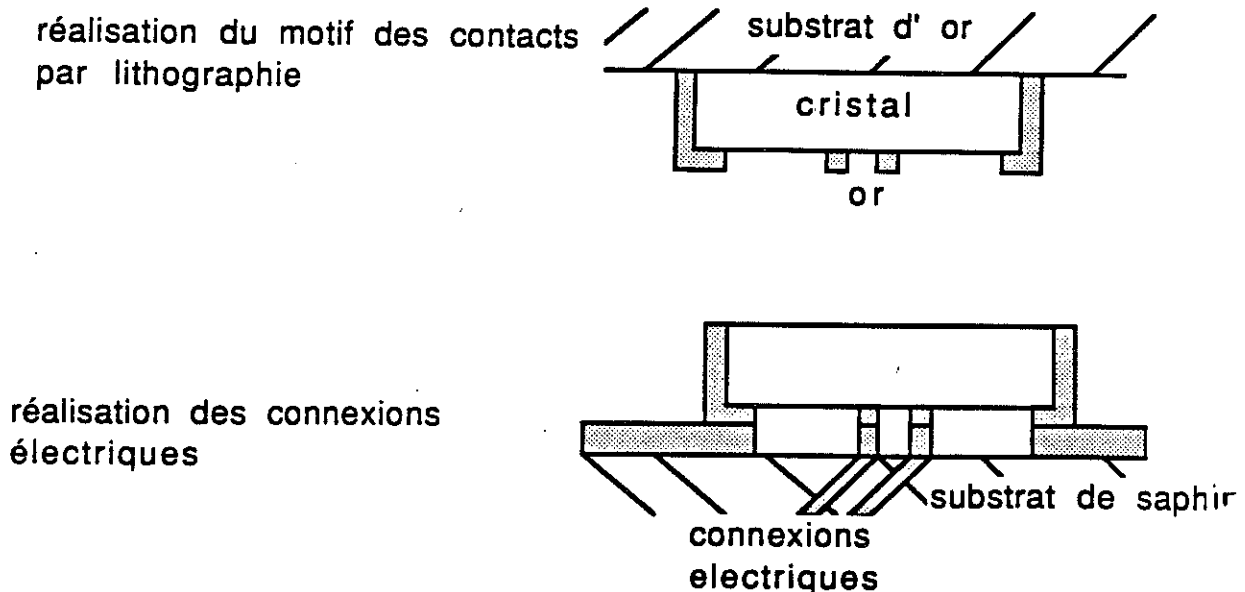


Fig.60

Pour aligner les deux motifs au centre, nous avons mis au point un système de micromanipulation avec vue double face, en profitant de la transparence du saphir.

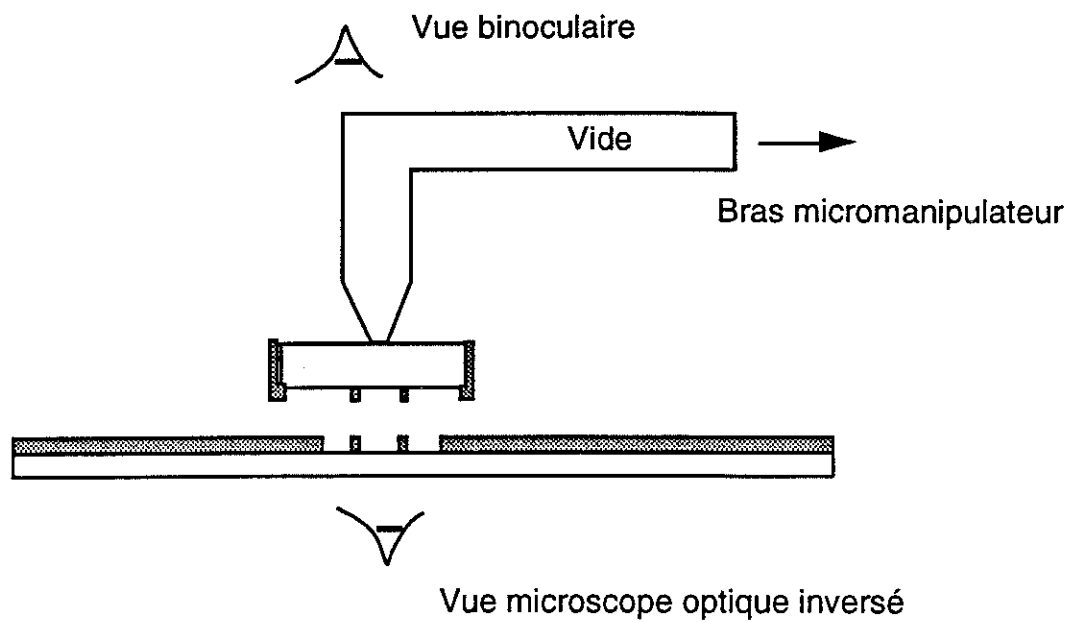


Fig. 61 Micromanipulation du cristal avec vue double face.

Le cristal est tenu par aspiration sous vide. A la position désirée il est décollé du capillaire par une légère surpression, car son poids ne suffit pas pour le faire tomber. Pour réussir l'alignement il faut un parallélisme parfait des deux surfaces. Ceci est très difficile à réaliser avec un montage mécanique, malgré la précision du mouvement fournie par le micromanipulateur. Une autre difficulté est que le cristal souvent glisse au moment où on le laisse tomber sur le saphir. Pour ces raisons, nous avons abandonné ce système et nous avons effectué l'alignement manuellement, sans utiliser le micromanipulateur.

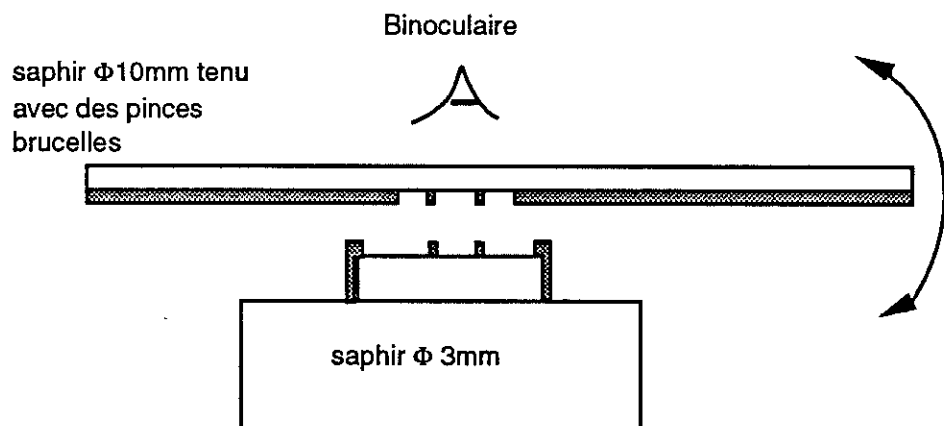


Fig. 62 Alignement manuel

La main donne la possibilité à des mouvements plus complexes que le micromanipulateur, notamment le mouvement de "tilt", qui est nécessaire dans ce cas. La vue que nous avons pendant l'alignement est très réduite : nous regardons à travers des fenêtres d'une largeur de 10-40  $\mu\text{m}$ . Nous procédons de la manière suivante : quand nous estimons que l'alignement est bon, nous touchons le cristal avec le saphir. Ce dernier reste collé sur le motif uniquement par adhésion entre les deux couches d'or, et on peut le retourner. En suite, nous appuyons légèrement le cristal sur le saphir, de manière que l'or diffuse dans l'or. Si on chauffe légèrement ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) pendant l'application de la pression, la soudure est meilleure. Un recuit ultérieur de l'ensemble saphir-cristal n'améliore pas les soudures, mais risque de les détériorer car le cristal bouge légèrement à cause des contraintes thermiques différentielles.

L'adhésion entre deux couches d'or propres est suffisante pour tenir un petit cristal. Par contre, si l'alignement est mauvais et le cristal touche sur une partie du saphir qui n'est pas dorée, il ne colle pas. Cette méthode donne des bons résultats uniquement si la couche d'or sur le saphir est assez épaisse ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ), de manière qu'elle puisse se déformer en suivant la forme du cristal. En général, nous arrivons couramment à connecter ainsi les deux électrodes du bord, mais il est beaucoup plus difficile d'obtenir les 4 contacts à la fois.

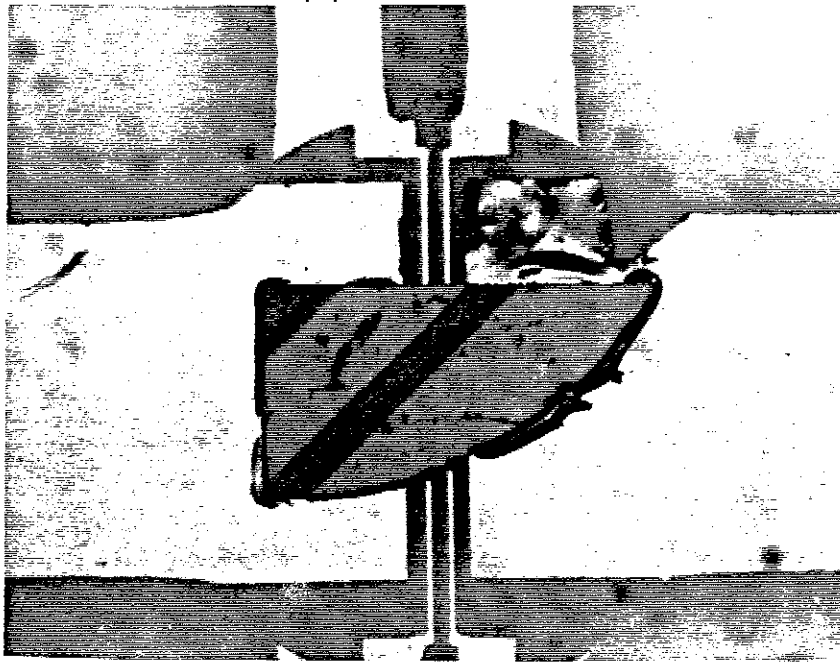


Fig. 63 Vue par dessus d'un cristal avec motif  $p_{ab}$  aligné et soudé sur un saphir. Le motif se trouve sur la face derrière du cristal. Sur la face de devant, on voit les macles en lignes diagonales

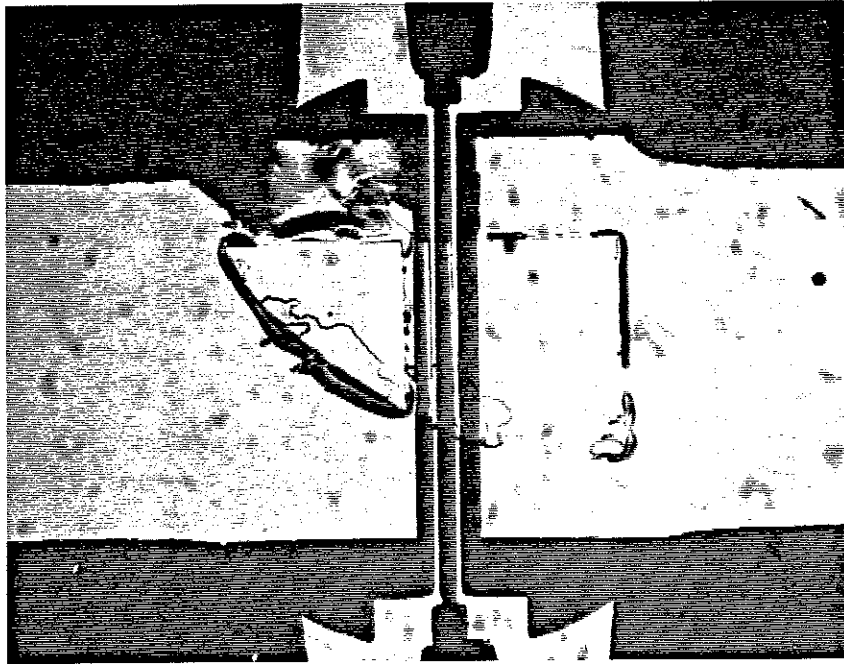


Fig.64 Vue de derrière du même cristal, à travers l'épaisseur de 1 mm de saphir. C'est exactement cette vue qu'on a pendant l'alignement manuel. Sur la photo on voit les électrodes de tension du cristal, qui touchent les électrodes de tension du saphir. La couche d'or du saphir est déformée suivant la forme du cristal pendant la pression. Les 4 connexions électriques de ce cristal sont bonnes.

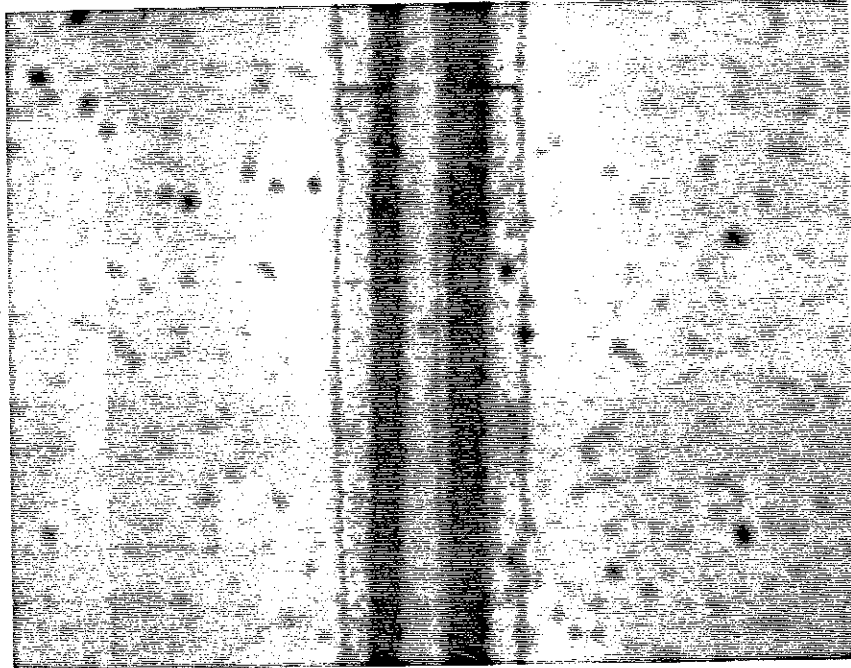


Fig. 65 Détail de deux motifs alignés manuellement. La ligne du milieu fait 10  $\mu\text{m}$ .



Cristal 7 phase B

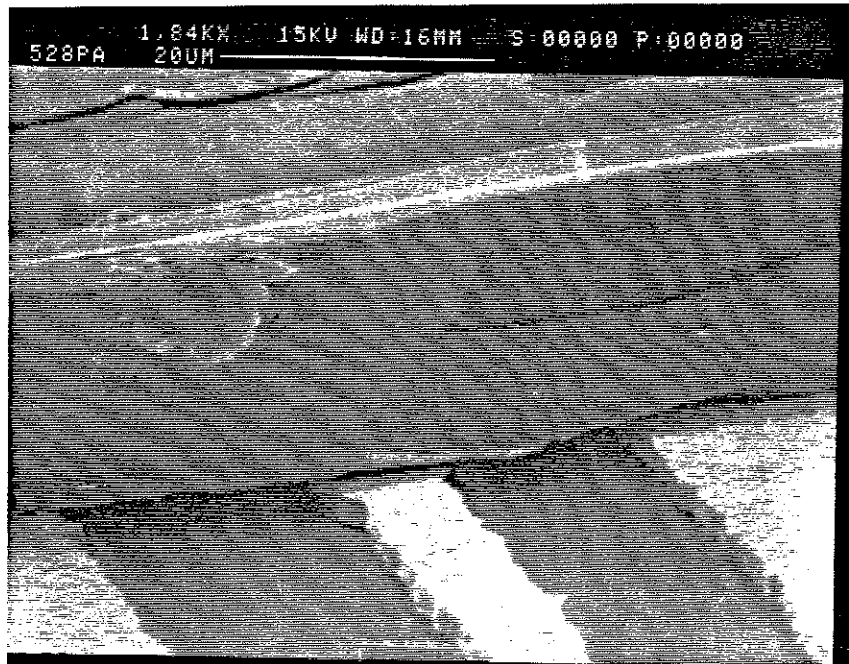


Fig. 66 Vue au MEB d'un cristal aligné. On voit les électrodes sur le saphir qui passent sous le cristal.

Les connexions électriques selon  $p_c$  sont plus difficiles, car il faut les réaliser en double face. On ne peut pas aligner un deuxième saphir par dessus parce qu'on risque de faire bouger le cristal. Le moindre mouvement casse les soudures alignées qui sont très fragiles. Nous avons besoin de rapporter quelque chose de très léger sur le cristal, de manière à le bouger le moins possible.

Dans ce but, nous utilisons la technique suivante : On suspend un fil d'or très fin ( $\varnothing \sim 12 \mu\text{m}$ ) au dessus du cristal, très près de l'électrode gravée. Le fil est tenu des deux côtés sur le saphir, par soudure "thermocompression".

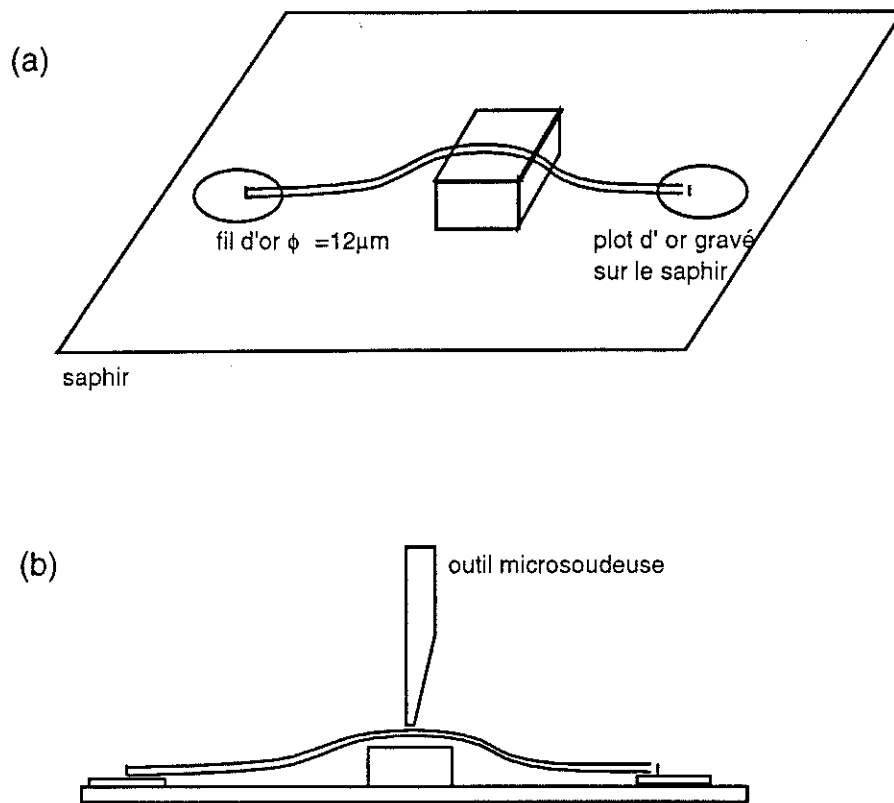


Fig. 68 (a) Prépositionnement manuel du fil (b) Application de pression avec le manipulateur de la machine thermocompression.

Après avoir bien prépositionné le fil, on l'appuie contre l'électrode avec l'outil de la machine thermocompression (réf. West-Bond 7400A). La force appliquée est de l'ordre de 10 g. Pendant la pression, on peut chauffer légèrement le cristal ( $100^\circ \text{C}$ ), ou garder le cristal froid et chauffer l'outil ( $400^\circ \text{C}$ ). Même sans chauffage, la soudure peut s'effectuer par simple pression, mais sa tenue mécanique est alors réduite.

Le fil n'étant pas guidé par l'outil, il est très important qu'il soit prépositionné exactement au dessus de l'électrode, touchant presque le cristal. Sinon, il bouge quand on descend l'outil et il n'est plus en face de l'électrode.

Pour faciliter le prépositionnement du fil, il est important que ce dernier soit le plus déformable possible. Pour le rendre plus plastique, nous le recuison systématiquement à  $700^\circ \text{C}$  sous air pour 1-2h, avant de l'utiliser. Pour corriger sa position au dessus du cristal, on le tire légèrement des deux côtés avec un crochet très fin. Le fil étant très mou, il garde la forme désirée. Si le fil n'est pas recuit, son positionnement devient très difficile.

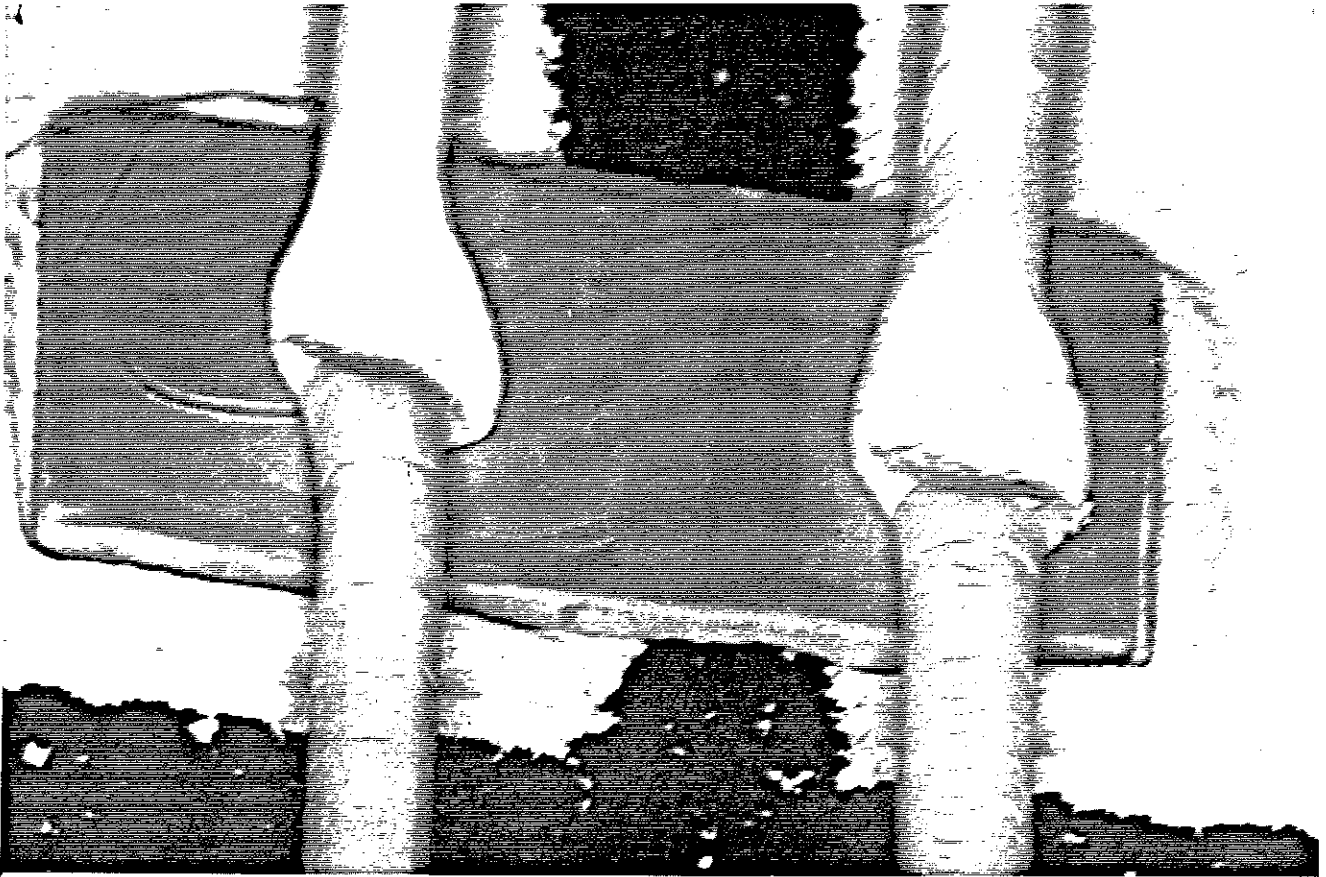


Fig. 69 Connexions double face sur un cristal avec motif gravé selon  $P_c$ .

Le point faible de cette technique est la tenue mécanique réduite des contacts faces derrière, obtenus par les motifs plaqués. Cette fragilité a deux origines :

- \* l'adhérence du dépôt sur le cristal
- \* l'adhérence entre les deux dépôts

Nous avons mis en évidence que la tenue entre les deux dépôts est meilleure que l'adhérence de la couche sur le saphir, en observant que la métallisation reste incrustée après décollage du cristal (voir photo 70).

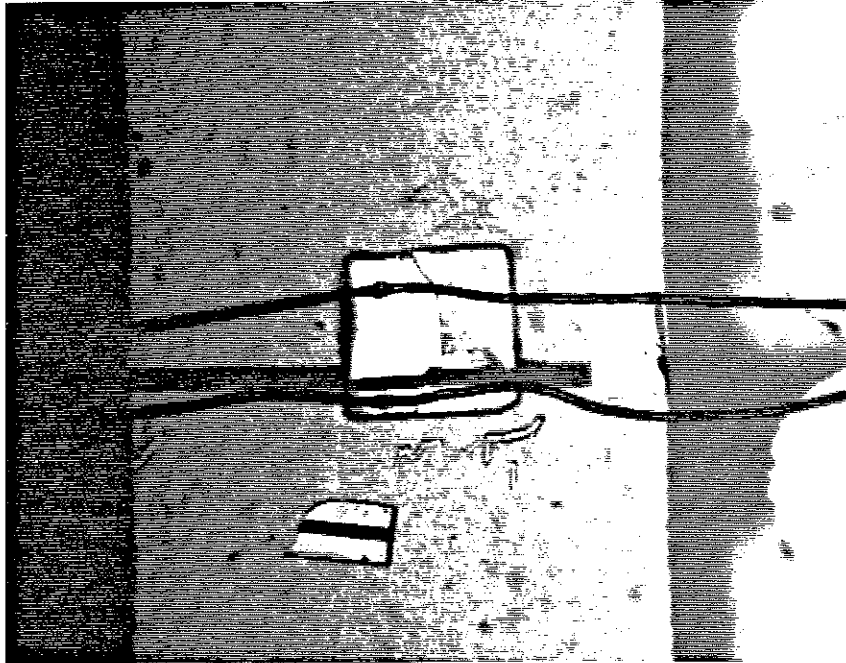


Fig. 70 Sur l'endroit où le cristal est décollé, on voit les traces de l'argent incrusté dans l'or. La différence est plus visible en couleur, en observation au microscope optique.

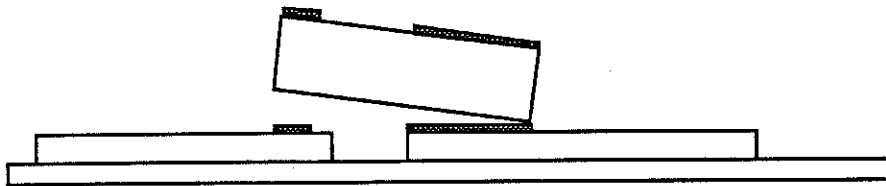
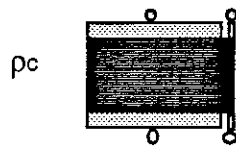


Fig. 71 Schéma du décollage de la couche.

Ce défaut a été corrigé après avoir amélioré l'adhérence des dépôts sur les cristaux. Nous sommes ainsi arrivés à effectuer des soudures de fil des deux côtés, sans qu'elles cassent pendant le retournement.

## B) Soudure des fils double face

### Principe



Deux fils d'or soudés sur chaque face du cristal.



Un fil d'or soudé sur chaque marche, et deux fils soudés sur la surface.

En suivant la procédure optimum décrite en § v, l'adhérence des dépôts est très bonne : on peut tirer sur le fil jusqu'à le casser, sans que la soudure lâche. Faire des connexions double face n'est donc plus problématique. Il suffit de décoller le fil de ses deux bords, retourner le cristal avec ses fils, resouder les fils sur le saphir, et amener deux autres fils pour la soudure supérieure. Pour les connexions selon  $\rho_{ab}$ , il suffit de tenir le cristal debout, et souder le fil sur sa marche ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ). En suite, il faut le retourner pour souder la deuxième marche. La soudure en surface, qui est la plus facile, sera faite en dernier.

### **4. Conclusion**

Nous avons développé une méthode qui donne des résultats reproductibles pour réaliser 4 contacts (ou plus que 4) sur les différentes faces de ces monocristaux minuscules. La géométrie bien contrôlée des électrodes, la bonne résistance de contact, et la bonne tenue mécanique des connexions sont les avantages obtenus. Notre méthode a beaucoup de souplesse pour s'adapter à des différents monocristaux ou différents motifs. La dimension minimum d'un cristal sur lequel on peut réaliser 4 contacts est de environ  $50 \mu\text{m}$ .

W. G. L. 2000

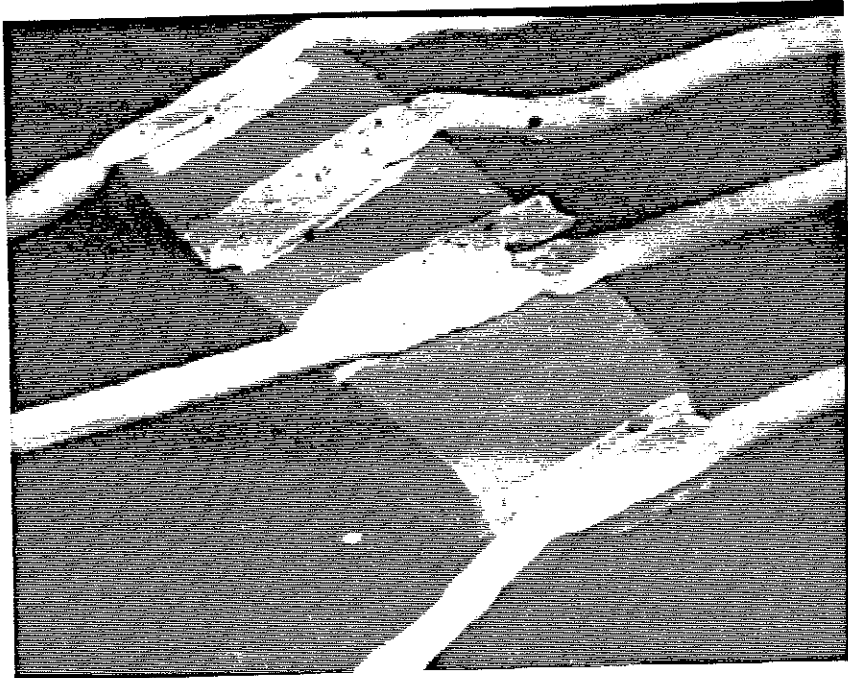


Fig.72 Soudures de 4 fils selon pab

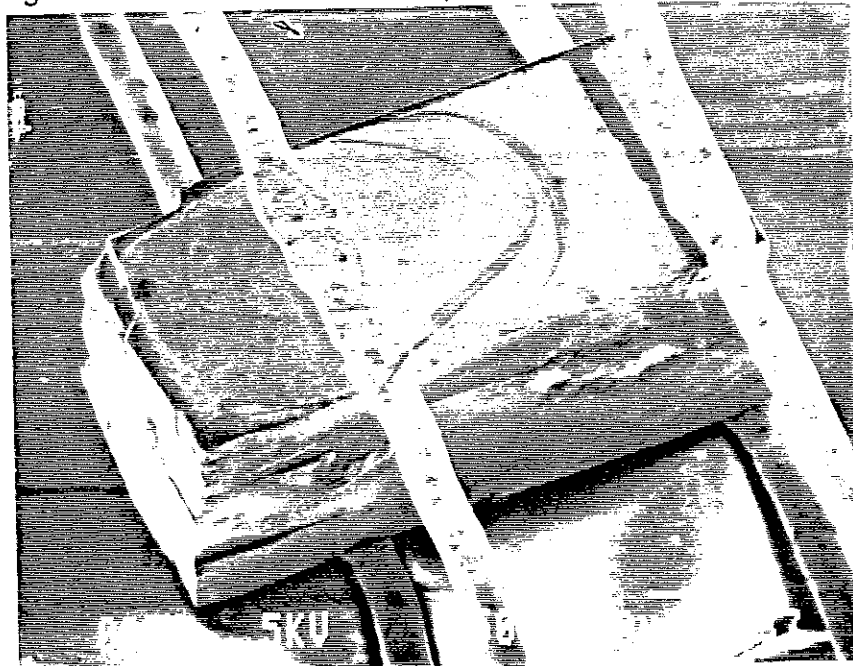
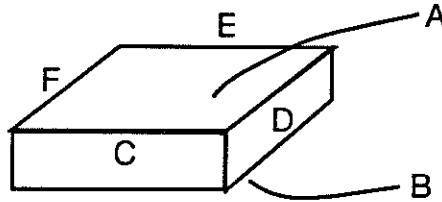


Fig.73 Soudures de 4 fils selon pc

## ANNEXE 1

A. PROCESS  $\rho_{ab}$ 

Cristal YBaCuO. Les deux surfaces sont nommées A et B, et les faces verticales sont C,D,E et F.

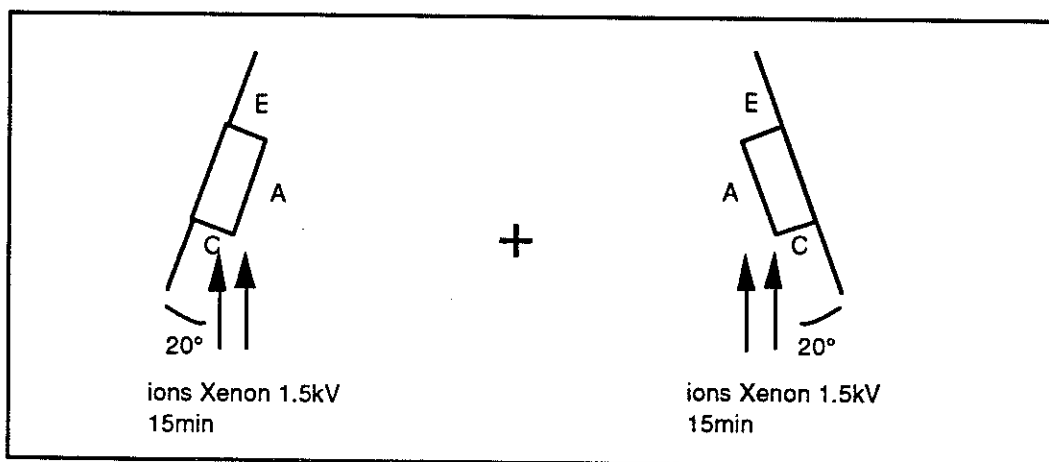
Pendant un cycle, le cristal est incrusté sur une plaquette d'or. Un changement de cycle signifie que le cristal est enlevé, retourné et incrusté dans une autre plaquette.

Cycle 1

**A** - Dépôt d'or à température ambiante sur la face B, pour assurer le contact thermique du cristal sur l'or.

**B** - Nettoyage

Appuyer le cristal dans plaquette d'or. Décaper successivement aux ions la surface et les deux marches opposées.

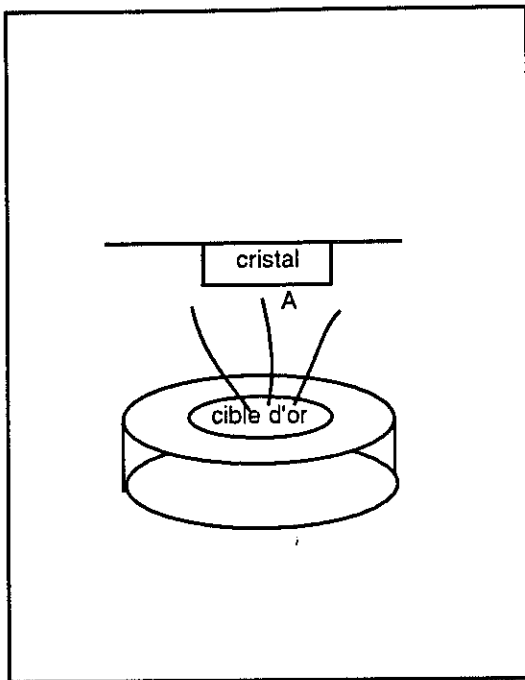


Résultat :

Face A et E propres, face C nettoyée et couverte d'or redéposé. Les faces C et E serviront pour l'injection du courant.

Face D et F non nettoyées, couvertes de redéposition

### C - Dépôt



Dépôt d'or .

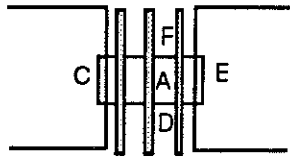
Procédure expérimentale :

- stabiliser la pression de la chambre à  $10^{-2}$  mbar  $O_2$
- monter rapidement le cristal à  $400^\circ\text{C}$  (temps de montée : 2 min)
- effectuer le dépôt d'or pendant 4 min (épaisseur  $\sim 3600 \text{ \AA}$ ), en maintenant le cristal à  $400^\circ\text{C}$  (vitesse de dépôt  $\sim 16 \text{ \AA}/\text{sec}$ )
- abaisser rapidement la température du cristal (temps de descente à  $T_{\text{ambiante}}$  :  $\sim 2$  min)

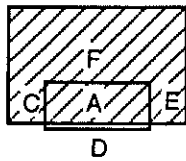
Il faut chauffer le cristal uniquement après avoir établi la pression d'oxygène dans l'enceinte, sinon on risque de détruire sa stoechiométrie en surface.



## D - Lithographie (par projection)

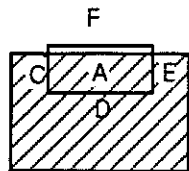


insoler le motif  $p_{ab}$  en surface.  
Objectif 16x,  $t = \sim 50''$



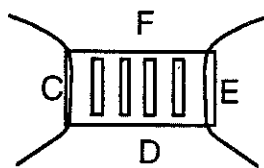
Insoler le bord et la marche D.  
Insolation :

50'' masque focalisé en surface  
50'' masque focalisé sur le substrat  
d'or



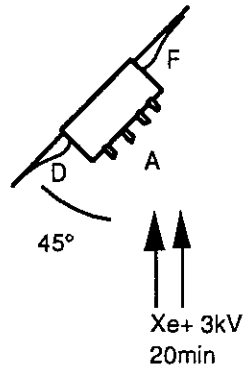
Idem pour marche F.

- \* immersion dans développeur pur environ 30''
- \* observer le résultat au microscope optique
- \* si le résultat est satisfaisant, recuire sur le "hot plate" 120°C 2 min.

Résultat :

Un masque de résine est réalisé sur la surface et les deux marches C et E. La partie supérieure des marches D et F est nétoyée.

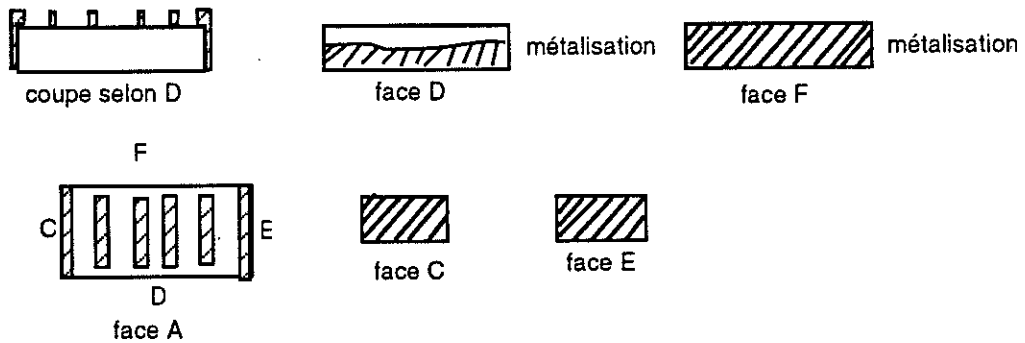
E - Gravure ionique



Présenter le cristal avec un angle de 45 ° relativement au faisceau ionique, de manière à graver la surface et la marche D.

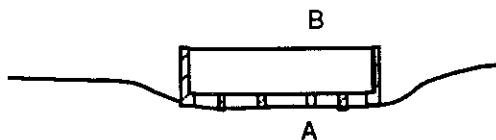
F - Nettoyer à l'acétone, récupérer le cristal.

Résultat après le 1er cycle :

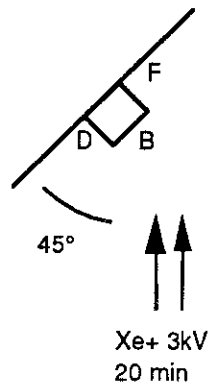


Cycle 2

A - Appuyer le cristal dans or avec son côté gravé (face A) contre l'or.

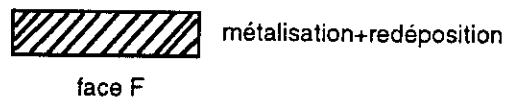
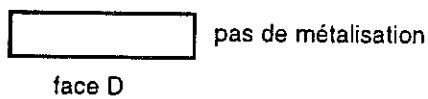


**B - Gravure ionique sans masque de résine.**

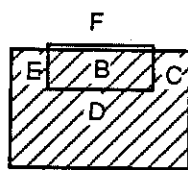


Présenter le cristal à 45° devant le faisceau ionique, de manière à graver la surface B et la marche D.

Résultat :



**C - Lithographie**



Insoler la résine sur la marche F uniquement.

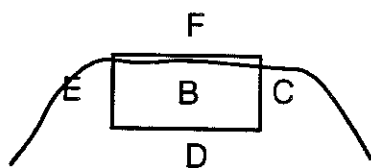
Insolation :

50" masque focalisé sur la surface

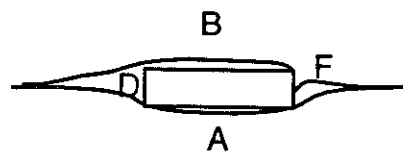
60" masque focalisé à mi-hauteur

60" masque focalisé en bas

Résultat :

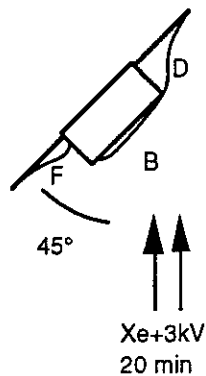


Vue du masque de résine par dessus



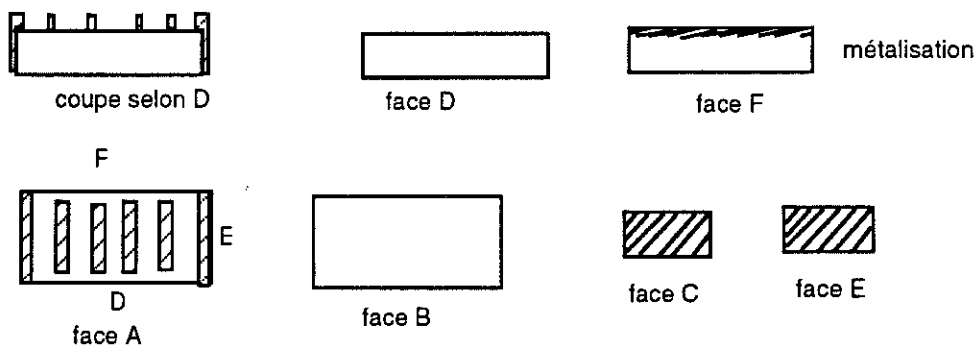
Vue du masque de résine de côté.

## D - Gravure ionique



Présenter le cristal à 45° aux ions, de manière à attaquer la marche F.

## E - Nettoyer à l'acétone, récupérer le cristal

Résultat après le 2ème cycle :Remarques sur process p<sub>ab</sub> :

Après chaque étape, il faut inspecter le cristal au microscope, car les résultats ne sont jamais identiques, selon les différentes formes de cristaux. Si après la dernière étape du cycle 2 il reste un peu de métallisation sur la marche F ou D, on risque de court-circuiter les marches C et E qui serviront pour l'injection du courant. Dans ce cas, il faut gratter légèrement avec un scalpel "ultrasons" pour enlever le court-circuit, ou refaire une étape de gravure.

Au total, ce processus nécessite deux lithoprojections et d'incruster deux fois le cristal dans l'or. On peut codifier le processus de la manière suivante :

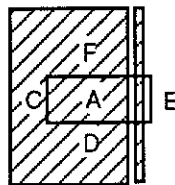
Process p<sub>ab</sub> : Nettoyer surface et deux marches, dépôt partout, litho en surface et une marche, retourner, graver une marche, litho deuxième marche

**B. PROCESS  $\rho_c$**

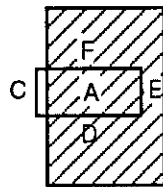
Cycle 1

A, B, C idem que  $\rho_{ab}$  cycle 1

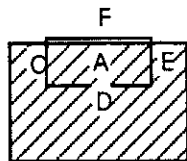
D - Lithographie



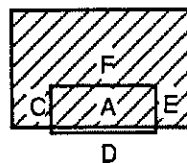
insoler la surface avec le motif  $\rho_c$ .  
Objectif 16x,  $t = \sim 50''$



Insoler le bord C. Insolation :  
50'' masque focalisé sur la surface

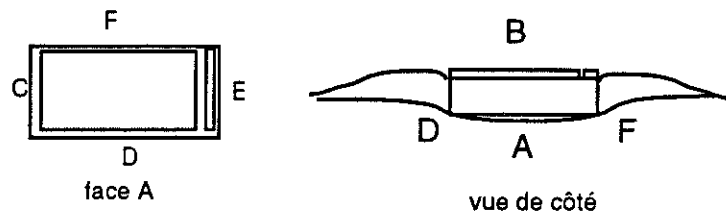


Insoler le bord F. Insolation :  
50'' masque focalisé sur la surface

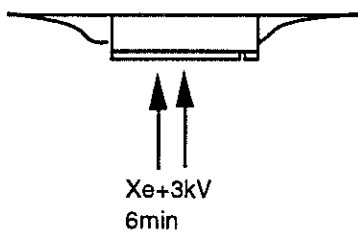


Insoler le bord D. Insolation :  
50'' masque focalisé sur la surface.

Résultat :



E - Gravure ionique



Présenter le cristal verticalement aux ions, de manière à attaquer la surface.

Conditions :

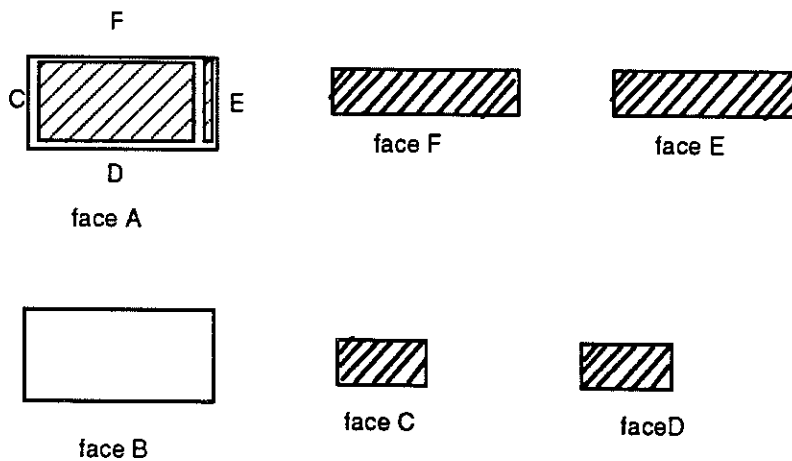
$P=10^{-2}$  mbar Xe (300 div.  $\mu$ vanne)

$V=3$  kV, c.i.=0.54mA ( $I=300$  div.)

Vitesse d'attaque de l'or  $\sim 12\text{\AA}/\text{sec}$

F - Nettoyer à l'acétone, récupérer le cristal

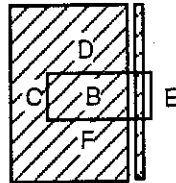
Résultat après le 1er cycle:



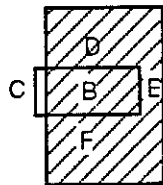
Cycle 2

Retourner le cristal. B, C, idem que p<sub>ab</sub> cycle 1

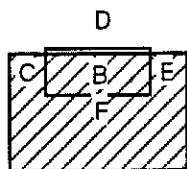
D - Lithographie



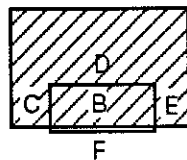
insoler la surface avec le motif p<sub>c</sub>.  
Objectif 16x, t = ~ 50"



Insoler la marche C. Insolation :  
50" masque focalisé sur la surface  
60" masque focalisé à mi-hauteur  
60" masque focalisé en bas



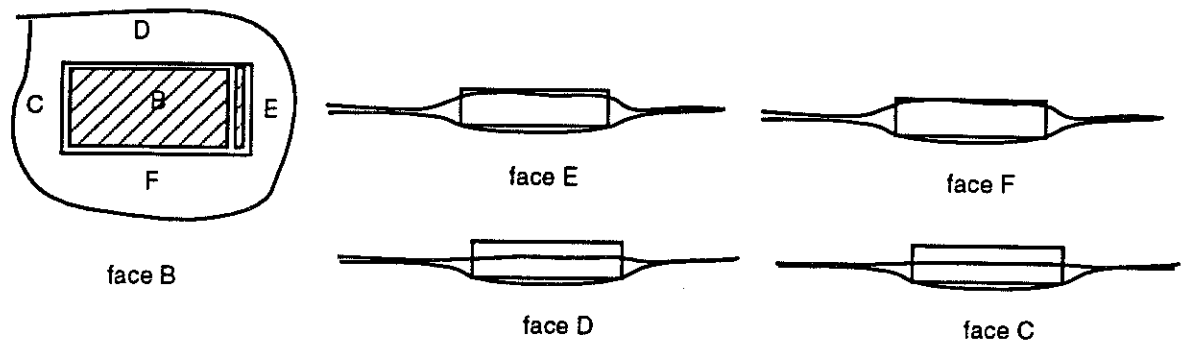
Insoler la marche D. Insolation :  
50" masque focalisé sur la surface  
60" masque focalisé à mi-hauteur  
60" masque focalisé en bas



Insoler le bord côté F en surface.  
Insolation : 50"

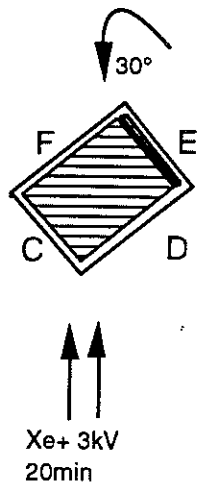


Résultat :



Différentes vues du masque de résine

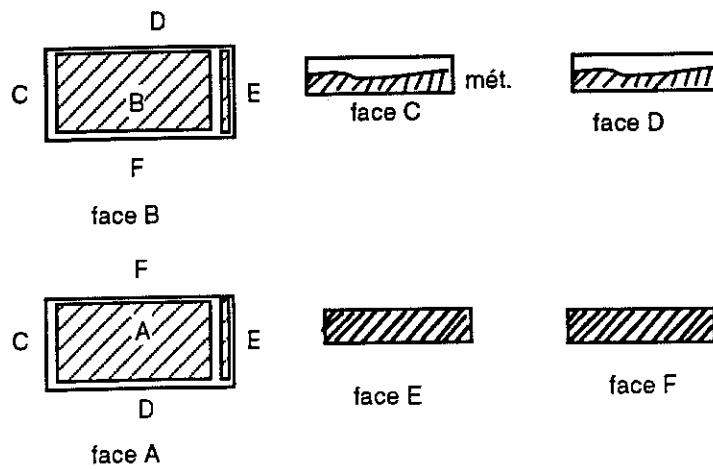
E - Gravure ionique



Présenter le cristal à 30° face aux ions, de manière à graver simultanément les faces B, C, et D.

F - Nettoyer résine à l'acétone

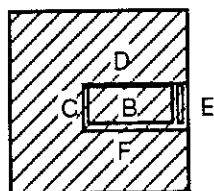
Résultat après nettoyage de l'acétone:



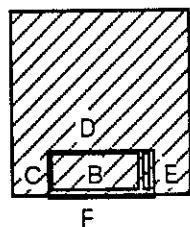
Différentes vues de la métalisation sur le cristal.

**G - Lithographie**

Reétaler résine

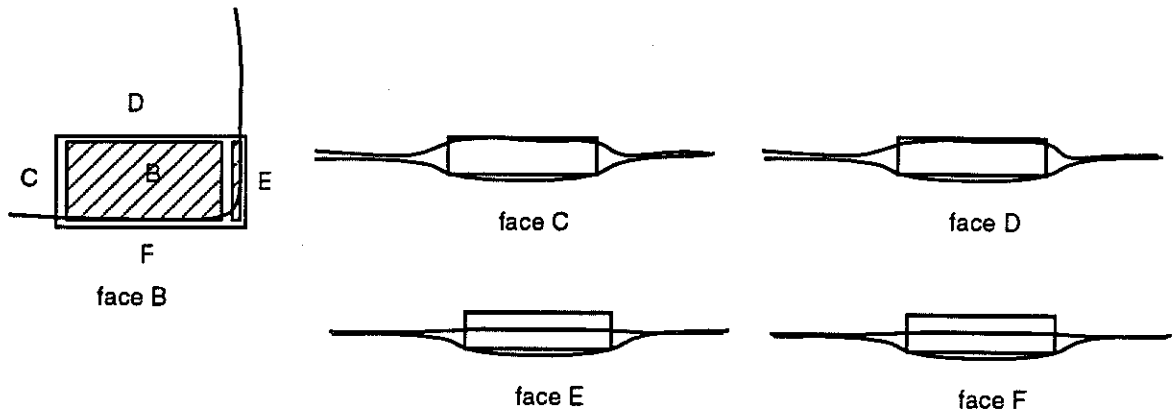


Insoler la marche E. Insolation :  
 50" masque focalisé sur la surface  
 60" masque focalisé à mi-hauteur  
 60" masque focalisé en bas



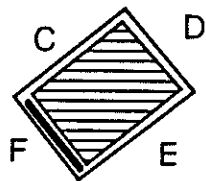
Insoler la marche F. Insolation :  
 50" masque focalisé sur la surface  
 60" masque focalisé à mi-hauteur  
 60" masque focalisé en bas

Résultat :



Différentes vues du masque de résine

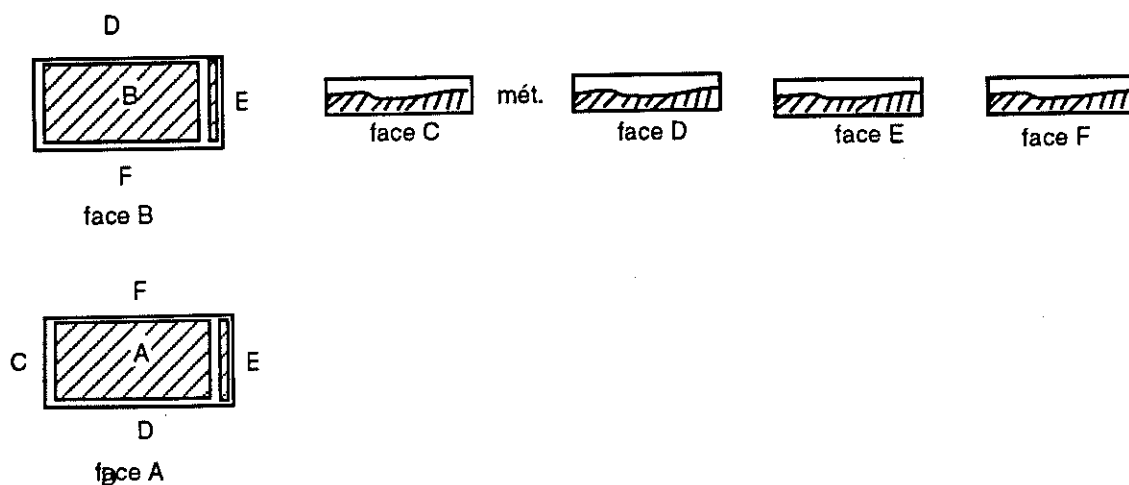
H - Gravure ionique



Présenter le cristal à 30° face aux ions, de manière à attaquer les marches F et E.

I - Nettoyer acétone, récupérer cristal

Résultat après le 2eme cycle :



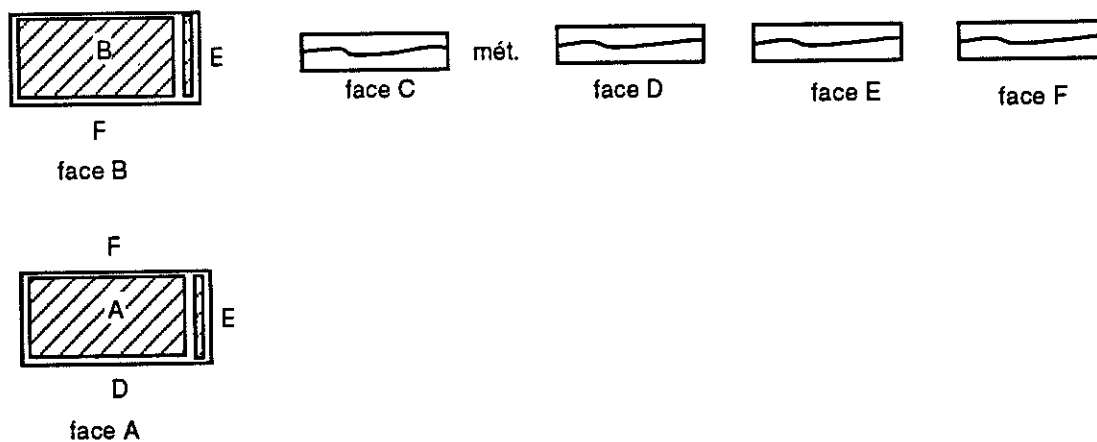
Différentes vues de la métallisation du cristal.

**Cycle 3**

Retourner le cristal.

- A** - Répéter G, H du cycle 2  $\rho_c$  pour les marches E et F
- B** - Répéter G et H du cycle 2  $\rho_c$  pour les marches C et D
- C** - Nettoyer à l' acétone, récupérer le cristal.

Résultat après le 3eme cycle :



Différentes vues de la métallisation du cristal.

Remarques sur le process  $\rho_c$  :

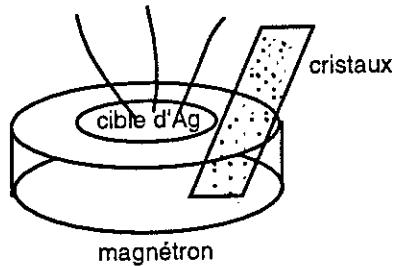
Il peut arriver que le cristal casse après la métallisation. Dans ce cas, le côté cassé n'est pas métallisé et on supprime l'étape de gravure de la marche correspondante.

Au total, ce processus nécessite cinq lithoprojections et l'incrustation trois fois du cristal dans l'or. On peut codifier la procédure de la manière suivante :

Process  $\rho_c$  : Nettoyer surface, dépôt partout, litho surface, retourner, nettoyer surface, dépôt partout, litho surface et deux marches, litho deux marches, retourner, litho deux marches.

Process  $\rho_{ab}$  et  $\rho_c$  sur le même cristal

- métalliser le cristal double face
- cliver le cristal en deux morceaux en utilisant un scalpel. Pour ceci, on pose le cristal sur une plaquette de verre et on le couvre avec un film plastique de manière qu'il ne "saute" pas pendant la cassure.
- procéder aux cycles  $\rho_{ab}$  et  $\rho_c$  sur les deux morceaux.

Process alternatif

Pas de nettoyage ionique du cristal. Dépôt double face d' argent à température ambiante, en posant le cristal sur une plaquette de verre à proximité du plasma. De cette manière, nous pouvons métalliser plusieurs cristaux à la fois. Ensuite, recuit rapide des cristaux argentés à 300°C sous flux de O<sub>2</sub> ( 1 atm ). Cycle thermique : montée ~ 2 min, rester à 300° C pendant ~1 min, descente ~ 2 min.

Après le recuit le dépôt d'argent perd son aspect brillant et devient granuleux, mais son adhérence est améliorée.

Avec ce process, le cycle  $p_{ab}$  reste inchangé, et on peut supprimer le cycle 3 du process  $p_c$ . Au total le process  $p_c$  alternatif nécessite quatre lithoprojections et deux fois appuyer le cristal dans l'or. Dans ce cas on codifie la procédure de la manière suivante :

Process  $p_c$  alternatif : Dépôt double face partout, litho surface + deux marches, litho deux marches, retourner, litho surface + deux marches, litho deux marches

Ce procédé est plus simple, mais l'adhérence de l'argent déposé à froid et recuit ex situ n'est pas suffisante.

Autres alternatives pour  $p_{ab}$  et  $p_c$ 

- \* effectuer les gravures ioniques seulement en surface et nettoyer les marches par gravure chimique. Ceci est un peu dangereux pour le motif en surface, mais fait gagner du temps.

- \* métalliser le cristal double face, attaquer les quatre marches aux ions avec petit morceau en or piqué par l'aiguille en inox, effectuer la gravure ionique seulement en surface en protégeant les marches.
- \* métalliser le cristal double face et ensuite le casser de manière à récupérer un morceau avec 4 marches propres.

## ANNEXE 2

## ELABORATION DES MASQUES MECANQUES

## A. Masques en cuivre

Le masque est réalisé sur un feuillard de cuivre d'épaisseur  $20\ \mu\text{m}$ , découpé en des petits morceaux de taille  $3\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$ . Nous avons réalisé ce masque par photolithographie et gravure chimique.

Photolithographie

Masque utilisée : Feuille en inox percée avec un trou de  $\phi\ 1\ \text{mm}$ .

Lithoprojection : objectif  $40\ \text{x}$ , réduction  $25$ . Trou sur la résine :  $40\ \mu\text{m}$ .

Un deuxième trou est insolé à une distance de  $100\ \mu\text{m}$  du premier en déplaçant la platine du microscope.



Fig. 1 Masque utilisé, échelle 1

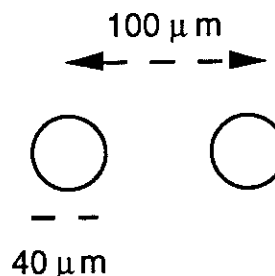


Fig. 2 Dimensions du masque sur le cuivre.

Gravure chimique

Solution d'attaque : acide sulfochromique. La face arrière du feuillard est protégée avec une couche de résine, pour éviter la surgravure quand le trou débouchera.

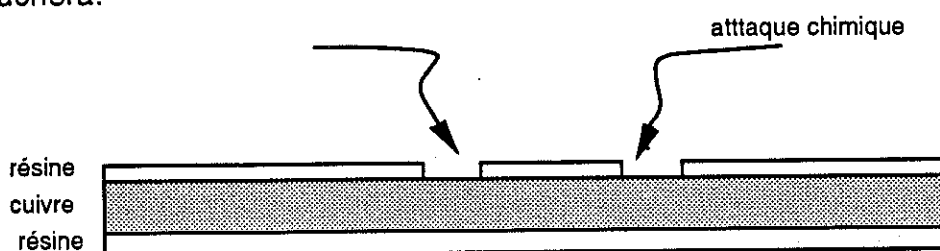


Fig. 3 Schéma de l'attaque du cuivre.



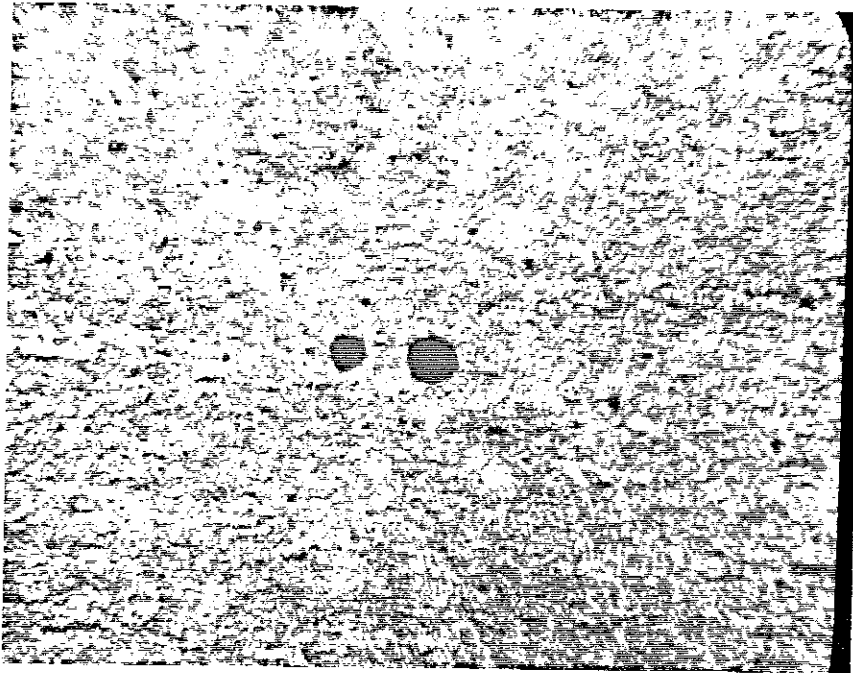


Fig.4 Masque en cuivre non utilisé

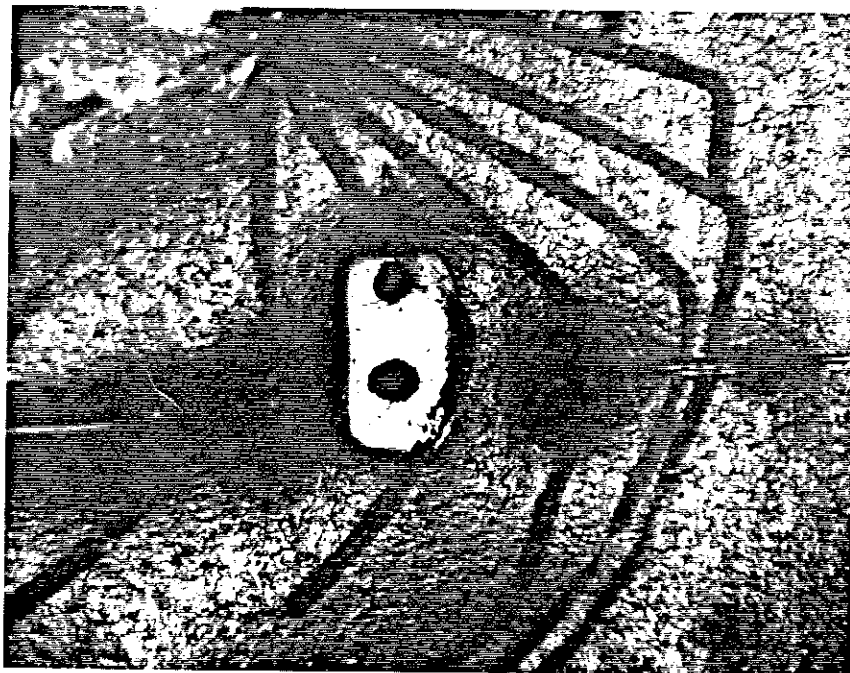


Fig.5 Masque en cuivre utilisé. On voit la trace du cristal qui était appuyé contre le masque, positionné devant les trous. Le tout était collé sur un morceau de scotch (pour ne pas perdre le cristal) et présenté devant le magnétron

## B. Masques en or

Pour tester les dépôts à haute température sous atmosphère d'oxygène, nous avons réalisé des masques mécaniques en or car le cuivre est oxydable. Nous avons utilisé des feuillards d'or d'épaisseur  $100\ \mu\text{m}$ , que nous avons amincis par laminage à  $20\ \mu\text{m}$ .

Nous avons essayé la même technique des masques en cuivre (gravure chimique) en utilisant comme sauce d'attaque l'eau régale (75 % HCL, 25 %  $\text{HNO}_3$ ). Les résultats ne sont pas satisfaisants, la gravure chimique d'or en grande épaisseur n'étant pas régulière.

La gravure chimique ne donnant pas des résultats satisfaisants, nous avons essayé de percer des trous de  $\phi\ 20\ \mu\text{m}$  par électroérosion. L'électroérosion fonctionne par une décharge électrique entre l'outil et le matériau à usiner, dans un bain électrolytique. L'étincelage usine le matériau en reproduisant la forme de l'outil. Les outils sont en général en cuivre ou graphite, qui résiste à l'électroérosion. Notre outil était un fil de cuivre fin,  $\phi\ 34\ \mu\text{m}$ , dont une petite longueur était collée sur un "doigt" en laiton, adapté aux dimensions de la machine.

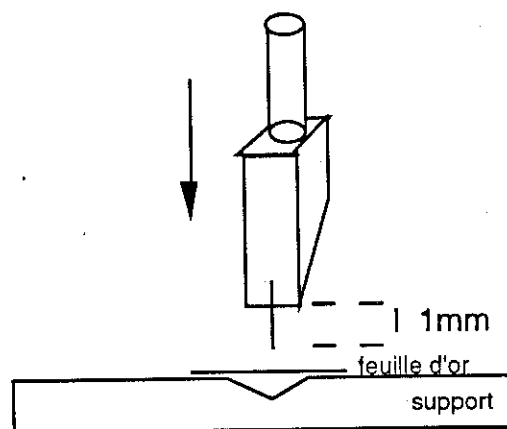


Fig. 6 Usinage par électroérosion.

On descend l'outil très doucement sur la feuille d'or, avec la puissance de la machine au minimum. Quand le trou est percé (descente de l'outil correspondant à l'épaisseur de l'or), on remonte l'outil, on déplace le support de  $80\ \mu\text{m}$  et on reperce. Ainsi, on peut percer des paires de trous régulièrement espacées de  $1\ \text{mm}$ , sur une distance assez grande ( $\sim 2\ \text{cm}$ ). La

dimension finale du trou est  $60\ \mu\text{m}$ . L'usinage a une très bonne finition, avec absence de bavures. Nous avons remarqué que le durcissement de l'or après laminage est favorable. L'usinage n'est pas bon sur l'or recuit.

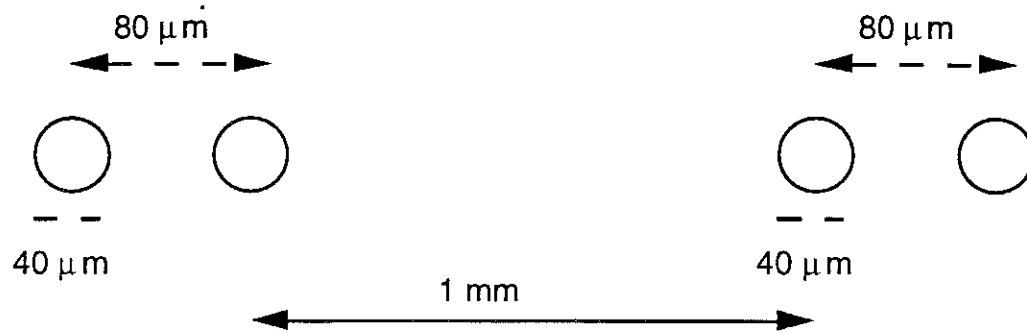


Fig.7 Dimensions du motif réalisé sur l' or.



Fig. 8 Trou  $\phi\ 60\ \mu\text{m}$  percé par électroérosion sur une feuille d'or d' épaisseur  $15\ \mu\text{m}$ . Celui-ci est le plus petit usinage par électroérosion effectué sur la machine.

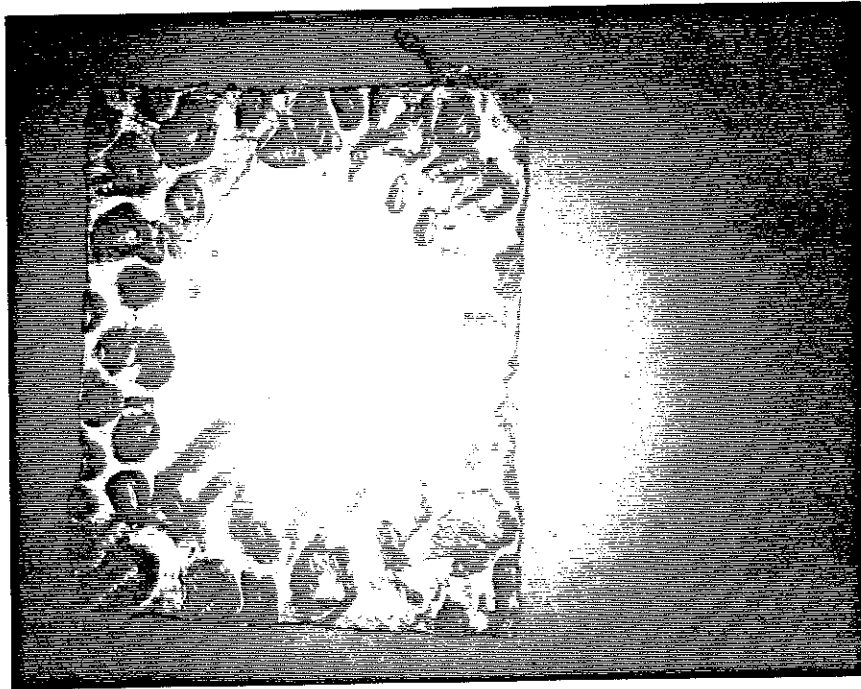


Fig. 9 Masque en or utilisé.

La procédure suivie est : On incruste le cristal dans un substrat d'or, on positionne le masque avec ses deux trous par dessus et on le fixe en appuyant fortement sur les bords. Sur la photo on voit les traces du plaquage aux bords. La tenue mécanique obtenue ainsi est très bonne.

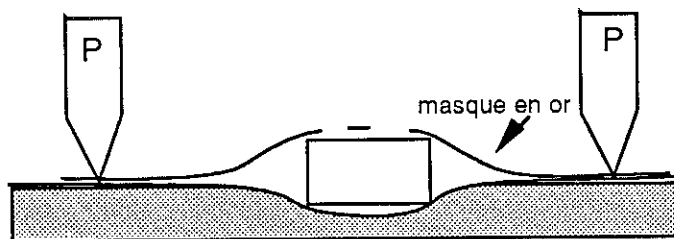


Fig.10 Schéma du montage cristal + masque en or.



**REFERENCES CHAPITRE III**

- 1 A.F. Hebard et al, Appl. Phys. Lett.55 , 1915 (1989)
- 2 Les calculs du vide
- 3 Pierre Sanseau, "Etude des polymères thermostables pour l'isolation des interconnexions dans les circuits intégrés", thèse Un. J.Fourier I (1988)
- 4 Materials Processing Theory and Practics Vol.1, Fine line lithography, p.107-231)
- 5 Pénélope, Odysée vol.5 (-450)



## CHAPITRE IV

### RESISTANCE DE CONTACT

- i. Rôle de la résistance de contact ( $R_c$ )
- ii. Principe de mesure de  $R_c$ .
- iii. Résultat des différents "process"
- iv. Comparaison avec la littérature
- v. Dépendance avec la température
- vi. Homogénéité de  $R_c$ .
- vii. Contacts non ohmiques
- viii. Recuits
- ix. Conclusion

Références Chapitre IV





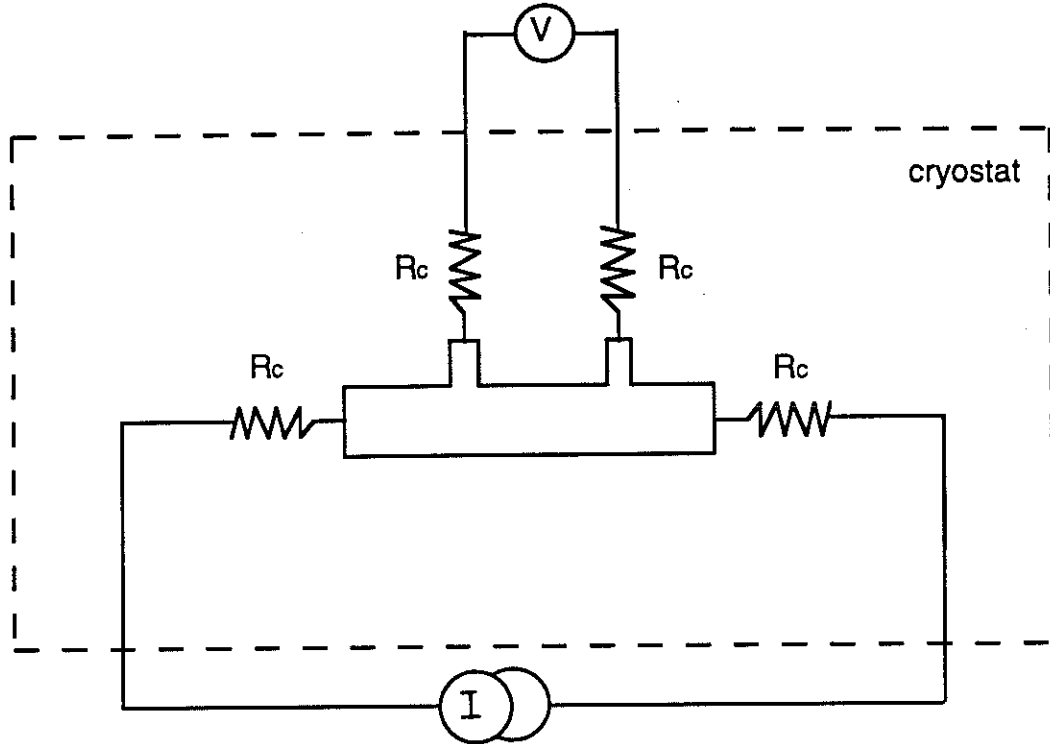
i. Rôle de la résistance de contact ( $R_c$ )

Fig.1 Schéma électrique d'une mesure à 4 fils.

Pour les mesures à bas niveau, la résistance de contact joue un rôle important, car elle est une source de bruit. Il y a en général plusieurs sources de bruit : celui provenant des appareils d'électronique ou des perturbations électromagnétiques captées et celui dû à l'impédance ohmique du circuit de mesure et celui . Ce dernier comprend les résistances des fils de connexion, du contact, et celle de l'échantillon lui-même. La relation de Johnson pour le bruit thermique d'une résistance à température  $T$  est :

$$V^2 = 4 k T \Delta f . R$$

$V$  est la tension de bruit, et  $\Delta f$  est la fenêtre de fréquence pendant la mesure. En remplaçant les constantes numériques on a :

$$V = 0.130 \text{ nV} \times \sqrt{R}$$

à 300K

$$V = 0.075 \text{ nV} \times \sqrt{R}$$

à 100K

pour une bande passante de 1 Hz,  $R$  étant exprimée en  $\Omega$ .



Pour diminuer le bruit Johnson, il faut minimiser la résistance du circuit de mesure. Les fils de connexion, qui descendent dans le cryostat de l'ambiante à  $\sim 77$  K, ont typiquement une résistance de  $0.5 \Omega$ . L'échantillon lui-même a une résistance typique de l'ordre de quelques  $0.1 \Omega$ . Donc, une résistance de contact de l'ordre de  $1 \Omega$  serait satisfaisante dans notre cas.

D'autre part, une faible résistance de contact est souhaitable en ce qui concerne les mesures V-I. La résistance de contact limite la valeur maximum de courant qu'on peut injecter dans l'échantillon sans avoir de problème de surchauffe. Quelques chiffres : avec un couplage thermique entre le cristal et le porte-échantillon de l'ordre de  $10^{-5} \text{ W / K}$ , et une résistance de contact de  $1 \Omega$ , on a une surchauffe de  $0.1 \text{ K}$  pour un courant de  $1 \text{ mA}$ .

Par la suite, la résistance de contact sera désignée par  $R_c$ , et la résistance de contact normalisée sur la surface sera désignée par  $R_c \cdot S$ . La résistance de contact est plus élevée pour des surfaces plus petites.

## ii. Principe de mesure de la résistance de contact

Nous avons utilisé deux méthodes :

### a) Test avec des pointes

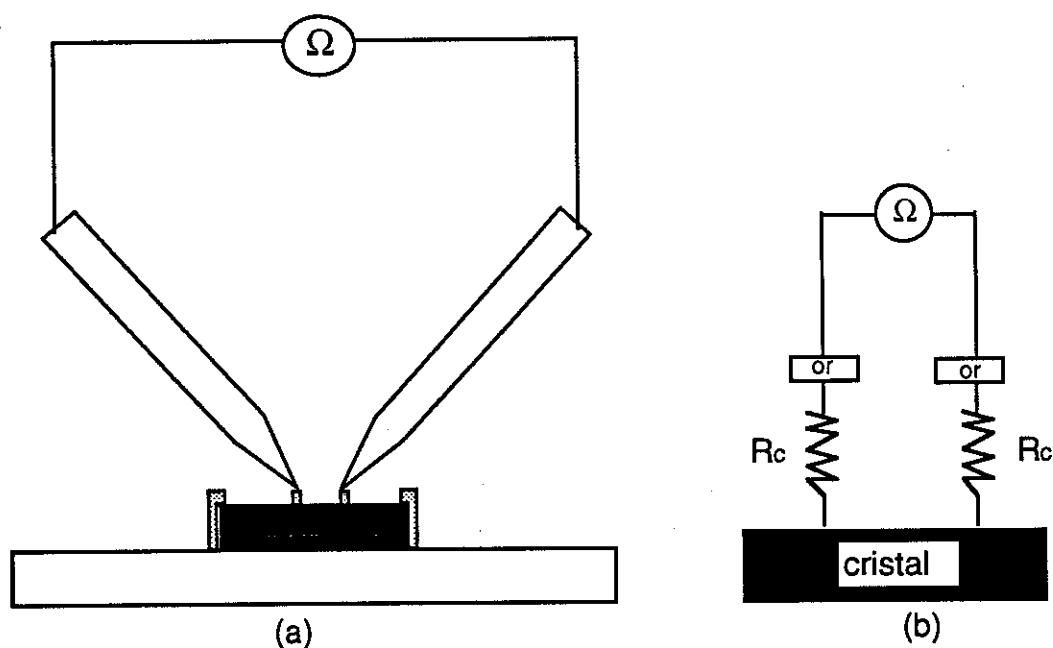


Fig.2 Mesure de  $R_c$  directement sur les électrodes gravées  
 (a) dispositif  
 (b) Analogie électrique.

Deux tiges en or, élaborées au laboratoire, dont la pointe a un diamètre de  $\sim 5 \mu\text{m}$ , sont montées sur les bras d'un micromanipulateur, et connectées à un multimètre (fig.2). Ce dispositif permet d'évaluer directement la résistance de contact des électrodes gravées sur le cristal. Ce n'est pas une mesure très précise, car elle est faite en deux fils, mais elle est très utile pour chiffrer la résistance de contact au cours de la procédure lithographique.

b) Mesures en deux fils, trois fils et quatre fils.

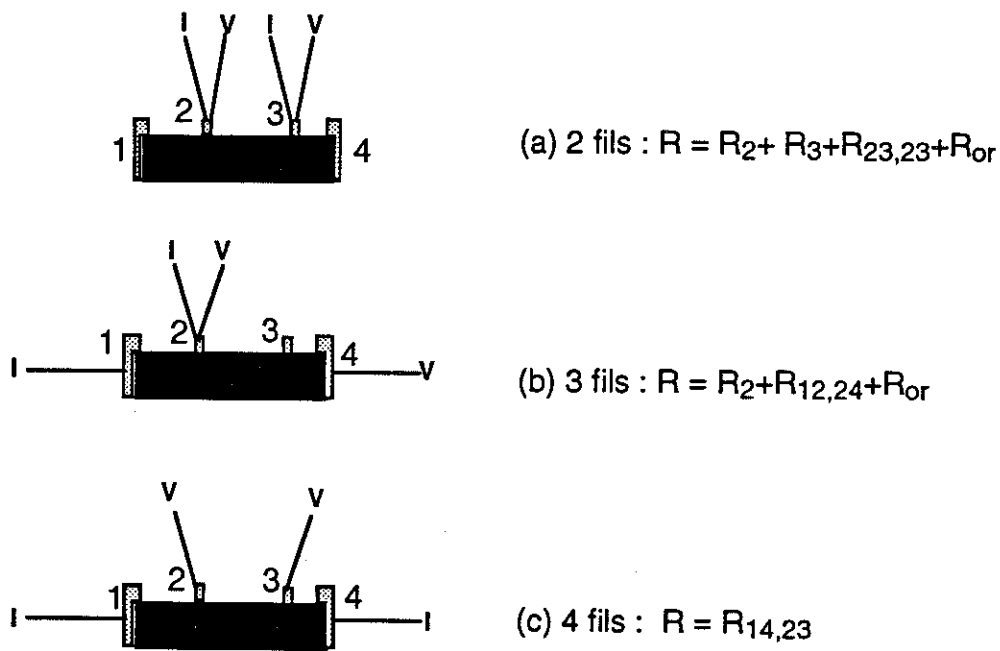


Fig.3 Mesures en 2, 3, et 4 fils.  $R_{ij,kl}$  est la résistance du cristal quand le courant est injecté de i à j, et la tension est mesurée entre k et l.  $R_i$  est la résistance du contact i.

Quelques chiffres obtenus à température ambiante, pour une électrode de  $10 \times 100 \mu\text{m}^2$ : la résistance de la couche d'or (ép.  $\sim 4000 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 2.7 \mu\Omega\text{-cm}$ ) est de l'ordre de  $10 \mu\Omega$  dans le sens "transverse" et de  $0.7 \Omega$  dans le sens "longitudinal". Le fil étant soudé tout le long de l'électrode, on mesure la résistance "transverse" de la couche. La résistance du cristal est de l'ordre de  $0.2 \Omega$  "longitudinal" et de  $0,5 \Omega$  "transverse". On voit donc, que même avec la mesure en 2 fils, on a une bonne approximation de  $R_c$ , surtout pour des valeurs de  $R_c$  élevées, de l'ordre de  $10 \Omega$ . Avec le terme "2 fils" on entend que on utilise 2 contacts sur le cristal. En effet, à partir des électrodes gravées, la

mesure est effectuée en 4 fils, contrairement à la méthode des pointes. La résistance de soudure fil - électrode se rajoute à la résistance mesurée. On a vérifié que cette résistance est négligeable (  $0.04 \Omega$  ), et ne dépend pas des conditions variables de soudure.

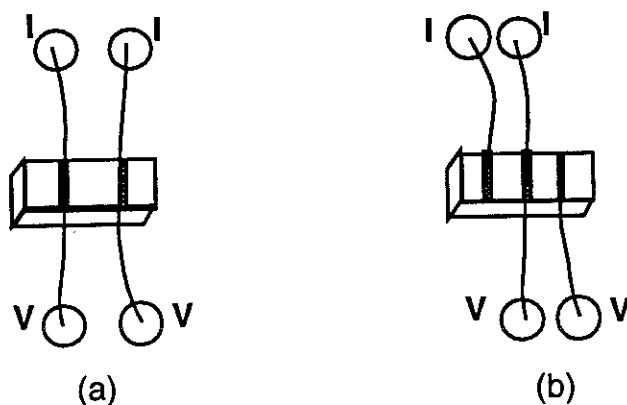


Fig. 4 Connexions pour les mesures en 2 fils (a) et 3 fils (b).

Si la résistance de contact est très faible, les termes correctifs deviennent importants et on ne peut plus les négliger. Dans ce cas on utilise la mesure en 3 fils. Pendant la mesure en 3 fils, très peu de courant circule entre 2 et 4 dans le cristal, et  $R_{12,24}$  peut être considérée négligeable (réf. 1). On réécrit donc :

$$3 \text{ fils : } R \approx R_2$$

$$2 \text{ fils : } R \approx R_2 + R_3 + R_{23,23}$$

On voit que la mesure en 3 fils nous donne directement une bonne approximation de la résistance d'un seul contact.

### iii. Résultats des différents "process".

Nous avons déjà exposé au chapitre précédent l'incidence de la procédure de nettoyage de la surface sur la valeur de la résistance de contact. Nous résumons ici les valeurs obtenues :

Procédure de contact ( $\theta$ =angle faisceau/surface)	Résistance de contact, ambiante	$R_c \times S$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	Dépendance avec la température
Décapage $O^+$ $\theta = 90^\circ$ + dépôt d'or à l'ambiante	1300 $\Omega$	$4 \times 10^{-2}$	/
Décapage $O^+$ $\theta = 90^\circ$ + dépôt d'or à $T=400^\circ\text{C}$ sous vide	2 $\Omega$	$2 \times 10^{-5}$	plateau + transition $T_c$
Décapage $Ar^+$ $\theta = 90^\circ$ +dépôt d'or à $T=400^\circ\text{C}$ sous $10^{-2}$ mbar $O_2$	100 $\Omega$	$1 \times 10^{-3}$	
Décapage $Ar^+$ $\theta = 30^\circ$ + dépôt d'or $T = 400^\circ\text{C}$ sous $O_2$ $10^{-2}$ mbar	9 $\Omega$	$1 \times 10^{-4}$	/
Décapage $Xe^+$ $\theta = 30^\circ$ + dépôt d'or $T = 400^\circ\text{C}$ sous $O_2$ $10^{-2}$ mbar	0,2 $\Omega$	$6 \times 10^{-6}$	semiconducteur ou plateau + transition $T_c$
Décapage $Xe^+$ $\theta = 30^\circ$ + dépôt d'or $T = 400^\circ\text{C}$ sous $Ar$ $10^{-2}$ mbar	3 k $\Omega$	$3 \times 10^{-2}$	/
Décapage $Xe^+$ $\theta = 30^\circ$ + recuit in situ 0,1 bar $O_2$ 4 min + dépôt d'or $T=400^\circ\text{C}$ sous $O_2$ $10^{-2}$ mbar	50 $\Omega$	$5 \times 10^{-4}$	/
Pas de décapage + dépôt d'or $T = 400^\circ\text{C}$ sous $Ar$ $10^{-2}$ mbar	4 k $\Omega$	$1 \times 10^{-1}$	/
Pas de décapage + dépôt Ag à l'ambiante (cristal très frais)	2 $\Omega$	$7 \times 10^{-6}$	/
Pas de décapage + dépôt Ag à l'ambiante (cristal très frais) + recuit ultérieur à $300^\circ\text{C}$ (2 min sous 1 at $O_2$ ). Résultats pas systématiques car adhérence problématique.	2 $\Omega$ (7 $\Omega$ avant le recuit)	$1 \times 10^{-5}$	Semiconducteur Détérioration des contacts pendant la me- sure due à la mauvaise adhé- rence
Pas de décapage + dépôt d'or à l'ambiante (cristal moins frais)	4 $\Omega$	$5 \times 10^{-5}$	/
Contact par pression entre deux plaques d'or	20 $\Omega$	$4 \times 10^{-3}$	/
Pas de décapage + dépôt d' or $T = 400^\circ\text{C}$ sous $O_2$ $10^{-2}$ mbar	4 $\Omega$	$2 \times 10^{-5}$	/

Il faut noter que des petites différences entre les valeurs de ce tableau ne sont pas significatives, car les échantillons ne sont pas identiques. C'est

plutôt l'ordre de grandeur qui est important. La meilleure résistance de contact obtenue est de  $6 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}^2$ , pour les meilleurs monocristaux. Sur un échantillon de moyenne qualité, on obtient aisément  $1 \times 10^{-5} \Omega \text{-cm}^2$ .

#### iv. Comparaison avec la "littérature"

La résistance de contact obtenue sur YBaCuO reflète les propriétés électriques de la surface. Ainsi, les résultats sont très différents selon le type d'échantillon utilisé. Dans la littérature, il y a abondance de résultats sur des céramiques ou des couches minces, et beaucoup moins pour les monocristaux. Malheureusement, le composé YBaCuO présente plus de difficultés à ce sujet par rapport à d'autres composés haut  $T_c$  comme p.e. ceux au Bi. Les meilleurs contacts de la littérature sont en Ag ou en Or. Les faibles valeurs rapportées résultent souvent d'un recuit ultérieur sous oxygène. Les températures optimum de recuit sont  $\sim 500^\circ\text{C}$  pour les contacts en Ag et  $\sim 600^\circ\text{C}$  pour ceux en or (réf.2). Les valeurs typiques de  $R_c \times S$  reportées varient entre  $10^{-7} \Omega \text{ cm}^2$  et  $10^{-10} \Omega \text{-cm}^2$  (réf. 3-8). Un des rares résultats spécifiques sur les monocristaux est celui de Jing, Wang, Ong (réf. 9). Les auteurs ont clivé le cristal sous vide et ils ont évaporé "in-situ" une couche d'or (ép.  $\sim 1500 \text{ \AA}$ ) à température ambiante, sur la face qui contient l'axe c. Ils trouvent  $R_c \times S = 10^{-9} \Omega \text{ cm}^2$ .

Les différences trouvées entre les contacts sur les polycristaux et les monocristaux proviennent du fait que dans le premier cas on moyenne la résistance de contact selon les différentes faces cristallines. Comme nous allons le montrer par la suite, les contacts sur la surface sont systématiquement plus résistifs que les contacts sur la marche. Les propriétés de la surface sont aussi différentes. L'exemple le plus frappant est l'effet des recuits : Ceux-ci détériorent les contacts sur les monocristaux, et améliorent les contacts sur les céramiques. Nous attribuons cela à la différence du mode de fabrication entre les deux types d'échantillon, les premiers étant élaborés par une voie solide (réaction entre poudres) et les derniers passant par une voie liquide (cristallisation dans un flux non-stoechiométrique). Dans ce dernier cas les phases parasites peuvent être rejetées à la surface des monocristaux.



## v. Dépendance de $R_c$ de la température

### - Etat de l'art

La maîtrise de la nature d'interface métal - YBaCuO est un problème intéressant, et pas seulement pour les mesures de résistivité. Diverses expériences (effet tunnel, effet de proximité, effet Josephson, réflexion Andreev) concernent l'interface supraconducteur haut  $T_c$ -métal, avec ou sans barrière isolante. Plusieurs groupes se sont heurtés aux mêmes problèmes (réf. 10). Le libre parcours moyen des porteurs de charge dans l'YBaCuO est assez grand selon ab ( $\sim 100 \text{ \AA}$ , réf. 11) mais beaucoup plus petit selon l'axe c ( $\sim 3 \text{ \AA}$ , réf. 12). Ceci rend le contact électrique sur les faces ab (passage du courant selon c) très instable vis-à-vis des perturbations chimiques.

Un profil  $R_c$ -T métallique est souhaitable, afin que l'interface ait les mêmes propriétés avec le "bulk". Ceci est très difficile, car il faut une terminaison parfaite de la surface, sans présence des couches perturbées. Un contact métallique selon ab est plus facile à obtenir, comme le montrent les diverses courbes  $R_c(T)$  métalliques de la littérature sur les échantillons polycristallins (fig.5). A notre connaissance, seulement un groupe (réf. 13) a observé un contact métallique selon l'axe c, obtenu en appuyant avec une pointe d'or. Ce groupe observe des caractéristiques  $dV/dI$  vs  $I$  de type réflexion Andreev. L'expérience est effectuée à 4 K, et on ignore le profil  $R_c$  vs  $T$  pour les autres températures. La réflexion Andreev peut être observée uniquement dans le cas de contacts métalliques, en l'absence d'une barrière isolante. Le même groupe observe un cross-over vers un contact non-métallique, en relâchant doucement la pression de la pointe (fig. 6). L'interprétation des auteurs est que la couche d'oxyde est percée par la pointe. Nous trouvons ça peu probable, car l'or est très mou et se déforme sous pression. D'ailleurs, une perforation de la couche serait irréversible. Une explication possible est que en appuyant, on déforme le cristal, permettant le passage parallèlement à ab.

Fig.5 (réf.4)  
Différence entre contacts en Sn et en Ag sur YBaCuO céramique.

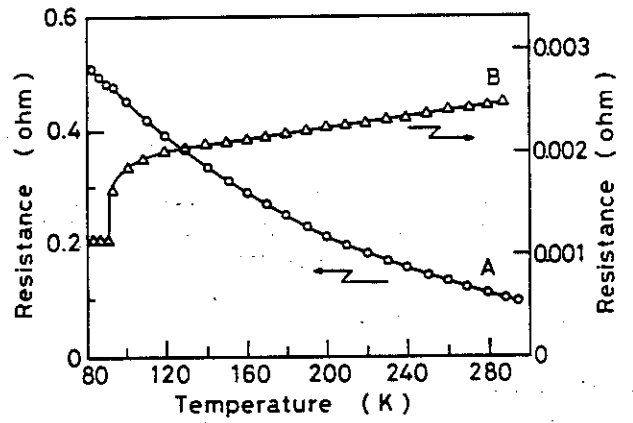


Fig. 1. The temperature dependence of the contact resistances of thin film electrodes: (A) Sn/YBCO (B) Ag/YBCO.

Fig.6 (réf.13)  
Cross-over d'un contact métallique à un courant type barrière, en changeant la pression de la pointe

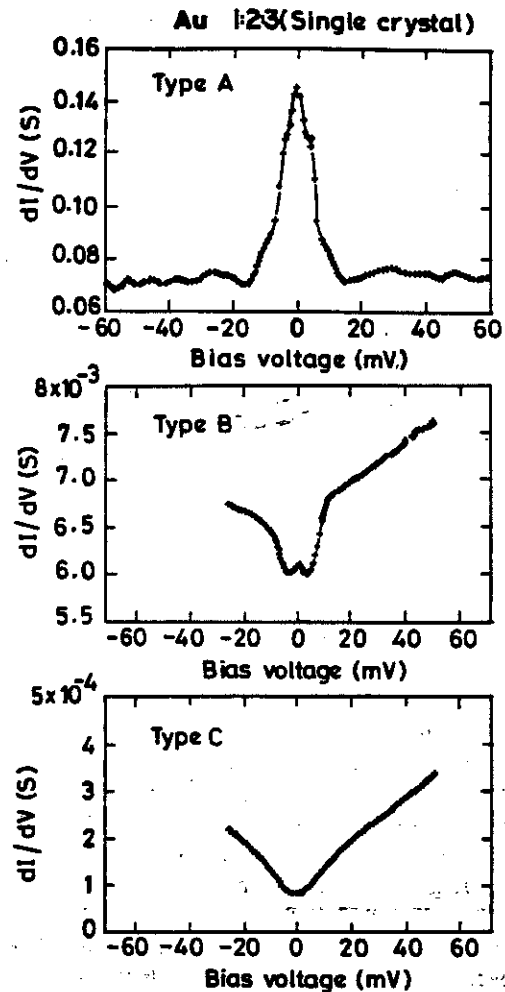


FIG. 1. A representative selection of three distinct types of  $G-V$  curves seen in Au-1:2:3 single-crystal point-contact junctions (at 4.2 K). The lowest resistance (type-A) junction was made first and then the tip was retracted to obtain type-B and type-C junctions.

Fig.7 (réf.7)

Contacts sur monocristaux obtenus par soudure à point. Cross-over d'un contact semiconducteur à un contact métallique, après un recuit à 800°C. Ce recuit altère les propriétés supraconductrices du cristal

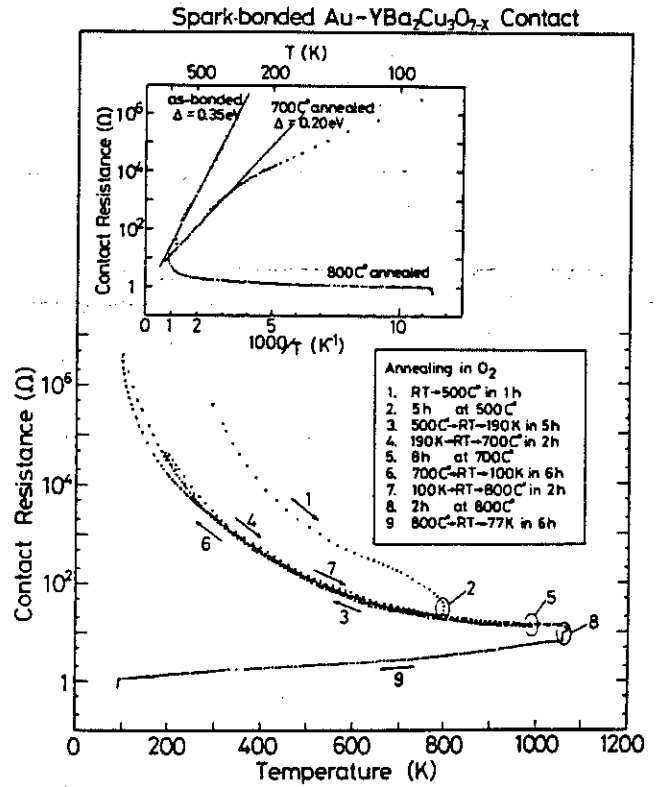


Fig. 3. Temperature dependence of the contact resistance. The numbers represent the annealing sequence. The inset is an Arrhenius plot showing activated behavior of the contact resistance.

Fig.8 (réf. Réf. 5)

Contact semi-métallique avec de l'or déposé sur une céramique.

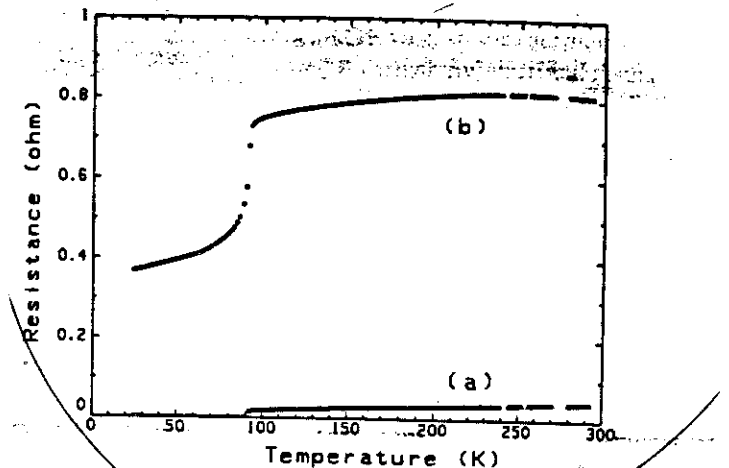


FIG. 3. Resistance vs temperature for the silver epoxy to sputtered gold film contacts. Curve a is the resistance of the sample only. Curve b includes the resistance of two contacts.

## Résultats

Nous avons observé deux types de comportement de la résistance de contact en fonction de la température. Le type I est montré à la fig. 9. Sur la même figure on voit les mesures en 2 fils (courbes ii et iii) et les mesures en 4 fils (courbe i). Le type II est montré à la fig. 10.

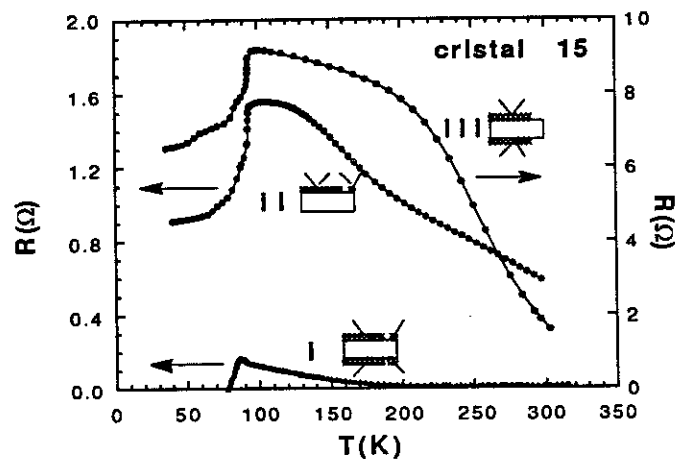


Fig.9 Résistance de contact type I

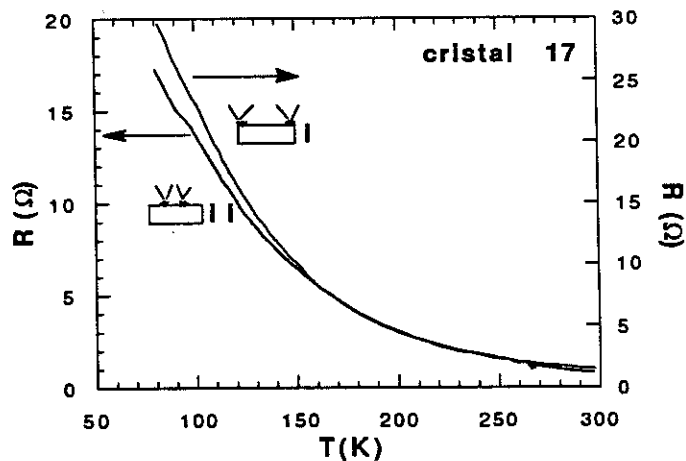


Fig.10 Résistance de contact type II

Les contacts sont sur la face ab (courant selon la direction c). La procédure suivie pour les contacts est : décapage  $Xe^+$  + dépôt d' or à  $400^\circ C$  (sous  $O_2$ ). Malgré le même traitement, les résultats sur les deux échantillons sont qualitativement différents. A la fig. 9, on observe initialement une remontée de la résistance de contact, en baissant la température. La remontée arrive à saturation près de  $T_c$ , et la résistance de contact présente une chute quand le

bulk devient supraconducteur. En dessous de  $T_c$ , la pente est inversée, et elle devient métallique. A la fig. 10 on voit un comportement différent, clairement de type semiconducteur, sans anomalie à  $T_c$ . Donc, la nature de l'interface varie d'un cristal à un autre. Nous n'avons pas trouvé une corrélation systématique entre la valeur de  $R_c$  à l'ambiante et le comportement à basses températures. En général, les cristaux qui n'ont pas été longuement exposés à l'air (même dans un dessiccateur), donnent des meilleurs résultats. De plus, les cristaux qui ont été longuement recuits sous  $O_2$ , ont une surface plus stable.

Les courbes de la fig. 9 indiquent une combinaison en parallèle d'une résistance métallique et d'une résistance semiconducteur. Pour le vérifier, nous avons tracé à la fig. 11 les fonctions  $x + \frac{1}{x}$  et  $\left(x + \frac{1}{x}\right)^{-1}$ . Un comportement métallique correspond à la fonction linéaire  $x$ , et un comportement semiconducteur à la fonction  $\frac{1}{x}$ . La combinaison en série est  $x + \frac{1}{x}$ , la combinaison en parallèle est  $\left(x + \frac{1}{x}\right)^{-1}$ .

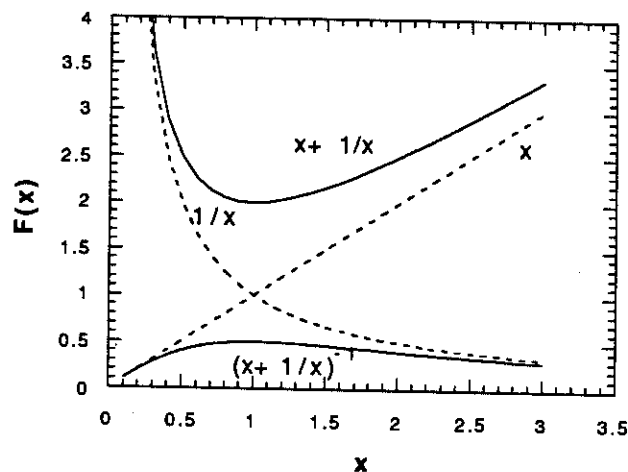


Fig.11 Combinaison en série et en parallèle d'une résistance métallique et d'une résistance semiconducteur.

En réalité, la combinaison des deux résistance se fait avec des paramètres inconnus :  $Ax + \frac{B}{x}$ . En faisant varier A et B, on peut changer le point de croisement des deux courbes, mais le comportement global est toujours celui de la fig. 11. On voit que la présence d'un plateau correspond à la combinaison en parallèle. Aux températures plus basses que celles du plateau, la pente s'inverse et devient métallique. Selon le cas, on peut "modéliser" la surface de la manière suivante :

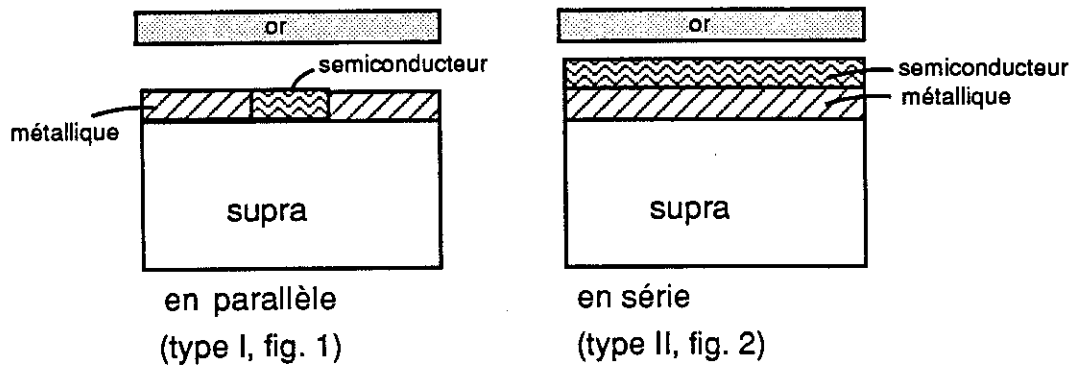
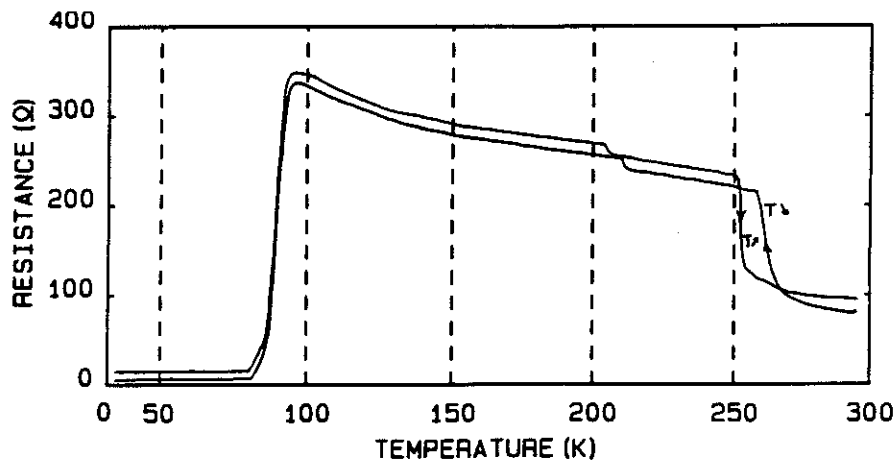


Fig.13 Modèle de l'interface

La couche métallique peut être de l' $\text{YBaCuO}_{7-x}$  de bonne qualité, comparable avec le bulk. La couche semiconductrice peut être de l' $\text{YBaCuO}$  déficitaire en oxygène, avec un  $T_c$  très bas, ou simplement des couches perturbées non stoechiométriques. Une partie de la couche métallique peut devenir supra par effet de proximité, expliquant la chute brutale de la résistance de contact observée près du  $T_c$  du "bulk". Dans ce cas, l'interface est court-circuitée par la couche métallique qui est soudainement devenue moins résistive, et on observe une inversion de la pente, correspondant à un contact S-N. On ne peut pas exclure toutefois qu'une partie de la couche semiconductrice devienne aussi supra par effet de proximité. L'amplitude importante de la chute résistive dans certains cas ( $\sim 400 \Omega$ , fig. 13), confirme cette dernière hypothèse. L'apparition du "plateau" semble importante, car expérimentalement nous n'avons jamais observé de transition pour les résistances de contacts qui ne montrent pas le "plateau" caractéristique.

Fig.13 Chute de la résistance de contact de  $\sim 300 \Omega$  à  $T_c$ .

On montre fig. 14 le détail de la transition de la résistance de contact. En dessus de  $T_c$ , dans la zone du "plateau", on observe une courbure de la résistance, semblable aux effets de fluctuation supraconductrices du "bulk". Ceci démontre la ressemblance des propriétés entre une bonne interface et le "bulk", en accord avec le modèle précédent.

Fig.14

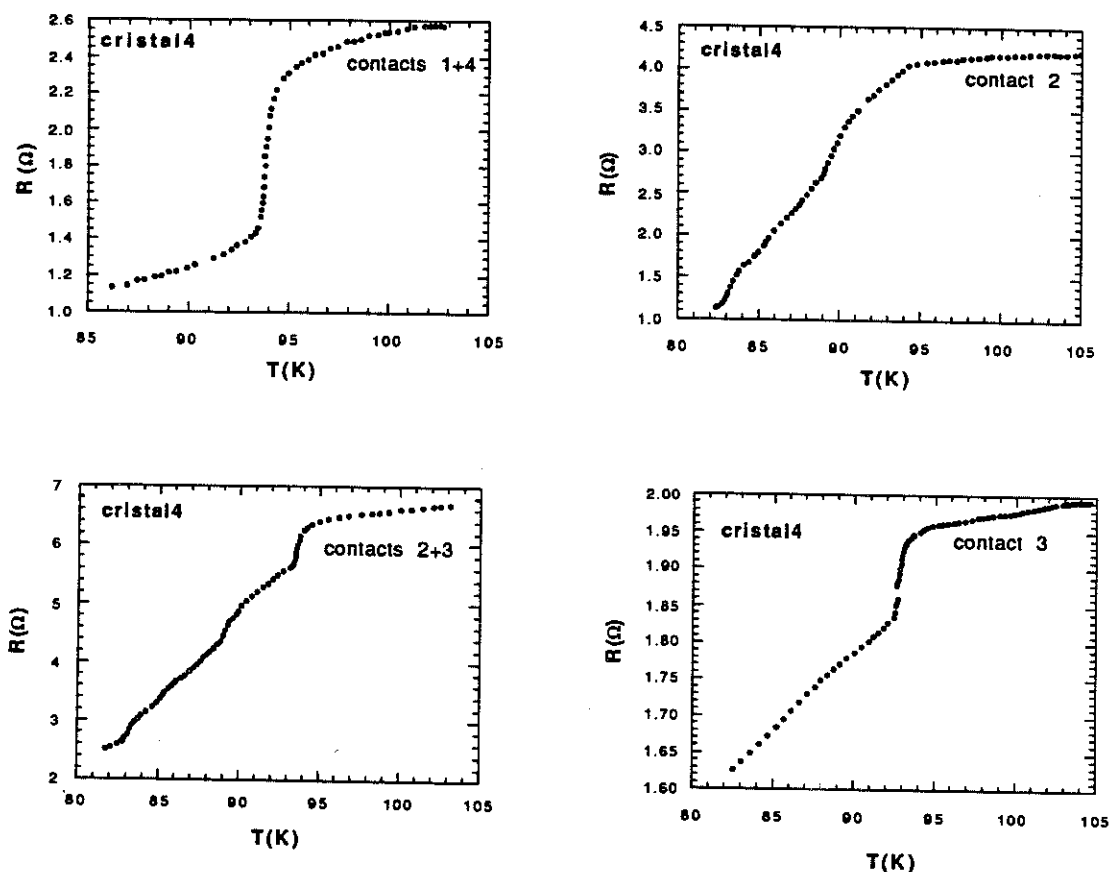
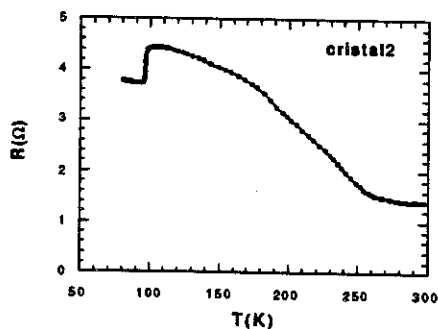


Fig.14 Détails de la transition de la résistance de contact.

Un autre type de comportement est celui de la fig. 15, où on voit de nouveau le "plateau" mais sans inversion de pente sous  $T_c$ .

Fig.15 Résistance de contact avec "plateau" mais sans inversion de pente sous  $T_c$ .

On s'attendrait à une corrélation entre la résistance de contact sur les faces ab (courant selon l'axe c) et la résistance transverse du monocristal. Il est intéressant de remarquer que ceci n'est pas vrai: On peut comparer fig. 9 la résistance en 4 fils (courbe i) et la résistance en 2 fils (courbes ii et iii) ; la première, dans ce cas, est fortement de type semiconducteur, car il s'agit d'un échantillon non recuit. La deuxième a un comportement différent, avec le "plateau" caractéristique. D'autre part, fig. 16, on peut aussi comparer des mesures en 2 fils (courbe i) et 4 fils (courbe ii), sur un autre échantillon, longuement recuit sous oxygène. Ici, le  $p_c$  est de type semi-métallique, mais pourtant la résistance de contact est essentiellement la même que l'échantillon précédent. Ceci tend à montrer que les caractéristiques électriques de la surface sont décorréélées du "bulk". Peut-être le dépôt des électrodes à température élevée en présence d'oxygène est à l'origine de l'amélioration des propriétés de la surface par rapport à l'ensemble du cristal.

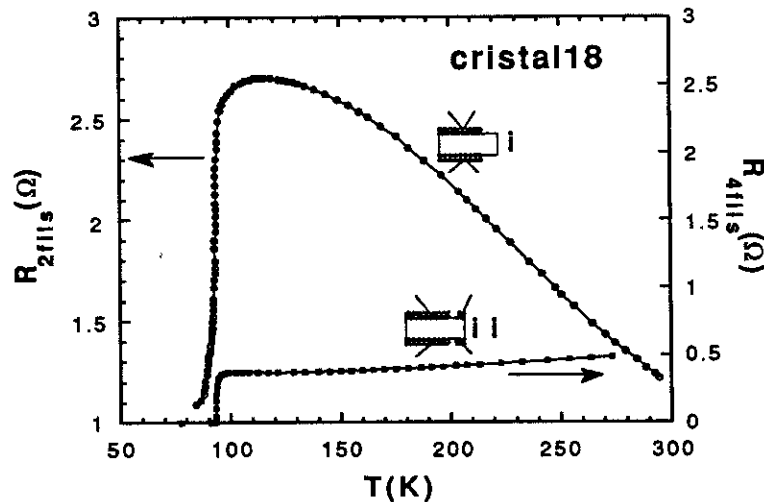


Fig.16 Comparaison entre la résistance de contact (i) et la résistance en 4 fils (ii)

Il faut noter qu'on observe une résistance de contact de type I ou II, même si on utilise systématiquement la même procédure. Il est donc clair que la qualité du cristal influence les résultats.

Une autre question qui se pose est le degré de planéité de la surface. Les cristaux apparaissent parfaitement lisses au microscope optique, donc s'ils ont des irrégularités, celles-ci sont inférieures aux longueurs d'ondes optiques ( $\sim 0,4 \mu\text{m}$ ). Des études de microscopie tunnel en balayage (réf. 14) ont montré des marches en surface, avec une hauteur de  $\sim 10 \text{ \AA}$ , qui



correspond à une maille élémentaire. Ces marches peuvent permettre l'injection locale du courant parallèle à  $ab$  (direction "facile"). Ceci pourrait aussi expliquer la présence en parallèle des canaux métalliques et semiconducteurs.

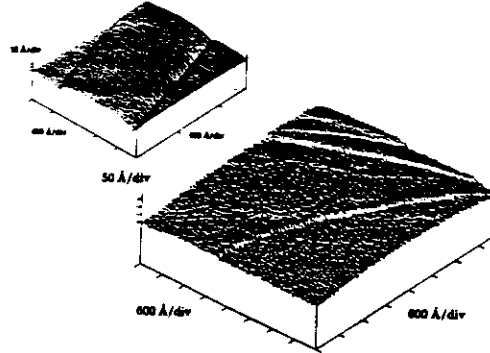


FIG. 1. STM overview image of the (001) surface. The height of the steps is one and two times the lattice constant in the  $c$  direction, respectively. Inset: AFM image showing similar steps.

Fig.17 Image au microscope tunnel d'un monocristal YBaCuO (réf. 14).

Une autre caractéristique intéressante de la résistance de contact est montrée à la fig.18. On observe, mise à part la chute à  $T_c$ , des anomalies non réversibles entre 150K et 250K. Il s'agit ici de nos premiers résultats sur les cristaux YBaCuO, avec une méthode préliminaire des contacts. Ces anomalies ont disparu avec l'amélioration de la procédure. Des anomalies autour des mêmes températures étaient observées par d'autres auteurs aussi à l'époque (réf. 14-20) et ont disparu quand la qualité des échantillons s'est améliorée. Il y a eu des tentatives pour les corréler avec la supraconductivité, mais ces tentatives n'ont pas eu de suite. Les anomalies observées pourraient être liées à une transition structurale de premier ordre (à cause des phénomènes d'hystérésis observés), que subirait une des phases parasites proches de l'YBaCuO.

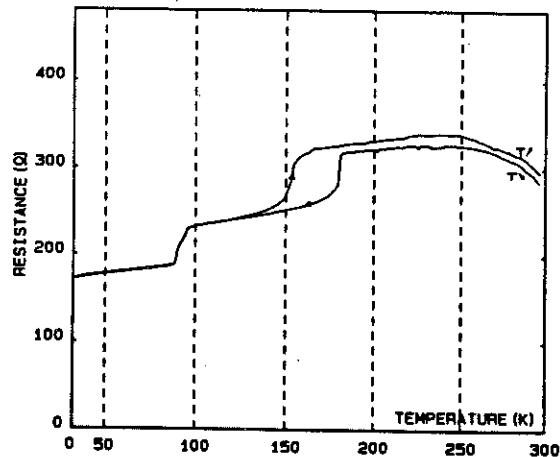


Fig.18 Anomalies de la résistance de contact autour de 240K.

vi. Homogénéité de  $R_c$ .

Dans l'approximation des électrodes résistives, on suppose que les lignes de courant se repartissent uniformément dans la couche d'or, avant de traverser l'interface. Pour que cette approximation soit valable, il faut que la résistance de contact soit homogène. Pour tester cette hypothèse, nous avons mesuré la résistance de contact sur différentes électrodes, disposées sur la surface d'un même monocristal. Comme on voit fig. 19, on peut trouver les deux types de comportement selon le positionnement sur la surface. Cette inhomogénéité est plus importante pour les "mauvais" contacts comme ceux de la figure 19, qui ont des valeurs relativement élevées à l'ambiante.

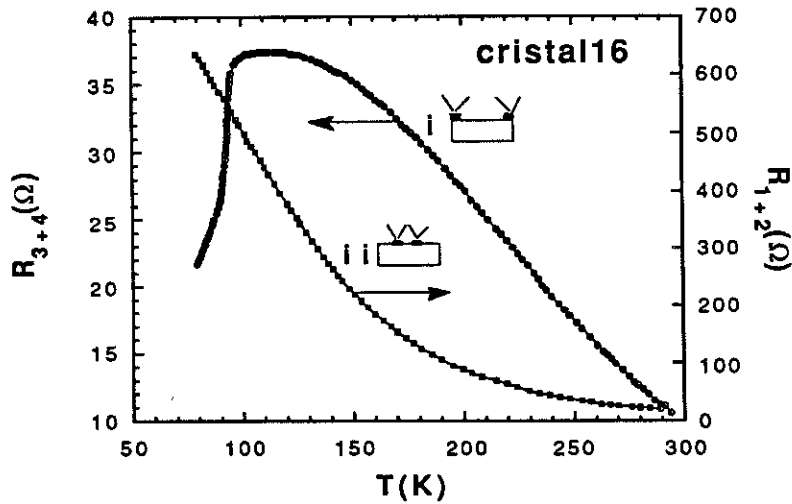
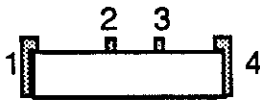


Fig.18 Différents comportements de  $R_c$  selon le positionnement sur la surface.

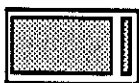
Quand la qualité des contacts s'améliore, l'homogénéité s'améliore aussi. Un bon exemple d'homogénéité est le cristal 1Fab avec deux contacts sur les marches et deux sur la surface, pour lequel on a obtenu les valeurs suivantes :

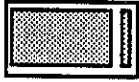


Cristal 1Fab	Ambiante	77K	type
Marches	$R_1 = 0,15 \Omega$ $R_4 = 0,14 \Omega$	$R_1 = 0,42 \Omega$ $R_4 = 0,50 \Omega$	
Surface	$R_2 = 0,3 \Omega$ $R_3 = 0,2 \Omega$	$R_2 = 3,7 \Omega$ $R_3 = 3,3 \Omega$	

On voit un très bon accord entre les valeurs de résistance des différentes électrodes. Les différences sont systématiques selon leur disposition sur la marche ou la surface.

Un autre test de l'homogénéité de  $R_c$  est la comparaison entre électrodes de différente largeur. Si l'approximation des électrodes résistives est applicable, on devrait trouver le même rapport des surfaces pour les différents  $R_c$ . En utilisant toujours la procédure optimum des contacts, c.à.d. décapage  $Xe^+$  1.5 kV et dépôt d'or à chaud pendant 4 min, on trouve sur deux échantillons différents :

Cristal A3	$R_c$	Surface	Rapport des surfaces	Rapport des résistances
petite electrode	1 $\Omega$	12 x 100 $\mu m^2$	10 	8
grande electrode	0.125 $\Omega$	84 x 151 $\mu m^2$		

Cristal A5	$R_c$	Surface	Rapport des surfaces	Rapport des résistances
petite electrode	1.15 $\Omega$	10 x 150 $\mu m^2$	7.2 	7.7
grande electrode	0.150 $\Omega$	72 x 150 $\mu m^2$		

On voit qu'il existe un très bon accord entre les deux rapports. Donc, l'homogénéité des bons contacts est satisfaisante. Par contre, les "mauvais" contacts peuvent être très inhomogènes.

#### vi. Anisotropie de la résistance de contact.

Nous avons pu vérifier sur plusieurs cristaux que la résistance de contact est plus faible sur les marches que sur la surface. Voici quelques valeurs typiques :

	Ambiante	77 K	Ambiante	77 K	Ambiante	77 K	Ambiante	77 K
Marche	0,3 $\Omega$	0,4 $\Omega$	1 $\Omega$	0,5 $\Omega$	1,6 $\Omega$	1 $\Omega$	5,9 $\Omega$	4,7 $\Omega$
Surface	0,3 $\Omega$	3,1 $\Omega$	4,2 $\Omega$	71,6 $\Omega$	4,5 $\Omega$	17,1 $\Omega$	394 $\Omega$	847 $\Omega$
	Ni(1) 1 ab		Ni(1) 2 ab		Ni(1) 3 ab		Ni(4) 2ab	

Comme on voit, on obtient systématiquement une valeur plus faible à basse température pour les contacts sur la marche, et le contraire pour les contacts sur la surface.

### vii. Contacts non ohmiques

Les contacts de type II présentent des caractéristiques non ohmiques, d'autant plus fortes que la pente négative de  $R_c(T)$  est prononcée. Par contre, les contacts "semi-métalliques" comme ceux de la fig. 9, ont une résistance qui est quasiment indépendante du courant. Voici quelques valeurs caractéristiques:

Contacts de la courbe ii, fig. 18

$$S = 10 \mu \times 150 \mu = 1,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

T = 77 K	I	R
	0.1 mA	929 $\Omega$
	1 mA	266 $\Omega$
	10 mA	57 $\Omega$
	100 mA	6,55 $\Omega$

T = 300 K	I	R
	0.1 mA	23,9 $\Omega$
	1 mA	23,85 $\Omega$
	10 mA	18,1 $\Omega$
	100 mA	18 $\Omega$

Contacts de la courbe i, même figure.

T = 77 K	I	R
	0.1 mA	53.9 $\Omega$
	1 mA	56 $\Omega$
	10 mA	42 $\Omega$
	100 mA	9 $\Omega$

Contacts tension du cristal 18

$$s = 12 \mu \times 88 \mu = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

T = 77 K	I	R
	0.01 mA	1332 $\Omega$
	0.1 mA	898 $\Omega$
	1 mA	279 $\Omega$

Contacts du cristal 1 F<sub>ab</sub>

T = 77 K marches (type I)	I	R
	0.1 mA	0,955 $\Omega$
	1 mA	0,976 $\Omega$
	10 mA	0,994 $\Omega$

$$s = 10 \mu \times 300 \mu = 3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

T = 77 K surface (type II, valeur ambiante : 0,5 $\Omega$ )	I	R
	0.1 mA	6,9 $\Omega$
	1 mA	6,8 $\Omega$
	10 mA	5,5 $\Omega$

On voit que les meilleurs contacts sont quasi-ohmiques, surtout pour les faibles courants.

### viii. Recuits des contacts

Notre objectif est d'effectuer des mesures de  $\rho_c$  "in situ", pour étudier le rôle de l'oxygène dans le couplage électronique des plans CuO. La difficulté de cette expérience vient de l'instabilité des contacts, et ceci explique la quasi absence de tels résultats dans la littérature. Il est donc intéressant d'examiner le comportement des contacts sous différents recuits.

### Dispositif expérimental

Pour les recuits "in situ", nous avons utilisé des porte-substrats en saphir ( $\phi$  9,5mm, ép. 0.5mm, fig.20). Le motif des résistances chauffantes et des thermomètres est gravé directement sur la face arrière du saphir, le cristal étant monté sur la face avant. Le saphir est isolé thermiquement de la source froide, et une puissance de 8 Watt suffit pour le chauffer à 450° C, sans dégazage des parois. Les thermomètres sont en or déposé à haute température (400°C) sous pression partielle d'oxygène (1 mbar O<sub>2</sub>). Ces conditions de dépôt assurent la reproductibilité des thermomètres, même après des recuits successifs. Les éléments chauffants sont aussi en or, et supportent un courant de ~300 mA. On a aussi essayé des éléments chauffants en inox en couche mince. Ces derniers se fragilisent avec le recuit sous air, et subissent une surchauffe localisée aux points faibles. Ce problème est plus accentué quand la puissance est fournie par une source de courant, car la puissance locale dissipée augmente au fur et à mesure que le point se fragilise et sa résistance augmente. Il en résulte que le saphir casse. Les éléments chauffants en or ne se détériorent pas. Un autre point délicat est celui des connexions électriques sur les couches minces. Les micro-soudures standard Or-Aluminium ne supportent pas 400°C car elles fondent. Nous avons résolu ce problème en utilisant des fils d'or.

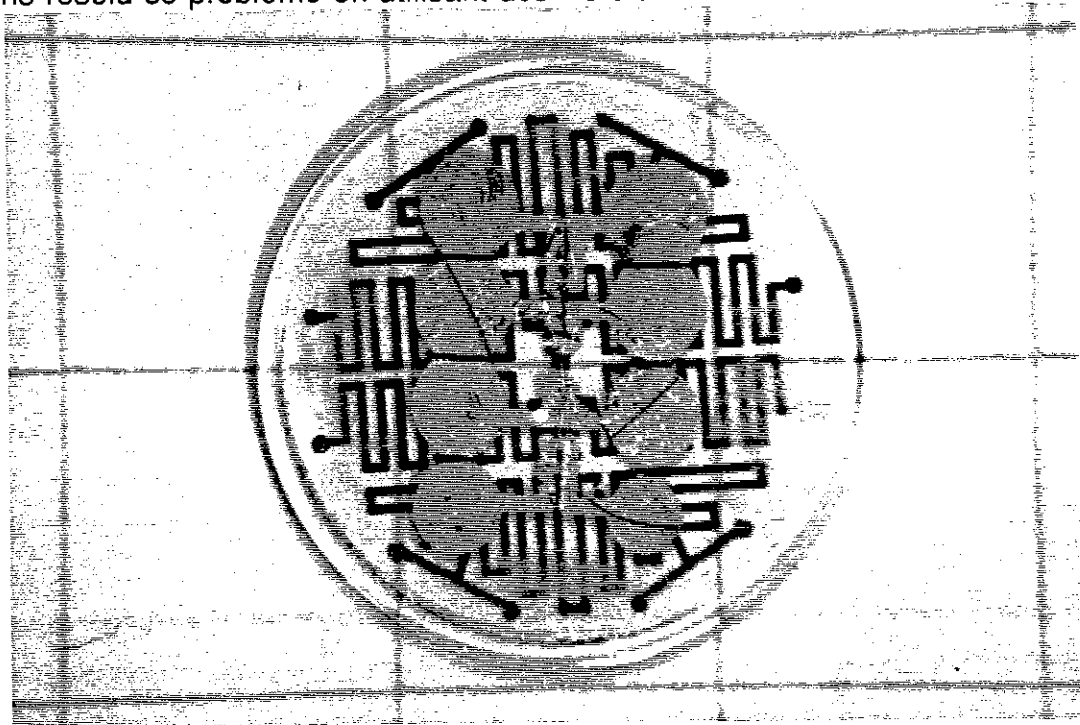


Fig.20 Saphir utilisé comme porte-substrat pour les mesures de résistivité et les recuits in situ. Les éléments chauffants et les thermomètres sont gravés sur la face arrière. Le cristal est monté sur la face devant.

### a) Recuits sous vide

Nous avons effectué les cycles thermiques suivants, sous vide secondaire ( $P \sim 10^{-5}$  Torr)

- montée rapide ( $\sim 5$  min) à  $220^{\circ}\text{C}$  + mesure des contacts à froid
- montée rapide à  $280^{\circ}\text{C}$  + mesure des contacts à froid
- montée rapide à  $333^{\circ}\text{C}$  + mesure des contacts à froid

Le résultat est montré fig. 21. Il s'agit des mêmes contacts que ceux de la courbe ii de la fig. 9. On voit que le recuit à  $220^{\circ}\text{C}$  ne change pratiquement pas la résistance de contact ; par contre, les recuits successifs à plus haute température détériorent les caractéristiques électriques du contact. Il est intéressant de noter que les courbes  $R(T)$  sont homothétiques, c'est-à-dire le profil ne change pas même si la valeur absolue de la résistance augmente. Ceci peut être expliqué par une augmentation de l'épaisseur de la couche d'interface pendant le recuit, sans changement de sa composition chimique.

### b) Recuits sous oxygène

Nous avons poursuivi les recuits sur le même cristal, mais cette fois sous atmosphère d'oxygène ( $P = 1,5$  bar  $\text{O}_2$ ). Les cycles thermiques étaient les suivants :

- montée rapide à  $220^{\circ}\text{C}$ , mesure des contacts à froid
- montée rapide à  $350^{\circ}\text{C}$ , mesure des contacts à froid

Le résultat est montré la fig. 22. On voit que le recuit sous  $\text{O}_2$  à basse température ( $220^{\circ}\text{C}$ ) n'a pas un grand effet, par contre à plus haute température ( $350^{\circ}\text{C}$ ), le changement est radical et le profil  $R(T)$  est altéré. De plus, la résistance de contact augmente considérablement. On interprète ceci comme une altération de la composition chimique de l'interface due à la présence de l'oxygène (p.e. formation des oxydes différents de l' $\text{YBaCuO}$ ). La conclusion surprenante est que les contacts supportent mieux les recuits sous vide que sous oxygène.

On montre fig. 23 la résistance de contact de la fig.19, après deux recuits successifs sous oxygène :

- montée à 300°C, recuit pendant 1<sup>h</sup> + mesure des contacts à froid
- montée à 300°C, recuit pendant 15<sup>h</sup> + mesure des contacts à froid

On voit que déjà après le premier recuit la résistance de contact a changé considérablement, et le profil  $R(T)$  aussi. Il y a une légère amélioration des contacts de la courbe ii, mais les contacts de la courbe i se sont détériorés et ne montrent plus de transition à  $T_c$ . Le deuxième recuit pour une longue période n'a fait que détériorer davantage la résistance de contact. On a donc mis en évidence la fragilité des contacts, due à l'instabilité chimique de la surface de cristal. Cette fragilité semble plus importante sous présence d'oxygène.

En conclusion, ces résultats démontrent les difficultés importantes pour mesurer les effets de recuits "in situ" sur les monocristaux. Nous ne sommes pas arrivés à résoudre ces difficultés, qui sont inhérentes à l'instabilité chimique de la surface.

#### **ix. Conclusion**

Nous avons démontré que l'on peut obtenir de bons contacts sur les meilleurs monocristaux, avec un comportement semi-métallique et quasi-ohmique. Pour les meilleurs contacts, l'homogénéité de la résistance de surface est correcte. Cependant, les contacts sont instables après traitements à haute température ( $\sim 350^\circ\text{C}$ ).



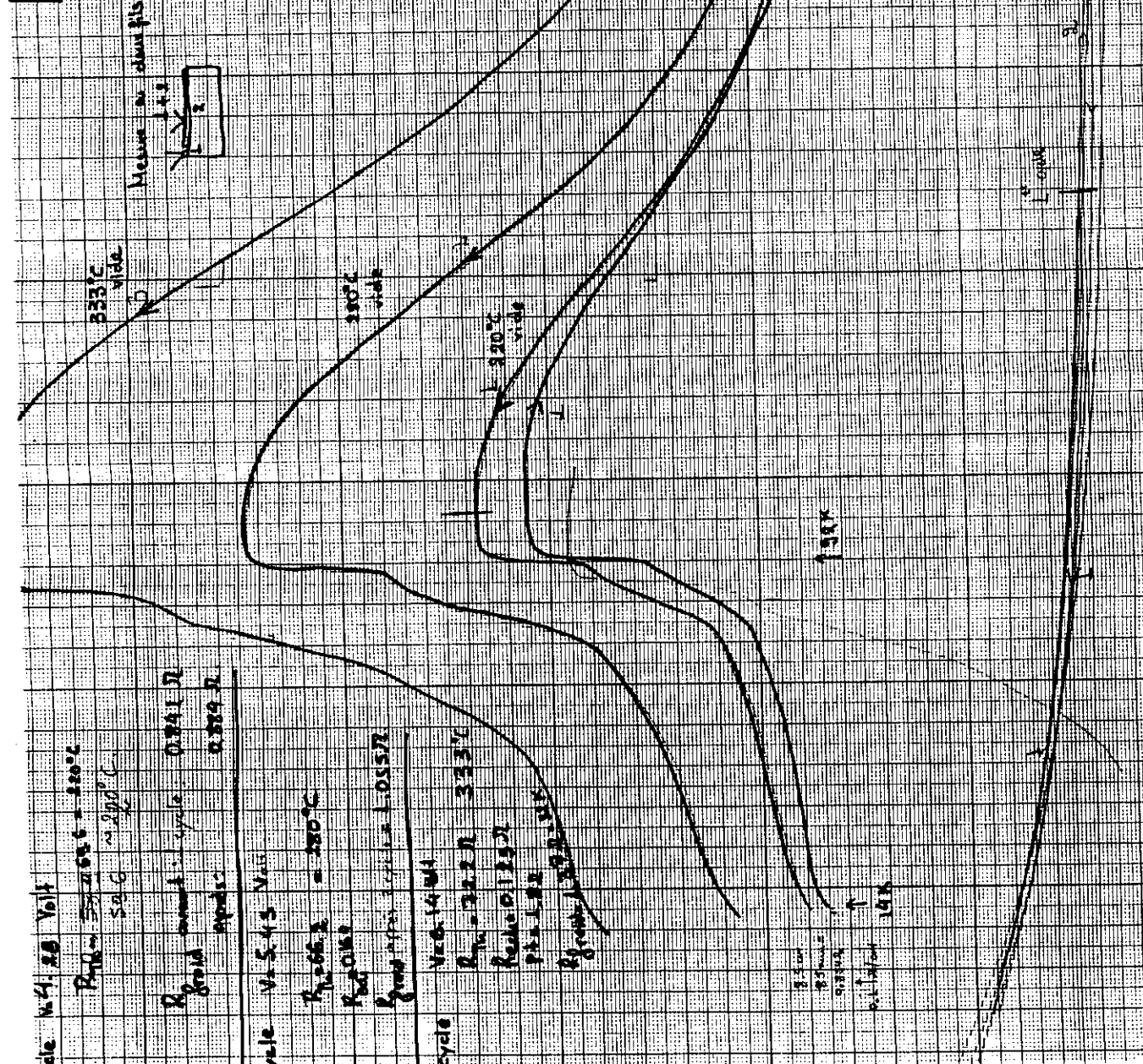


la suite de ci-dessus 15 270

Procédure expérimentale:  
 Mesure à divers points de la courbe de la température en fonction du temps.  
 Mètre à divers points de la courbe de la température en fonction du temps.  
 Réfrigérer à 11 heures de l'après-midi.  
 Répéter en augmentant T.

Chauffage: Tranche 220V-0-220V + variateur sur les deux chauffages dans un parallèle.  
 Les transitions résistives fils en la substance sur la norme de température.

Fig 8  
 (Fig 80) Fig 8d



cycle No 1, 80 Volt  
 $R_{p062} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$

cycle No 2, 80 Volt  
 $R_{p062} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$

cycle No 3, 80 Volt  
 $R_{p062} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$   
 $R_{p0162} = 220 \Omega$

3500  
 3500  
 3500  
 3500

1er cycle  
 2e cycle  
 3e cycle



Traitement sous pression de

cont. 15.

Fig. 9 40  
01 41  
42  
(Fig. 91)

1er cycle  
 $V = 19.9 \text{ ml}$   
 $P_1 = 60 \text{ mmHg} = 800 \text{ mmHg}$

2e cycle  
 $V = 22 \text{ ml}$   
 $P_1 = 60 \text{ mmHg} = 800 \text{ mmHg}$

1er cycle  
50ml  
220°C  
O<sub>2</sub>  
55°C  
vide

30°C  
2e cycle  
22ml  
220°C  
O<sub>2</sub>

Procédure expérimentale

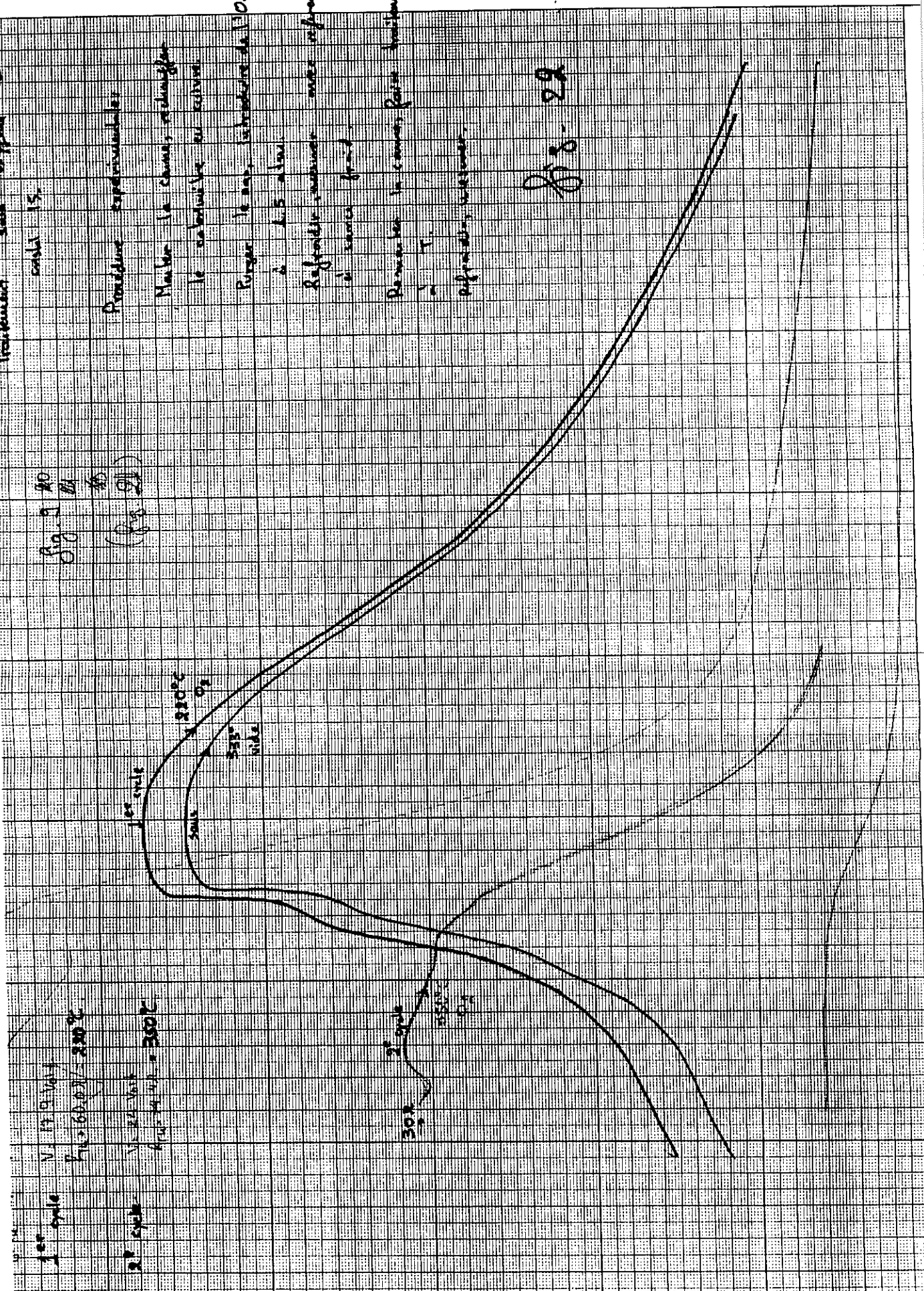
Mettre la chambre, refroidir le substrat et recevoir

Régler le rap. introduction de O<sub>2</sub> à 1.5 atm

Raffraîchir rapidement avec refroidissement à sec

Remettre la chambre rapidement à T. refroidir rapidement

Fig. 92









## REFERENCES CHAPITRE IV

- 1 Y.P. Liu, K. Warner, C. Chan, K. Chen, R. Markiewicz and R.L. Moore, J. Appl. Phys., **66**, 5514 (1989)
- 2 J.W. Ekin, T.N. Larson, N.F. Bergren, A.J. Nelson, A.B. Swartzlander, L.L. Kazmerski, A.J. Panson and B.A. Blankenship, Appl. Phys. Lett., **52**, 1819 (1988)
- 3 A.D. Wieck, Appl. Phys. Lett., **52**, 1017 (1988)
- 4 Y. Suzuki, T. Kusaka, A. Aoki, T. Asyama, T. Yotsuya and S. Ogawa, J.J. App. Phys., **2**, 2463 (1989)
- 5 R. Caton, R. Selim, A.M. Buoncristiani and C.E. Byvik, Appl. Phys. Lett. Sci., 1014 (1988)
- 6 J.W. Ekin, A.J. Panson and B.A. Blankenship, Appl. Phys. Lett., **52**, 331 (1988)
- 7 Y. Lye, T. Tamegai, H. Takeya and H. Takei, J. App. Phys., **272**, 658 (1988)
- 8 K. Mizushima, N. Gagoi, T. Miura and J. Yoshida, App. Phys. Lett., **52**, 1101 (1988)
- 9 T.W. Jing, Z.Z. Wang and N.P. Ong, Appl. Phys. Lett., **55**, 1912 (1989)
- 10 M. Gurvitch, J.N. Valles, A.M. Cucola, R.C. Dynes, J.P. Garuo, L.F. Scheneemeyer and J.V. Vaszczak, Phys. Rev. Lett., **63**, 1008 (1989)
- 11 S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath and N.P. Ong, Phys. Rev., **B37**, 7928 (1988)
- 12 Forro et al, preprint
- 13 H. Srikanth and A.K. Raychaudhuri, Phys. Rev., **B45**, 383 (1992)
- 14 Heinzelmann et al., App. Phys. Lett., **53**, 2447 (1988)
- 15 T. Laegreid, K. Fossheiw, E. Sandvold and J. Julsrud, Nature, **330**, 637 (1987)
- 16 L.A. Rebane, T.A. Finberg, E.N. Feger, G.E. Blumberg and E.R. Joom, Solid State Comm., **65**, 1535 (1988)
- 17 T. Laegreid and K. Fossheim, Europhys. Letters, **6**, 81 (1988)
- 18 R.A. Fisher, J.E. Gordon and N.E. Phillips, Nature, **330**, 601 (1987)
- 19 J.T. Chen, L.E. Wenger, C.J. Mc Ewan and E. de Logothesis, Phys. Rev. Lett., **58**, 1972 (1987)
- 20 R. Calemczuk, E. Bonjour, J.Y. Henry, L. Forro, C. Ayache, N.J.M. Jurgens, J. Rossat-Mignod, B. Barbara, P. Burlet, M. Couach, A.F. Khoder and B. Salce, Interlaken, (1988)





## **CHAPITRE V**

### **RESISTIVITE DANS L'ETAT NORMAL**

- i. Structure de l'YBaCuO et considérations chimiques**
  - ii. Résistivité transverse et longitudinale en fonction du taux d'oxygène**
  - iii. Discussion**
  - iv. Conclusion**
- Références Chapitre V**

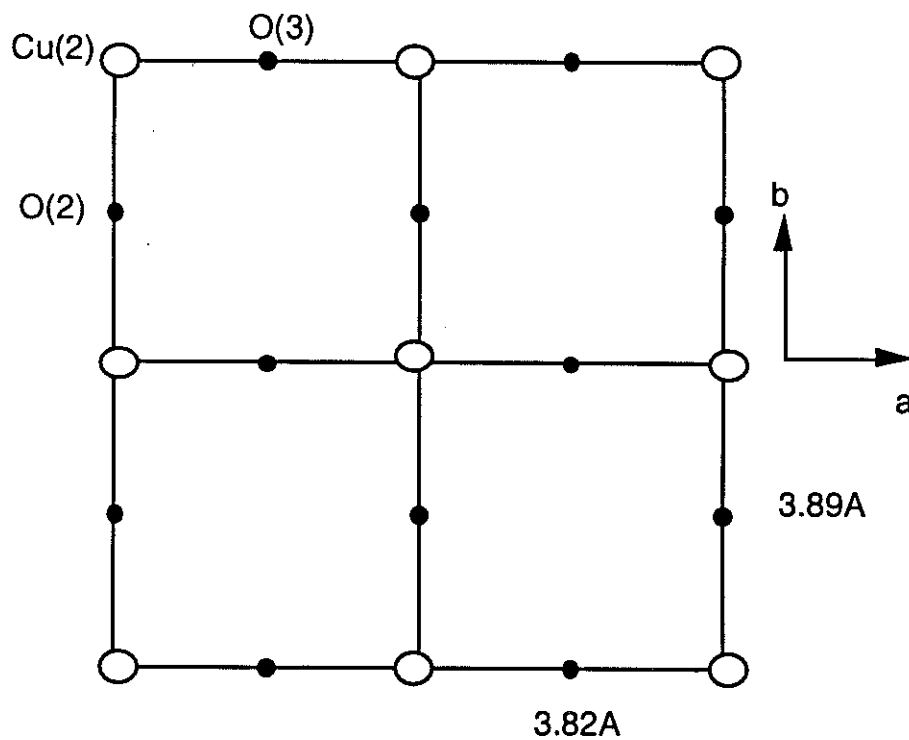
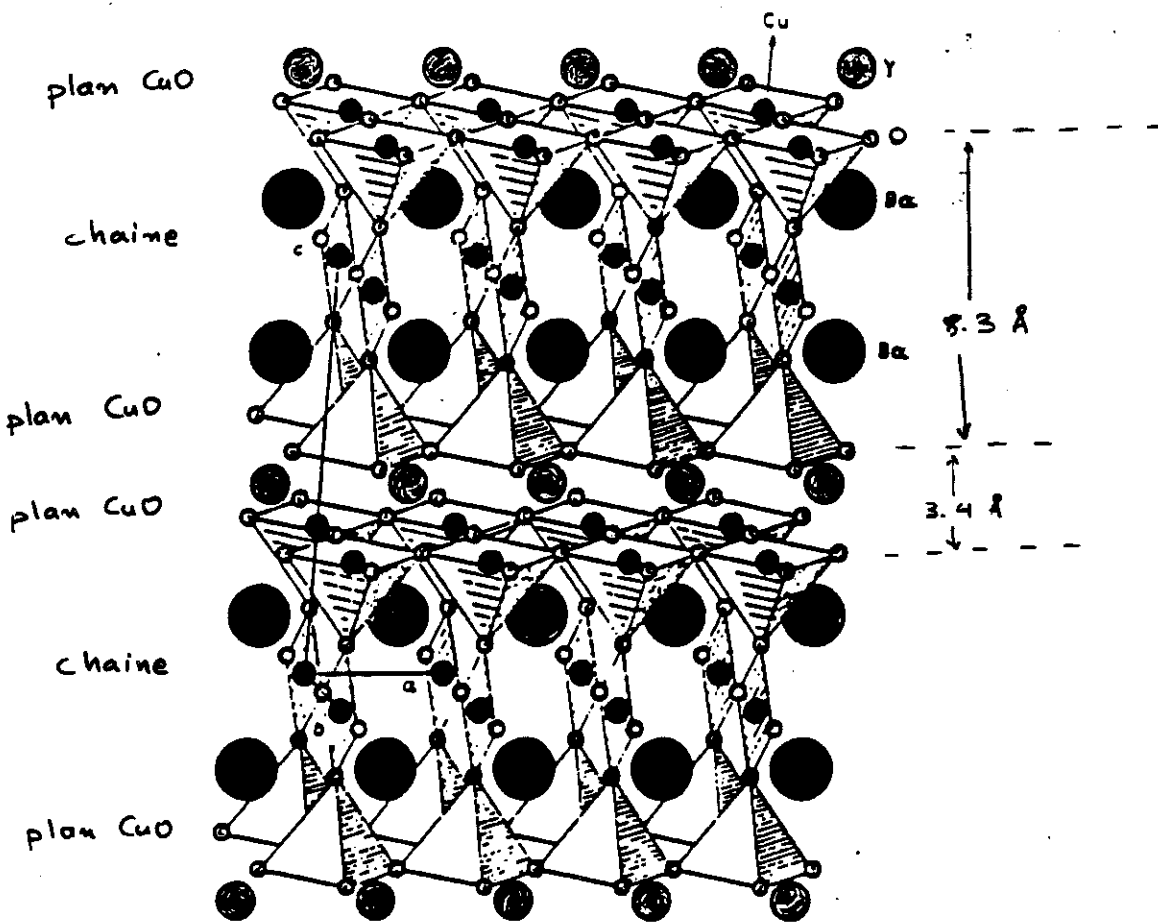


Fig. 1(a) Structure perovskite de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (b) Plans de  $\text{CuO}_2$

## i. Structure et considérations chimiques

La structure du composé  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$  pour  $x=7$  est montrée fig. 1(a).

Elle se compose des plans de  $CuO_2$  de nature chimique très stable (arrangement carré, fig. 1b) comme l'indiquent les distances interatomiques. Taille du carré :  $3.82\text{Å} \times 3.89\text{Å}$ . Les Oxygènes de 4 carrés différents forment la base d'une pyramide, au sommet de laquelle se trouve un autre oxygène.

Cu(2) : plans

O(2),O(3) : plans

O(4) : sommet des pyramides

Au dessus des pyramides et entre les plans, se trouve un réseau carré de cuivre, à l'image du cuivre sur les plans. Ce réseau peut contenir de l'oxygène faiblement lié, qui est très mobile. Pour la composition  $x=7$  l'oxygène est rangé sur des chaînes selon l'axe b. Pour les valeurs de  $x$  inférieures, l'arrangement de l'oxygène est plus compliqué conduisant à la présence de lacunes dans les chaînes.

Cu(1) : chaînes

O(1) : chaînes

Paramètre c :  $11.70\text{Å}$  pour  $x=7$

Distance entre les plans  $CuO_2$  les plus proches (séparés d' Ytrium) :  $3.4\text{Å}$

Distance entre les plans  $CuO_2$  les plus éloignés (séparés des chaînes) :  $8.3\text{Å}$

Formule chimique :  $Y_1 Ba_2 Cu(1)_1 Cu(2)_2 O(2)_2 O(3)_2 O(4)_2 O(1)_x$

Bilan des charges pour  $x=0$  (pas d'oxygène dans le réseau carré entre les plans)

Y:  $3^+$  =  $3^+$

Ba:  $2 \times 2^+$  =  $4^+$

Cu:  $2 \times 2^+ + 1 \times 1^+$  =  $5^+$

O:  $6 \times 2^-$  =  $12^-$

Ce composé existe, est antiferromagnétique et isolant.

Balance des charges possible pour  $x=0.5$  ( sans hypothèses particulières sur l'arrangement de l'Oxygène en chaînes)

Y:  $3^+$  =  $3^+$

$$\text{Ba} : 2 \times 2^+ = 4^+$$

$$\text{Cu} : 3 \times 2^+ = 6^+$$

$$\text{O} : 6.5 \times 2^- = 13^-$$

Ce composé n'existe pas. La balance des charges s'effectue de manière plus complexe : pour  $x=0.5$  tous les Cu(1) (chaînes) ne se transforment pas en  $\text{Cu}^{++}$  mais il restent quelques uns dans l'état  $1^+$ . Par conséquent, un dopage des plans avec des trous est observé. Le composé devient métallique, la supraconductivité apparaît ( $T_c \sim 40\text{K}$ ) et l'antiferromagnétisme disparaît.

Balance des charges possible pour  $x=7$  (?)

$$\text{Y} : 3^+ = 3^+$$

$$\text{Ba} : 2 \times 2^+ = 4^+$$

$$\text{Cu} : 2 \times 2^+ + 1 \times 3^+ = 7^+$$

$$\text{O} : 7 \times 2^- = 14^-$$

Ce composé n'existe pas, car le cuivre n'est pas stable dans l'état  $\text{Cu}^{3+}$ . En réalité on a :

$$\text{Y} : 3^+ = 3^+$$

$$\text{Ba} : 2 \times 2^+ = 4^+$$

$$\text{Cu} : 3 \times 2^+ = 6^+$$

$$\text{O} : 7 \times 2^- = 14^-$$

Balance des charges déficitaire :  $1^-$

Le système n'est donc pas stoechiométrique, mais il est dopé avec des trous. Ces trous se situent principalement dans les plans, sont délocalisés et donnent un caractère métallique au composé. On a approximativement un trou (porteur de charge) par maille élémentaire. Ceci correspond à une densité de porteurs de  $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

La variation des paramètres de la maille en fonction de l'Oxygène est montrée fig. 2. Comme on voit, un supplément d'oxygène réduit la hauteur de la maille et allonge la direction  $b$  (chaînes).

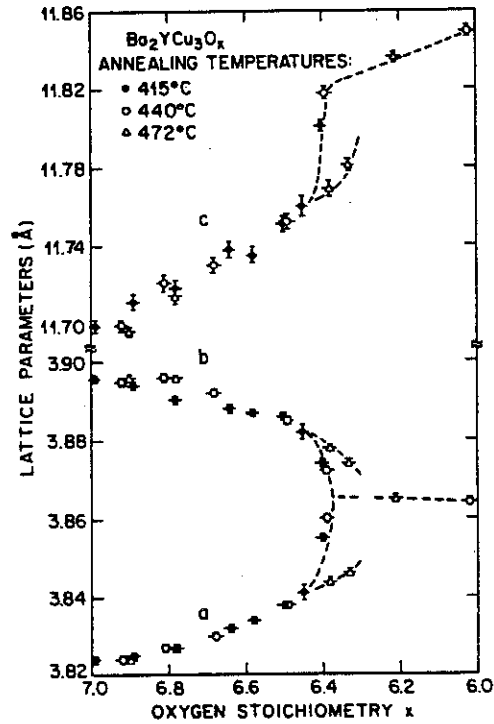


Fig.2 Variation des paramètres de la maille en fonction du contenu en oxygène (réf.1)

Après ces considérations générales de valence chimique regardons les choses plus en détail. Les unités chimiques essentielles pour l'insertion d'Oxygène dans l' $YBaCuO$  sont montrées fig. 3(a). Leur position relative vis-à-vis l'ensemble de la structure est montrée fig. 3(b).

Examinons d'abord le dopage avec  $x=0.5$ . Deux distributions possibles sont envisagées dans le réseau carré de  $Cu(1)$  (qui ne contient pas d'oxygène pour  $x=0$ ) :

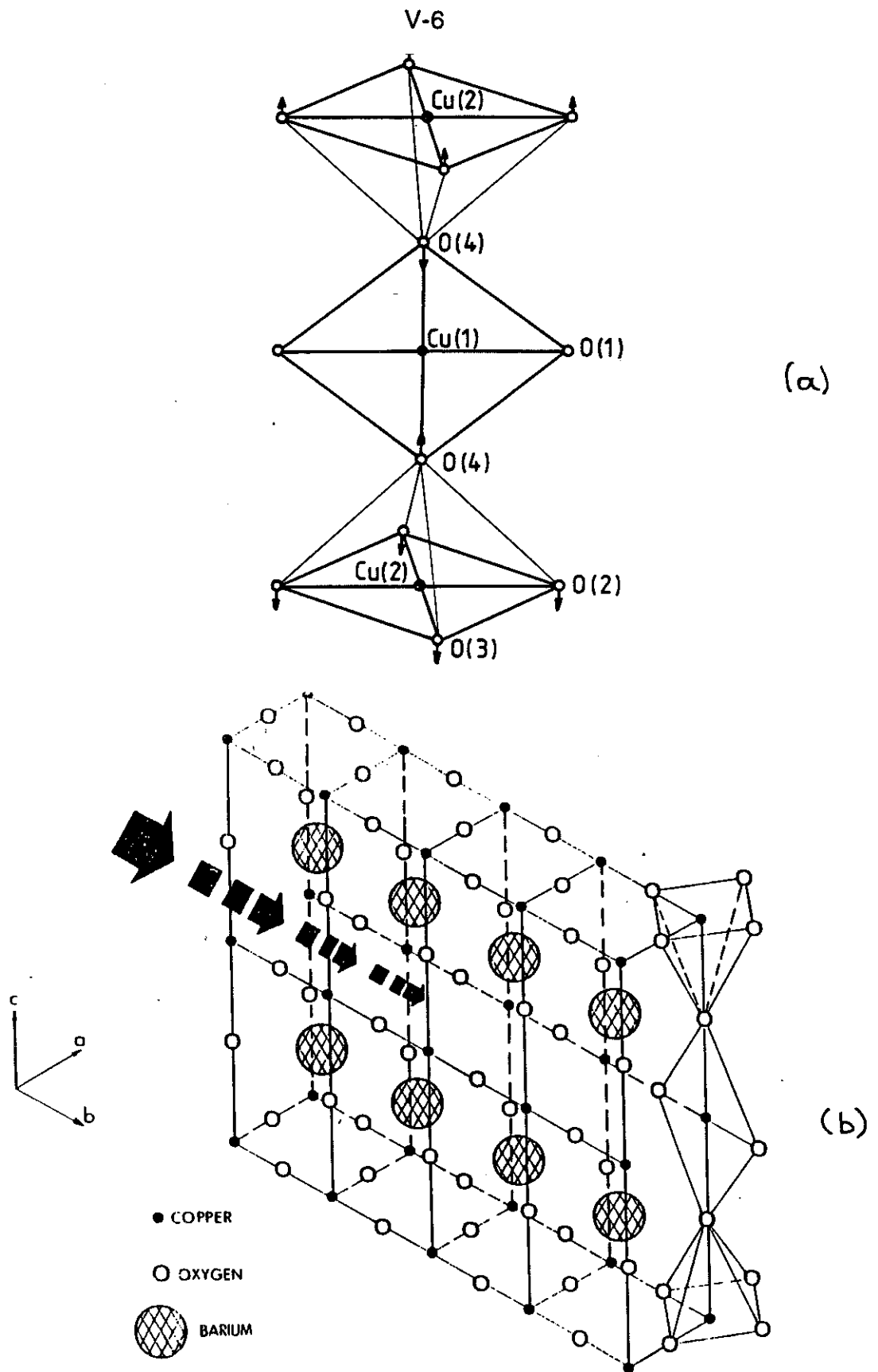


Fig.3 (a) L'unité chimique essentielle responsable pour le transport de charge entre les plans et les chaînes (réf.2)  
 (b) Position de cette unité dans la structure. la flèche désigne la direction d'insertion de l'oxygène

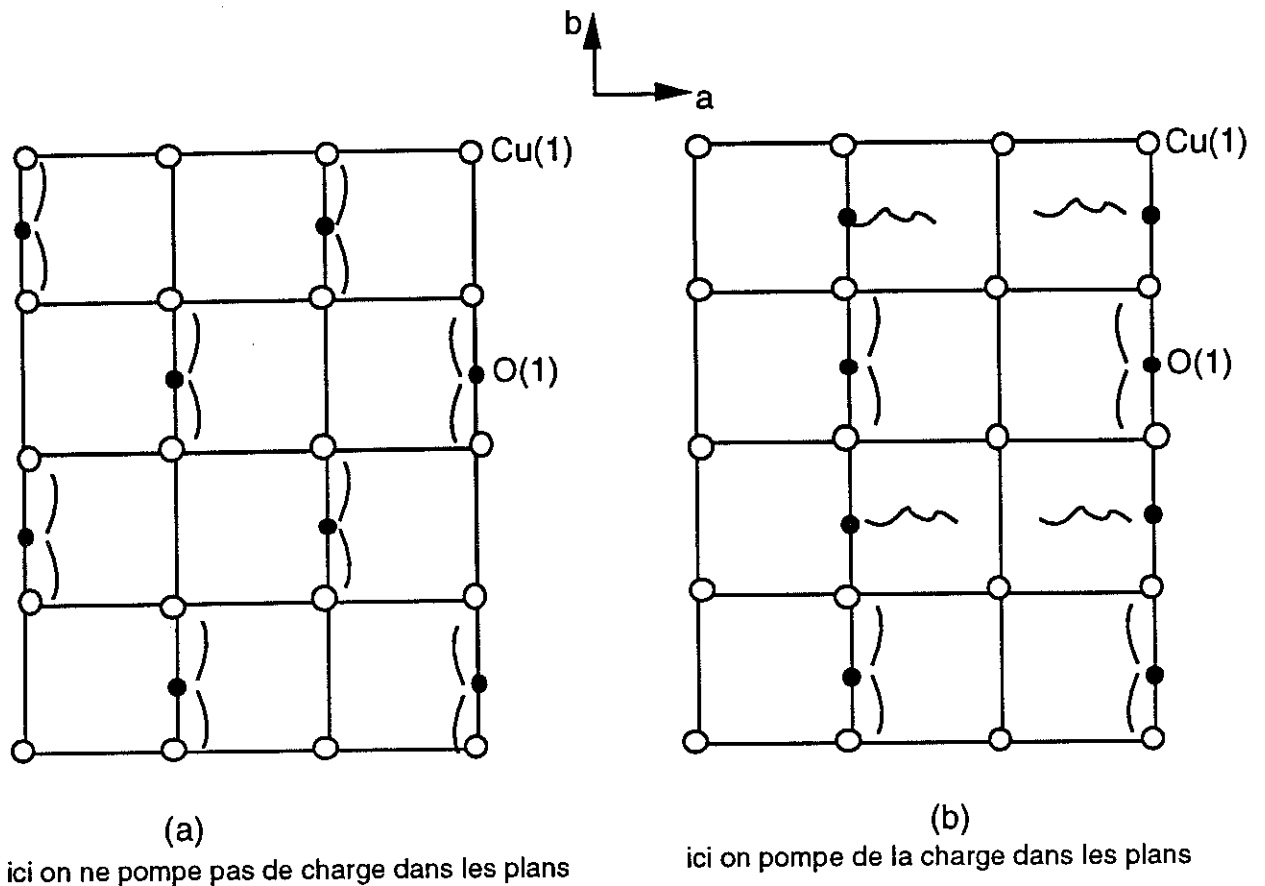


Fig. 4 Configurations possibles de l' O(1) pour  $x=0.5$

Les deux configurations 4(a) et 4(b) correspondent à 0.5 O(1) par maille élémentaire (désignée par un carré). La différence essentielle est la suivante : Dans le cas (a) l'oxygène prend un électron de chacun de ses deux cuivres voisins. Avec cet arrangement tous les cuivres du réseau sont transformés en  $\text{Cu}^{2+}$  et les plans  $\text{CuO}_2$  ne sont nullement affectés.

Dans le cas (b) (arrangement avec une chaîne sur deux entièrement remplie) les cuivres sur les chaînes ont deux oxygènes comme premiers voisins tandis que ceux sur les chaînes vides n'en ont point. Les cuivres qui ont deux oxygènes (un de chaque côté) devraient se rendre dans l'état  $\text{Cu}^{3+}$  pour satisfaire l'oxygène. Ceci étant interdit, on a la création des trous dans les plans voisins de  $\text{CuO}_2$ . Les cuivres qui sont dans les chaînes vides ne sont pas affectés et restent toujours dans l'état  $\text{Cu}^{1+}$ .

Comment savoir laquelle des deux configurations correspond à la réalité? Examinons la courbe de  $T_c$  en fonction du dopage (fig.5). Comme on voit,



la supraconductivité apparaît déjà à  $x=0.4$ . La supraconductivité étant clairement liée avec l'apparition des porteurs dans les plans, on conclut que la situation (b) est plus réaliste. L'explication de la variation du nombre des Cu(1) transformés en Cu<sup>2+</sup> en fonction du taux d'oxygène est la suivante (réf. 2):

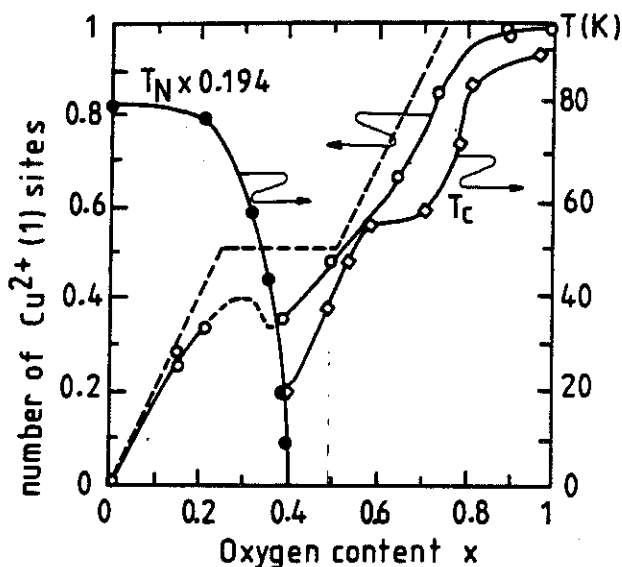
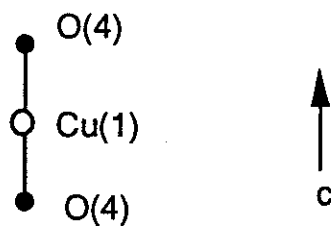


Fig. 1. The number of Cu<sup>2+</sup> (1) sites ( $n_{Cu^{2+}(1)}(x)$ ), (after Ref. 9), the Neel temperature ( $T_N$ ) and the superconducting transition temperature ( $T_c$ ) as a function of O(1) doping ( $x$ ) in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . The dashed curve represents  $n_{Cu^{2+}(1)}(x)$  for an idealized situation of O(1) ordering discussed in the text.

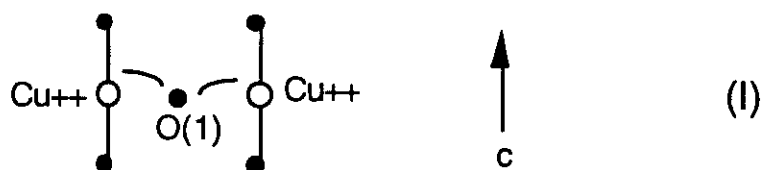
Fig. 5 Variation de  $T_c$ ,  $T_N$  et  $n[Cu(1)2^+]$  en fonction du doppage en oxygène (réf.3)

**0 < x < 0.25**

L'oxygène se situe aléatoirement dans le réseau Cu(1). Chaque oxygène est situé entre deux molécules verticales Cu-O de type :

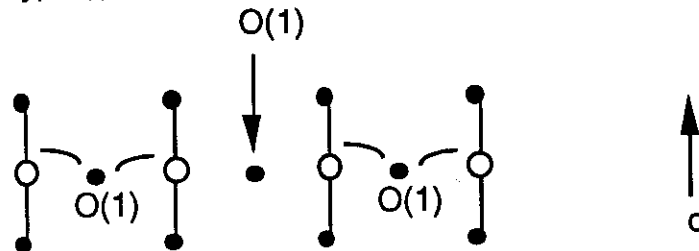


et crée des complexes moléculaires du type (I) :



**0.25 < x < 0.4**

L'oxygène supplémentaire se met préférentiellement sur des chaînes (une chaîne remplie-une chaîne vide). Ceci amène à placer un Oxygène entre deux unités de type (I) :



L'oxygène désigné par une flèche pompe des électrons dans le plan basal pour se lier à la structure (la valence  $\text{Cu}^{3+}$  n'est pas permise). Ceci amène à la création des trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  et par conséquent à une chute de  $T_N$  (température de Néel).

**x = 0.5**

Une chaîne entièrement remplie est alternée avec une chaîne entièrement vide. La création des trous dans les plans  $\text{CuO}_2$  a conduit à un affaiblissement des liaisons des O(2), O(3) dans les plans. Au dessus d'une concentration critique d'oxygène ( $x \sim 0.4$ ) les électrons oscillent d'avant en arrière entre les plans  $\text{CuO}_2$  et les chaînes pour optimiser les liaisons des O(1) (chaînes) mais aussi celles des O(2) et O(3) (plans). L'apparition de ce transfert de charge dynamique est lié à l'apparition de la supraconductivité.

**0.5 < x < 0.8**

Les chaînes qui jusqu'à maintenant étaient vides commencent à se remplir avec des oxygènes, au début aléatoirement et en suite de manière à éviter d'avoir deux oxygènes de part et d'autre de Cu(1). La valence du Cu(1) est affectée, mais pas celle des plans. En conséquent,  $T_c$  n'augmente plus et on observe un plateau.

**0.8 < x < 1**

Des oxygènes supplémentaires peuvent être liés uniquement dans le cas où l'on crée de nouveau des trous dans les plans. Comme pour le régime  $0.25 < x < 0.5$  les trous sautent en avant et en arrière entre les chaînes et les plans. En conséquent,  $T_c$  augmente. Au dessus de  $x = 0.92$   $T_c$  n'augmente plus, et peut-être existe-t-il un légère chute (réf. 4).

## ii. Résistivité transverse et longitudinale en fonction du dopage.

### A. Résistivité longitudinale

Une caractéristique principale des composés haut  $T_c$  est leur résistivité qui est linéaire en  $T$  pour une plage de température anormalement étendue. Dans un métal classique une résistivité linéaire en  $T$  est observée pour des températures relativement élevées (jusqu'à  $\theta_D/4$ ) à cause des collisions électron-phonon. A plus basses températures une loi en  $T^5$  est attendue pour les phonons (réf. 5), mais souvent on observe un crossover en  $T^2$  dû aux interactions électron-électron prévues dans la théorie de liquide de Fermi (réf. 6). A titre de comparaison nous montrons fig. 6 la résistivité d'un métal pur classique (Pt,  $\theta_D = 230K$ ) et d'un YBaCuO. Comme on voit, dans le cas du métal classique la linéarité persiste jusqu'à  $\sim 40K$ . Ainsi les composés à température critique élevée (90K) ne permettent pas de faire le tri entre un mécanisme conventionel ou non conventionel.

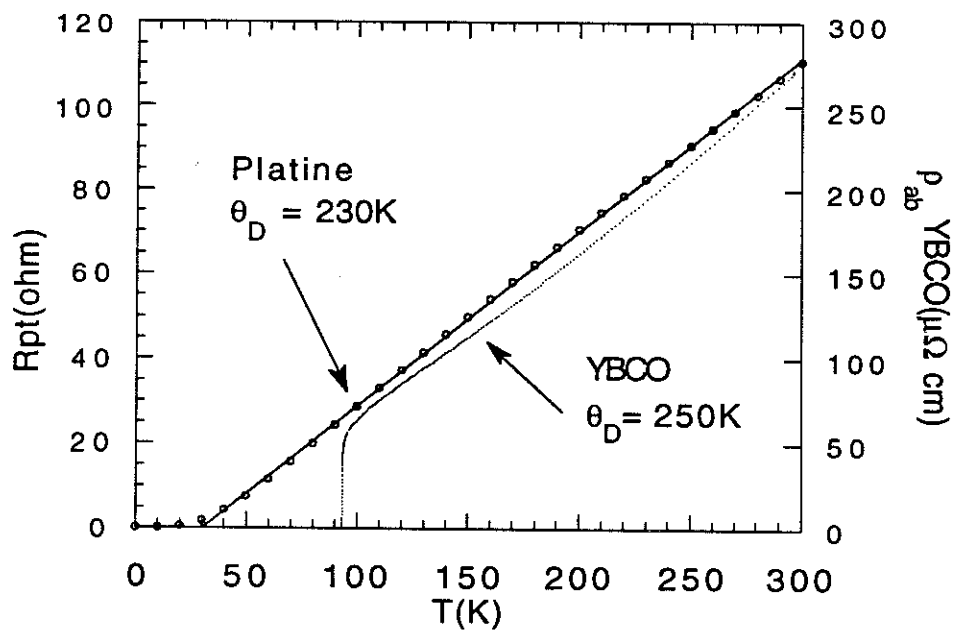


Fig. 6 Résistivité d'un métal pur et d'un supraconducteur à haute température critique.

L'apparition d'un nouveau composé appartenant toujours à la famille des oxydes de cuivre mais avec un  $T_c$  bas ( $T_c=8.5K$ ) a été cruciale à ce sujet. Ce composé au bismuth appelé "2201" ( $Bi_{2+x}Sr_{2-y}CuO_{6-\delta}$ ) a une résistivité linéaire en  $T$  tout le long à partir des hautes températures (700K) jusqu' à  $T_c$  (fig. 7, réf. 7). Ce comportement est totalement inexplicable dans le cadre des théories classiques.

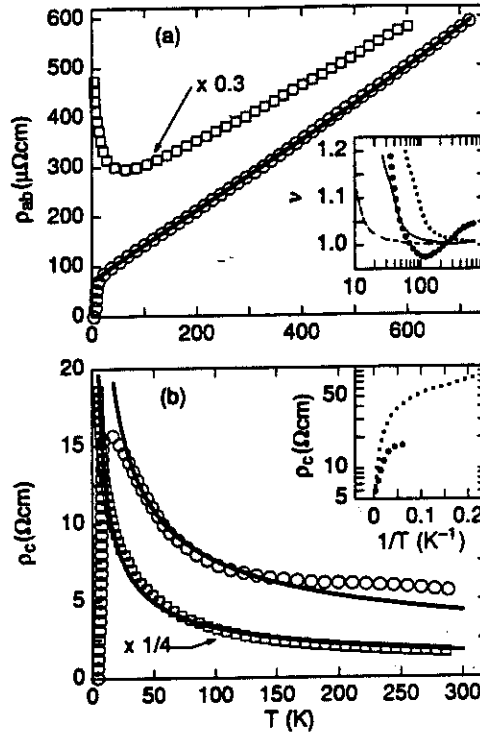


Fig. 7 Résistivité linéaire en  $T$  de 700K-10K du composé 2201 (réf.7)

De surcroît, la linéarité persiste même pour des taux de dopage faibles (fig.3, réf.8). Ainsi la résistivité longitudinale n'est pas très sensible au dopage, à part une augmentation de la valeur absolue de la résistivité et de la résiduelle. Par contre la résistance transverse est très sensible au dopage.

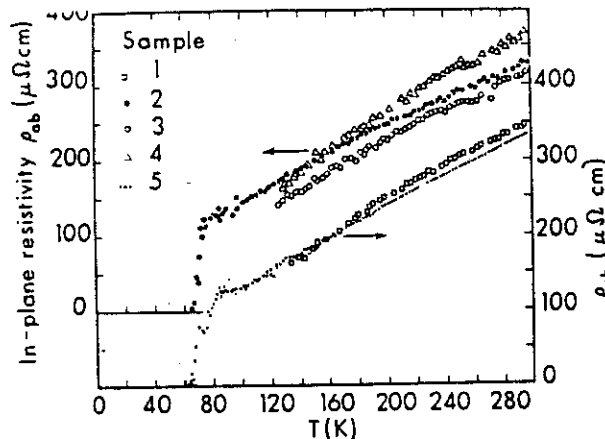


Fig.8 Résistivité longitudinale linéaire en  $T$  pour YBaCuO sous-dopé ( $T_c=60K$ )

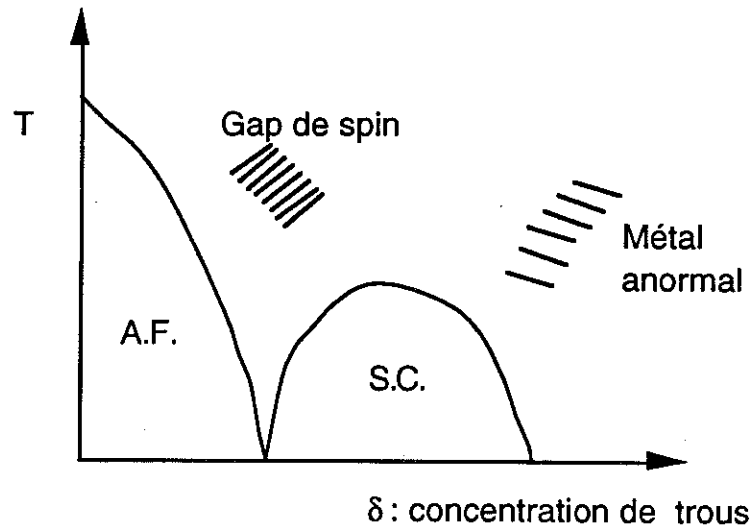
B. Résistivité transverse.

Fig. 9 Diagramme de phase générique des supraconducteurs haut  $T_c$ .

La résistivité selon l'axe  $c$  des supraconducteurs à haut  $T_c$  est encore mal comprise. Cette résistivité montre des comportements contradictoires selon le nombre de trous dans les plans  $\text{CuO}_2$ . Une controverse ( $\rho_c$  métallique ou semiconducteur) a paru surtout pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . Ce composé est le mieux étudié aujourd'hui, et les échantillons sont maintenant de très bonne qualité. Les autres composés ont des diagrammes de phase extrêmement compliqués et il est très difficile de contrôler la stoechiométrie exacte. Un défaut très courant est l'intercroissance des phases parasites voisines de la phase nominale.

Les premiers rapports pour un  $\rho_c$  semiconducteur (réf. 9-10) ont été à la base de la suggestion de P.W. Anderson que les états électroniques sont confinés dans les plans de  $\text{CuO}_2$  donnant naissance à un état RVB ("resonating valence bond") responsable à la fois pour la supraconductivité et les propriétés exceptionnelles de l'état normal. Ce modèle propose une résistivité intrinsèque selon l'axe  $c$  du type :  $\rho_c \sim 1/T$ . Les excitations de charge et de spin étant séparés dans les plans, il faut une collision entre les "holons" et les "spinons" pour créer des vrais électrons qui vont traverser les plans. Le nombre de vrais électrons est proportionnel au taux des collisions et donc à  $T$ . Ceci donne une *conductance* selon l'axe  $c$  linéaire en  $T$ . Le temps

de colision est inversement linéaire en T car il s'agit des colisions bosons-fermions ("holons" et "spinons") et non pas fermions-fermions comme dans un liquide de Fermi. Les mêmes arguments marchent en sens inverse pour la *résistivité* dans les plans qui linéaire en T. La relation proposée est :

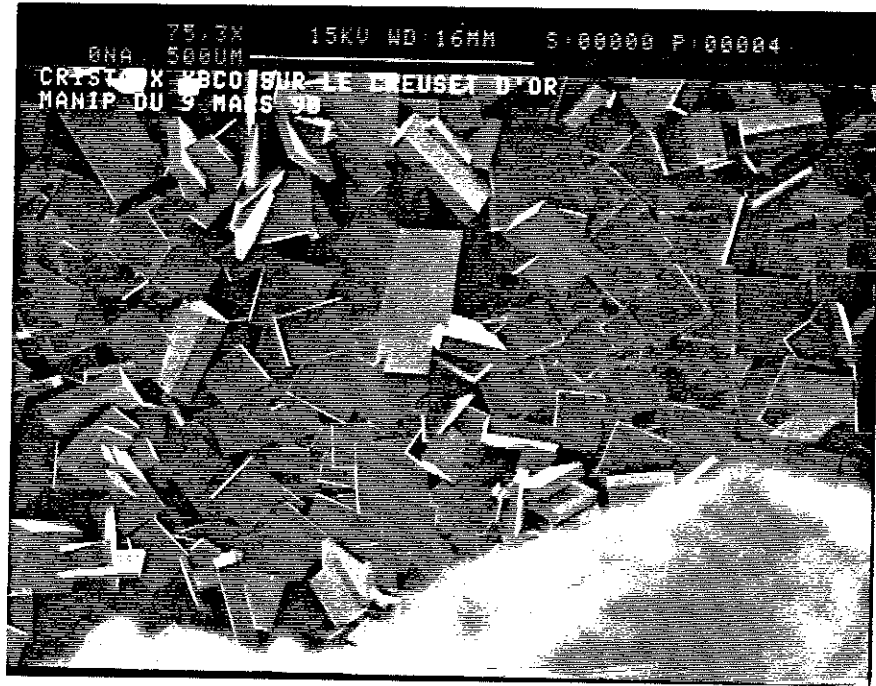
$$\rho_c = B/T + AT$$

Le terme linéaire provient de la contribution parasite des plans. Pour une mesure parfaite ce terme serait absent. Ce modèle n'est plus valable si un comportement métallique est observé selon l'axe c.

D'autres travaux, à la suite de ceux de Tozer et al et Hagen et al, ont contesté ce comportement semiconducteur (réf. 11-13). L'absence de consensus venait des incertitudes expérimentales dûes à des compositions non uniformes, de la présence des défauts, des distributions de courant non homogènes, des contribution de  $\rho_b$ , des problèmes liés aux contacts... Nous avons abordé ce problème avec un soin extrême concernant la méthode de mesure (contrôle de la géométrie des contacts par lithographie) mais aussi en ce qui concerne la qualité des échantillons. Nos cristaux sont élaborés au laboratoire par Pascal Lejay, et nous choisissons ceux qui n'ont pas de défauts visibles. Malgré la difficulté expérimentale nous avons travaillé avec des échantillons très petits, qui sont des parallélépipèdes parfaits, avec des faces miroirs de taille typique  $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$ . La petite taille des cristaux est nécessaire pour une bonne homogénéité du contenu en oxygène après un long recuit. Les grands cristaux ( $\sim 1\text{mm}$ ) sont extrêmement difficiles à oxyder, à cause de la diffusion lente de l'oxygène le long des chaînes. Nous avons mesuré trois types d'échantillon :

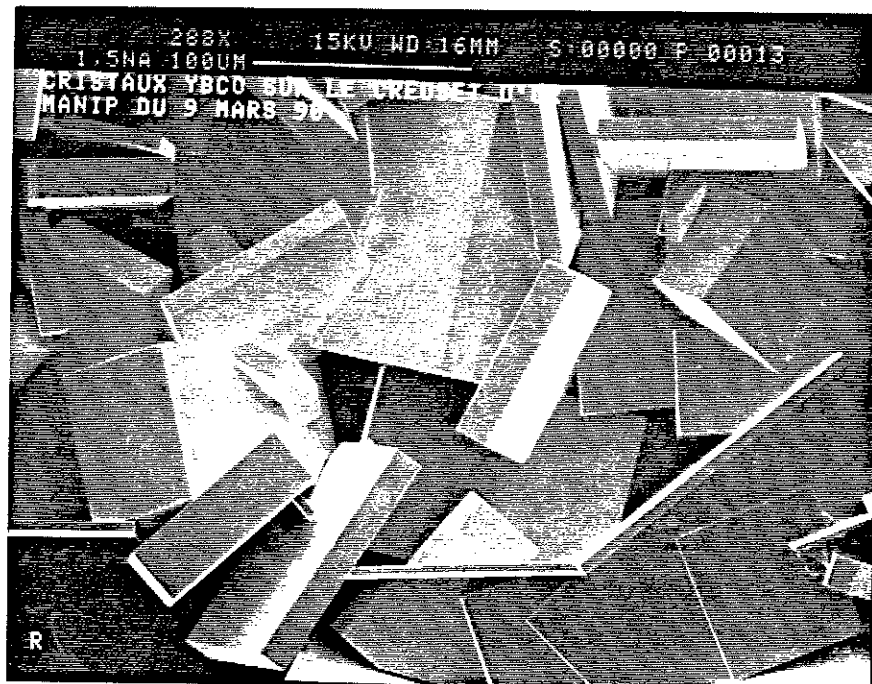
- a. Cristaux poussés dans un flux constitué de  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , sans étape de recuit ultérieure.

Ces échantillons sont supraconducteurs avec un taux d' O très variable et des  $T_c$  entre 60K et 85K. En général ils sont mâclés et appartiennent à la phase orthorombique. La concentration d'oxygène n'est pas optimisée et elle n'est pas homogène. Les résultats sur ce cristaux sont montrés fig. 10.



500 μm

*— direction de la coupe de la lame*



100 μm

Photos des cristaux YBaCuO poussés au laboratoire par Pascal Lejay

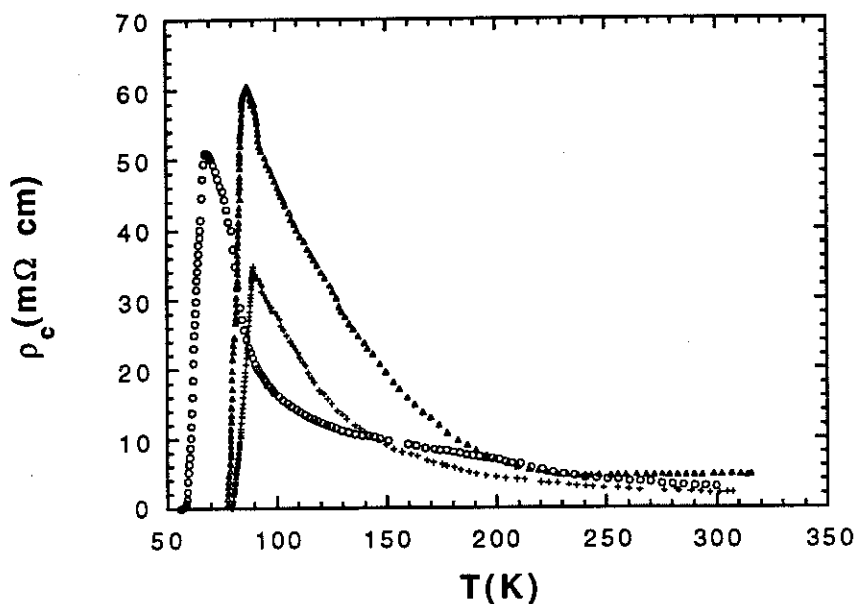


Fig. 10 Résistivité transverse des cristaux YBaCuO non recuits ( $T_c$  entre 60K et 85 K).

On observe un comportement de type semiconducteur, d'autant plus prononcé que le  $T_c$  est faible. La transition supraconductrice est assez large, indiquant les problèmes d'homogénéité.

**b.** Mêmes cristaux, recuits sous  $O_2$  pendant 20 jours à  $420^\circ C$ .

Sur ces échantillons on observe un comportement différent : une dépendance linéaire en  $T$  apparaît à haute température. A basse température on observe soit un plateau, soit une très légère remontée avec un minimum vers 130K.



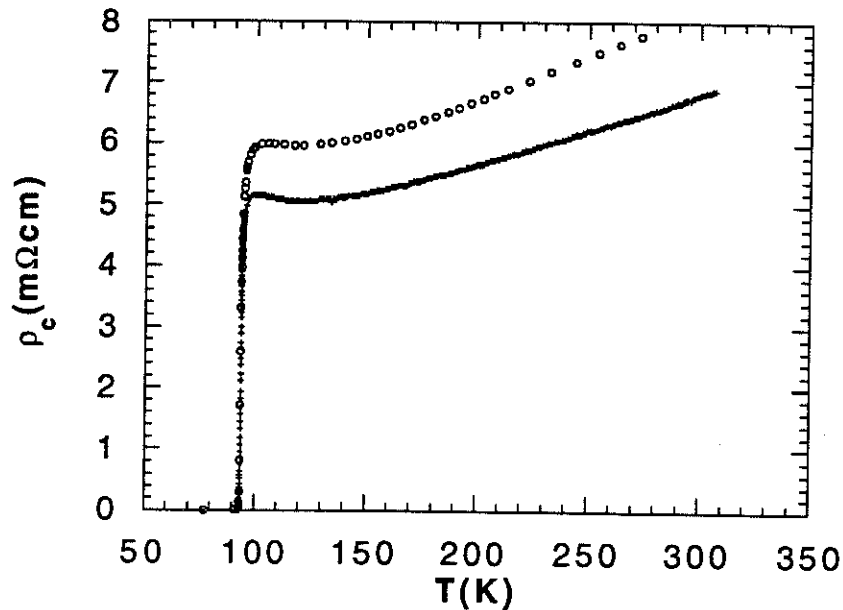


Fig. 11 Résistivité transverse des cristaux oxygénés pendant 20 jours.  
 $T_c=93.4-93.6\text{K}$

La transition est très étroite (en général  $< 0.3\text{ K}$ ) et montre la bonne homogénéité en oxygène. Le haut  $T_c$  indique un taux de dopage optimum ( $x\sim 0.92$ )

c. Cristaux dopés au Nickel. ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-\delta}\text{Ni}_\delta\text{O}_{6+x}$ ).

Ces cristaux ont été fabriqués par Z.Z.Wang dans le but d'étudier l'effet des impuretés dans la résistivité résiduelle de l' $\text{YBaCuO}$ . Pour les cristaux très faiblement dopés ( $\delta=0.03$ ) on observe le même type de comportement que en b. Pour les dopages plus forts ( $x=0.2$ ) on observe un comportement nettement métallique. Ceci peut être expliqué par l'action du Ni qui substitue le Cu dans les plans. Le Ni est un ion plus grand que le Cu et agit comme un centre tridimensionnel de collisions pour envoyer les électrons d'un plan à l'autre.

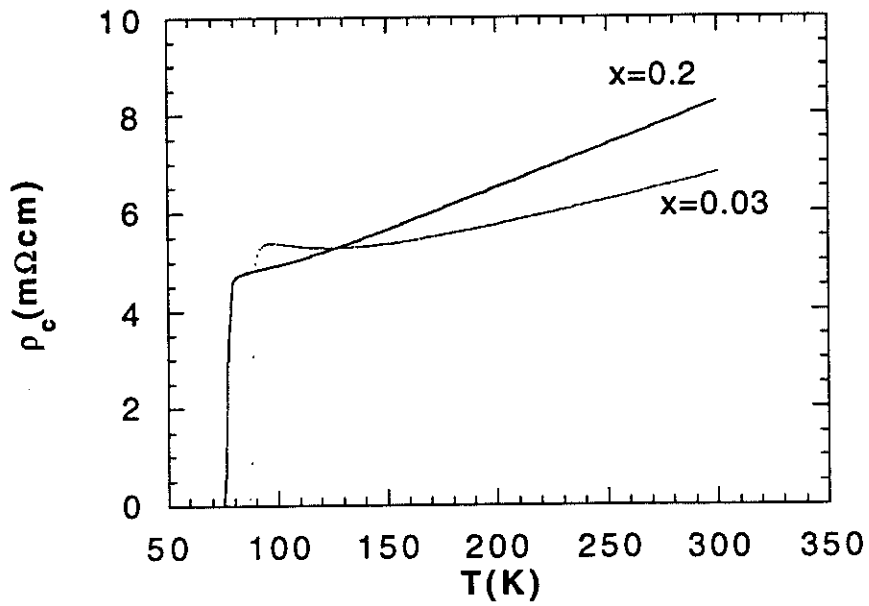


Fig. 12 Résistivité transverse des cristaux YBaCuO doppés au Ni.

Pour les autres composés à part l' YBaCuO, on trouve dans la littérature une prépondérance d'un mécanisme activé (fig. 13, réf. 14) :

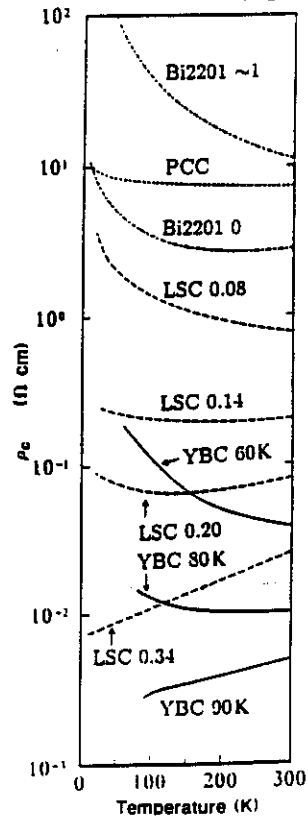


Fig. 13 Résistivités transverses de divers composés haut  $T_c$  (réf.14)

La coexistence des deux comportements (semiconducteur et métallique) dans ces composés, nettement visualisée dans ceux qui montrent un minimum de résistivité (fig.11) est intrigante. Il paraît très difficile de les expliquer séparément pour le même composé. Nous proposons ici une nouvelle interprétation. Notre modèle suggère une courbe universelle  $\rho_c(T)$  qui décrit globalement tous ces comportements différents. Cette courbe est montrée fig. 14 et est décrite mathématiquement par la formule suivante :

$$\rho_c(T) = \rho_0 T \exp(T_0/T) \quad (1)$$

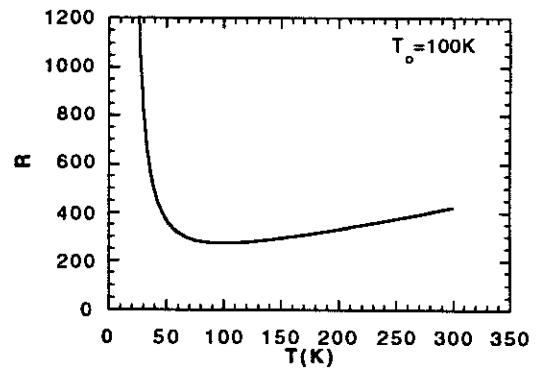
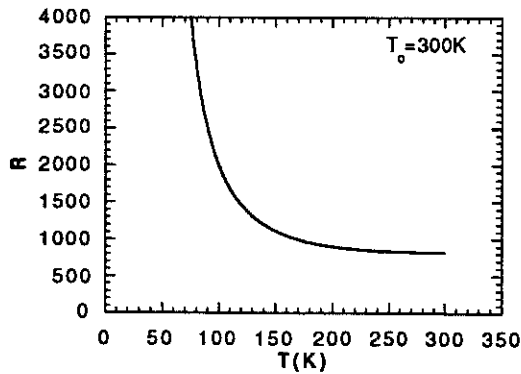
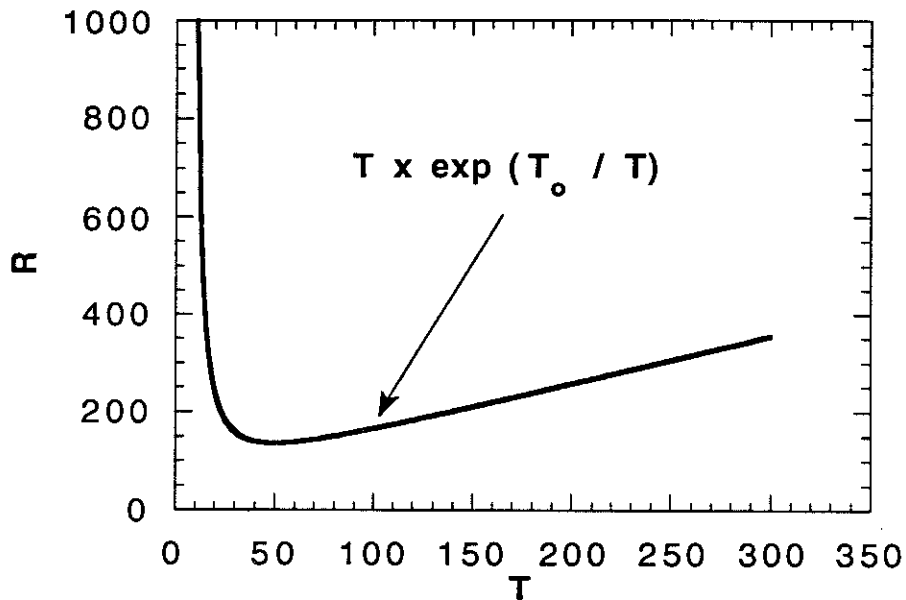


Fig. 14 (a). Allure générale du  $\rho_c$  (b)  $T_0=300K$  (c)  $T_0=100K$

La formule (1) a les caractéristiques suivantes :

- a. A température nulle la résistance est infinie. Ceci vient de la dominance du terme exponentielle à basses températures.
- b. A température élevée la résistance montre une dépendance linéaire en T, car le terme exponentiel tend vers une constante quand  $T \gg T_0$ .
- c. Un crossover entre les deux comportements avec apparition d'un minimum est observé près de  $T=T_0$ .

La formule (1) peut décrire la résistivité transverse de l'YBaCuO si le paramètre  $T_0$  (correspondant à une barrière d'énergie) est ajustable. Prenons par exemple  $T_0 \sim 300\text{K}$ . Dans ce cas la résistivité est activée entre 300 K et  $T_c$  (fig. 14b). Prenons maintenant  $T_0$  petit (p.e.  $T_0 = 100\text{K}$ ). La résistivité est semi-métallique dans la même gamme de température (fig. 14c), avec un minimum vers  $T=100\text{K}$ . Les fluctuations supraconductrices près de  $T_c$  baissent la résistivité donnant naissance à un plateau.

Expliquons maintenant l'origine physique des deux termes de l'eq. (1). Le modèle ultra simple de la théorie cinétique nous donne

$$1/\rho = ne^2 \tau / m \quad (2)$$

En comparant avec (1) nous avons:

$$n = (\text{cte}) \exp(-T_0 / T) \quad (3)$$

$$\tau = (\text{cte}) / T \quad (4)$$

Eq (3) nous dit que le nombre de porteurs est activé thermiquement. L'origine de ce terme peut être la suivante : Comme on a vu, à partir de  $x=0.4$  le transfert de la charge s'effectue de manière dynamique. Pendant ce processus le Cu(1) (chaînes) oscille entre les états de valence  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{++}$ . *Comme cela a été démontré par les expériences de XAFS (réf. 15) il existe une barrière de potentiel entre ces deux états.* Cette barrière de potentiel est inhérente à la structure chimique, donc il s'agit d'un effet intrinsèque. Mustre de Leon et al ont trouvé  $U \sim 120\text{-}200\text{K}$  compatible avec l'ordre de grandeur de  $T_0$ . L'existence de cette barrière d'énergie, prouvée par XAFS, est inhérente au mécanisme de transfert de charge selon l'axe c (réf.16). Pourtant, jusqu'à aujourd'hui, aucune corrélation n' était faite entre ce travail expérimental et les caractéristiques particulières de la résistivité selon l'axe c. On ne voit pourtant pas comment on peut négliger l'existence de cette barrière : il est clair que les électrons susceptibles de sauter d'un plan à l'autre doivent

passer par les chaînes, et doivent donc surmonter la barrière de potentiel qui sépare énergétiquement les états de valence du Cuivre.

Pour les différents composés,  $U$  peut varier. Par exemple, dans les composés au Bi ou au Tl les chaînes Cu-O sont remplacées par de plans fortement polarisables de Tl-O ou Bi-O.  $U$  peut aussi varier en fonction du dopage :  $U$  baisse quand on augmente le dopage (réf. 17). Ceci explique la variation de  $T_0$  en fonction de  $x$  qu'on a introduit à (1) de manière phénoménologique, et aussi la variation de  $T_0$  selon les différents composés.

Nous avons tracé fig. 15 les différents "fits" utilisant l'expression (1) et l'expression de Anderson et Zou (réf.18):

$$\rho_c = AT + 1/T \quad (6)$$

Nous voyons que l'accord est nettement meilleur pour notre formule.

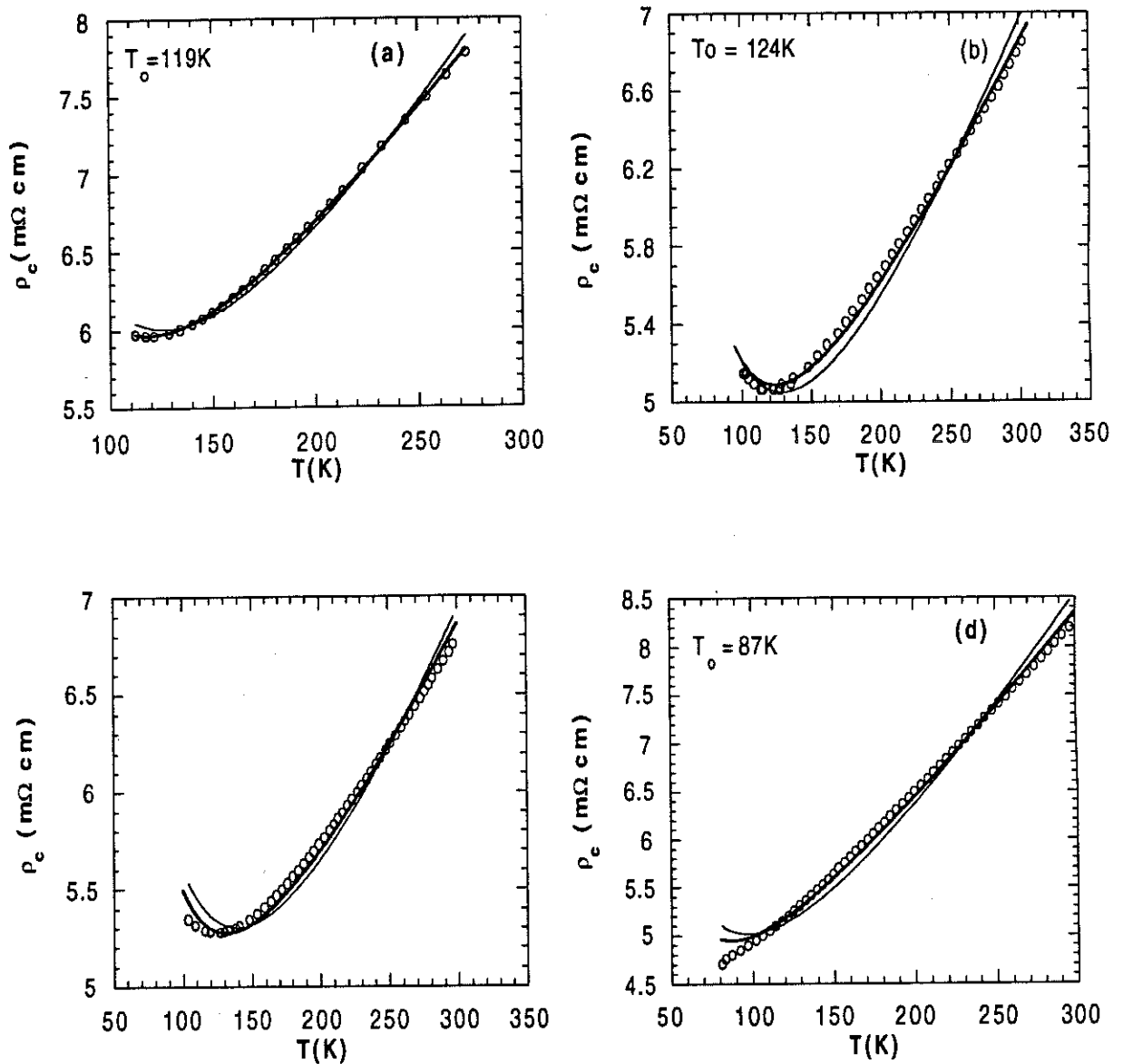


Fig.15 Comparaison entre les eq(1) (ligne épaisse) et eq(6) (ligne fine) pour différents cristaux (a)c.18 (b)c.A3 (c)c.Ni(1)2 (d) c.Ni(4)2

Il reste à expliquer la variation inversement proportionnelle à la température de la constante de temps  $\tau$  (éq (4)). Par des considérations très générales (théorème de fluctuation-dissipation) on s'attend que la dissipation soit linéaire en  $T$  à hautes températures. Ceci est vérifié par une multitude des cas très diverses (par exemple electrons-phonons). La prépondérance du terme métallique ou semiconducteur dépend de la valeur que prend le paramètre  $T_0$  dans un composé particulier.

### iii. Discussion

Il existe deux écoles pour l'interprétation du  $\rho_c$  dans les hauts  $T_c$  :

1ère école : Le comportement semiconducteur est extrinsèque et est induit par les inhomogénéités, les défauts ou le désordre. Il n'est donc pas pertinent pour le mécanisme de la supraconductivité.

2ème école : Le comportement semiconducteur est intrinsèque et indique un confinement des états électroniques dans les plans. Il est donc pertinent pour le mécanisme de la supraconductivité.

Examinons d'abord les problèmes que pose un  $\rho_c$  semiconducteur dans le cadre d'une théorie classique d'un métal anisotrope :

a. Ce comportement n'est pas en accord avec les calculs de la structure de bande (réf. 19). Ces calculs prévoient un métal dans les trois directions. De surcroît, l'anisotropie calculée avec des masses effectives est égale à  $\sim 5$ , plus faible que celle observée ( $\rho_c/\rho_{ab} = 50$  pour les meilleurs échantillons).

De manière plus générale, il est difficile de concevoir une surface de Fermi avec un gap seulement dans une direction. On ne connaît pas d'autres matériaux qui sont semiconducteurs dans une seule direction et métalliques selon les autres. Même les composés quasi-unidimensionnels organiques avec des résistivités transverses aussi grandes que  $\Omega$  cm sont métalliques dans les trois directions (réf. 20).

Il faut aussi remarquer que la théorie des bandes prévoit que le composé avec  $x=0$  ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ ) soit un métal, alors qu'il s'agit d'un isolant antiferromagnétique. La théorie de bandes ne prend pas en compte les fortes corrélations électroniques dans ces matériaux et probablement ne représente pas l'essentiel de leur propriétés. Pourtant les expériences de photoémission positionnent la surface de Fermi là où elle est prévue par le calcul de bande.

b. La valeur absolue de  $\rho_c$  est très grande. La limite de Mott pour ce composé, si on considère comme longueur de localisation la distance entre les plans, correspond à  $16\text{m}\Omega$  cm, proche des valeurs expérimentales. On peut déduire phénoménologiquement un libre parcours moyen de la formule

$1/\rho_c = n(E_F) e^2 v^2 / \tau$ , en utilisant les paramètres connus par le calcul des bandes (réf 21-22). On trouve ainsi un libre parcours moyen très petit  $l_c \sim 3\text{\AA}$ . De surcroît, en appliquant le critère de Ioffe-Regel on trouve  $k_F l_c = hc / e^2 \rho_c = 0.18 < 1$ . On voit donc que le transport selon  $c$  n'est pas cohérent pour des valeurs de  $\rho_c$  supérieures à  $1\text{m}\Omega \text{ cm}$ . Avec des libres parcours moyens aussi petits on ne peut plus parler de la propagation d'une onde de Bloch.

c. Les effets du désordre ne peuvent pas être pris en compte par la théorie classique de localisation car les états sont complètement délocalisés dans les plans. Une localisation (faible ou forte) ne peut pas exister à une seule dimension quand les deux autres dimensions sont délocalisées. La raison est la suivante: l'apparition d'un état localisé nécessite une symétrie par inversion du temps : dans ce cas les chemins en avant ou en arrière sont équivalents, et la particule ne se propage pas. Dans les hauts  $T_c$  ceci n'est pas possible : à la suite d'un saut la particule est délocalisée dans les plans et a une multitude de choix pour les chemins en arrière (fig. 16, réf. 23). Ainsi la symétrie par inversion du temps est brisée, et la particule peut se propager selon l'axe  $c$ . Cet effet est analogue à l'action d'un champ magnétique sur un état localisé (réf. 24).

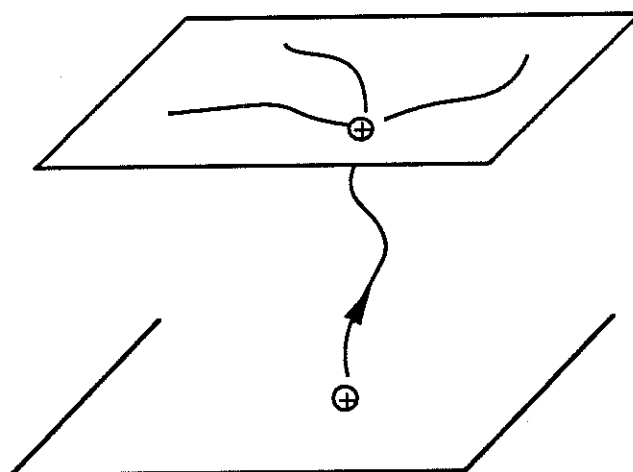


Fig. 16 Propagation d'un trou selon la direction  $c$ . La particule est délocalisée dans les plans.

d. La présence éventuelle des barrières tunnels dans le matériau dûes aux inclusions isolantes donnerait un terme indépendant de la température



(conduction par sauts virtuels-tunneling quantique) et ne peut pas expliquer les remontées de  $\rho_c$ .

On voit que l'observation d'un  $\rho_c$  semiconducteur est vraiment un fait intrigant. Le crossover vers un comportement semi-métallique pour le dopage optimum est aussi très important. Pendant notre discussion on va exclure l'hypothèse des erreurs expérimentales qui donneraient un terme linéaire à cause d'une contribution parasite des plans, car nous avons montré au chapitres précédents que nous avons pu éliminer ce problème.

Pour clarifier les différentes possibilités nous allons examiner la conduction par une combinaison de canaux semiconducteurs ou métalliques. Comme on voit fig. 17 seule une combinaison en série peut donner un minimum à la résistivité. L'hypothèse des canaux en parallèle, malgré sa signification physique (existence des chemins métalliques qui courtcircuient les plans) doit être rejetée.

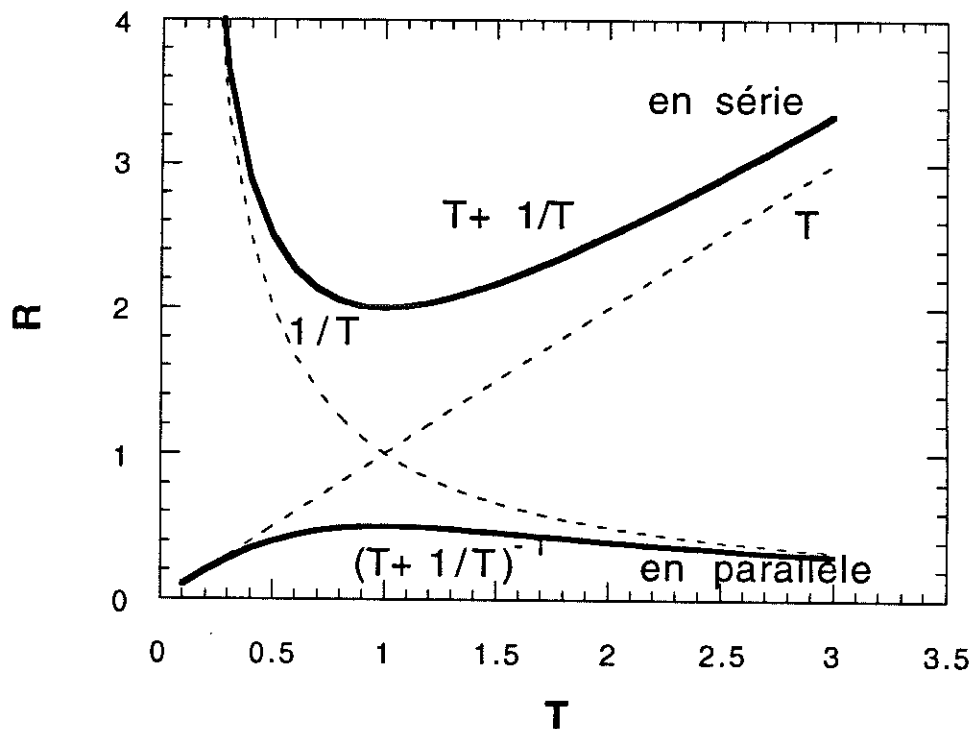


Fig.17 Deux résistances, une métallique ( $\sim T$ ) et une semiconducteur ( $1/T$ ) sont tracées en fonction de  $T$  (pointillés). Leur combinaison en parallèle  $(T+1/T)^{-1}$  et en série  $(T+1/T)$  sont aussi tracées (lignes continues).

Supposons que le composé peut être représenté par un modèle de multicouches, avec les feuillets  $\text{CuO}_2$  métalliques séparés d'une couche épaisse d'isolant (fig.18). Ceci nous donne une combinaison en série métal-isolant.

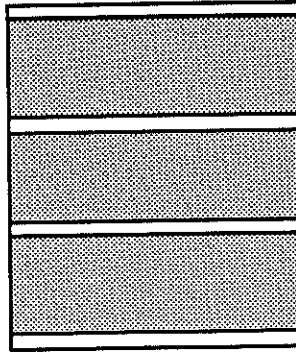


Fig. 18 Modélisation de l'YBaCuO comme une combinaison en série des couches métal - isolant.

Dans les hauts  $T_c$  les épaisseurs caractéristiques des couches sont plus ou moins connues par la structure : feuillets de cuivre extrêmement fins (ép ~1-2 Å) séparés d'une couche assez épaisse de résistivité élevée (ép ~8-10 Å). Le libre parcours moyen dans les plans est élevé ( $l_{ab} \sim 100\text{Å}$  réf. 10), par rapport à l'épaisseur des feuillets. Quand le champ électrique est appliqué selon l'axe  $c$  la contribution latérale des plans n'intervient pas. Seul leur contribution transverse intervient, qui est très faible vue leur épaisseur réduite. Dans ce cas la contribution de la couche semiconductrice domine entièrement le transport, et le terme linéaire est négligeable. La situation serait différente si  $l_{ab}$  était comparable à l'épaisseur des plans  $\text{CuO}_2$ , mais ce n'est pas le cas. Ce modèle peut donc expliquer les courbes de type semiconducteur, mais ne peut absolument pas expliquer les courbes de  $\rho_c$  avec un minimum.

Le résultat observé peut provenir seulement d'une combinaison de couches isolantes avec des couches métalliques épaisses. Imaginons par exemple que le comportement intrinsèque est métallique, et que sur une certaine épaisseur le matériau est propre mais de temps en temps on rencontre des inclusions isolantes (p.e. des défauts d'intercroissance qui sont très courants surtout pour les composés au Bi et Tl). Comme on a vu en **d**, un tunneling classique donnerait une contribution indépendante de la température. Par contre un tunneling utilisant la phénoménologie du liquide

de Fermi marginal (réf. 25) peut expliquer la dépendance en température observée. L'idée est la suivante : les électrons qui tunnelent selon l'axe  $c$  ont une impulsion initiale parallèle à l'axe  $c$ . Pour passer au plan suivant il faut qu'ils y trouvent des niveaux d'énergie disponibles. A cause de la grande anisotropie de la surface de Fermi il y a peu d'états disponibles avec  $k//c$  et des processus inélastiques interviennent pour amener l'électron avec un  $k$  parallèle à  $ab$  (beaucoup d'états disponibles). Ainsi la *conductance* tunnel est inversement proportionnelle à  $\tau$ , la constante de temps de collisions, qui est supposée ad hoc inversement linéaire en  $T$  dans un liquide de fermi marginal (MFL). Le même effet explique la fameuse forme en  $V$  des courbes de conductance tunnel dans les supra haut  $T_c$ . Cette caractéristique bizarre ("V-shape") disparaît quand le tunneling est fait parallèlement aux plans car les processus inélastiques n'interviennent pas.

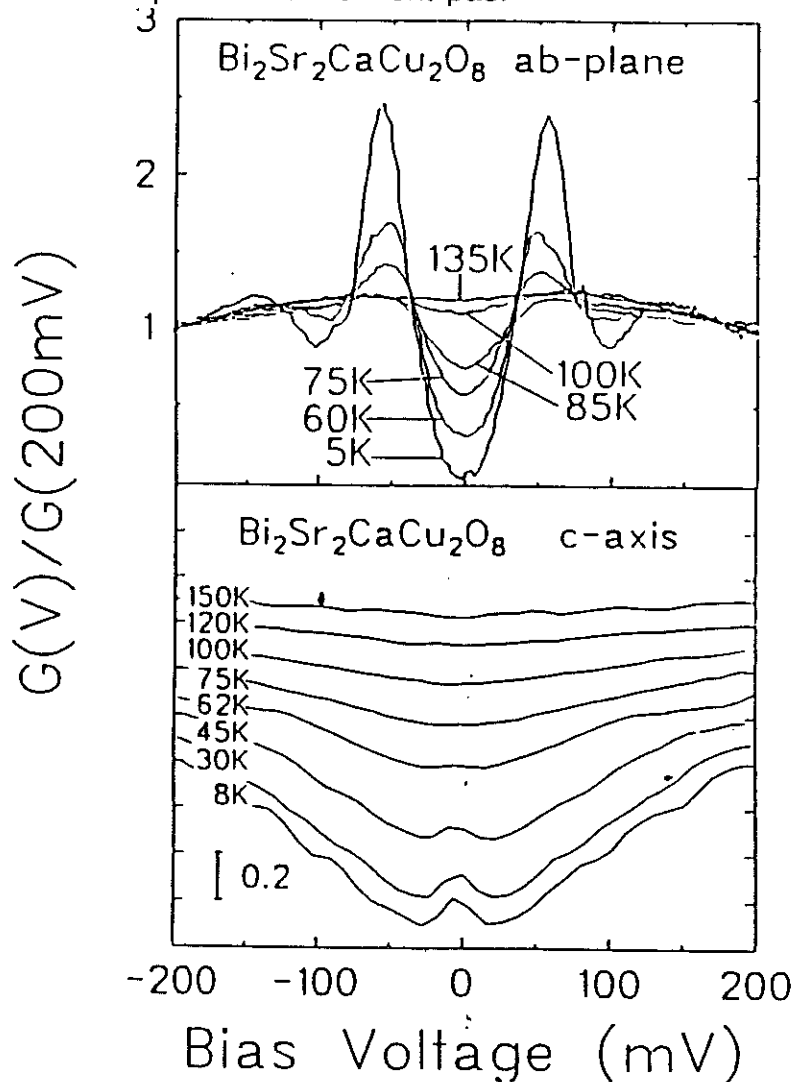


Fig.19 Caractéristiques courant-tension de jonctions tunnel sur un supraconducteur haut  $T_c$  (réf. 26). La forme en  $V$  pour le tunneling le long de l'axe  $c$  est inexplicable dans le cadre d'une théorie classique où la conductance tunnel est proportionnelle à la densité d'états qui dépend faiblement de l'énergie.

Selon cette hypothèse, le comportement semi-conducteur doit disparaître quand les échantillons sont très propres et les barrières n'existent plus. Ils proposent une résistivité de type  $\rho_c = T + 1/T$ . Pourtant, comme on a vu les résultats sont mieux décrits par l'eq (1). Ceci suggère que les idées que nous avons développées en §ii sont plus proches de la réalité.

#### iv. Conclusion

En conclusion, nous avons trouvé que la résistivité transverse de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  a un comportement semiconducteur pour les faibles dopages, et montre un comportement semi-métallique pour le dopage optimum ( $x \sim 0.92$ ,  $T_c = 93.6\text{K}$ ). Nos résultats sont conformes avec un mécanisme activé pour la création de porteurs selon l'axe c. L'énergie d'activation est faible ( $T_0 \sim 130\text{K}$ ). Ce mécanisme n'est pas prévu par la théorie de bandes et provient du transfert de charge dynamique entre les plans  $\text{CuO}_2$  et les chaînes Cu-O. Les expériences XAFS ("fine x-ray absorption") montrent que la barrière de potentiel diminue quand le dopage augmente (réf.16), expliquant la prépondérance du terme métallique pour les cristaux à dopage optimum. Le transfert de charge entre les plans  $\text{CuO}_2$  séparés par l'Yttrium (distance 3.4 Å) n'est pas dynamique, et donne un terme de couplage indépendant de la température qui peut être inclu dans le préfacteur A de l'eq. (1). Cette hypothèse peut être généralisée pour les autres composés avec remplacement des chaînes Cu-O par des plans Ti-O ou Bi-O fortement polarisables.

Nos résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les prédictions de RVB ("resonating valence bond"), car nous trouvons un terme linéaire bien que nous ayons éliminé toute contribution des plans. Ainsi le  $\rho_c$  métallique est inhérent à l' $\text{YBaCuO}$  au dopage optimum. Un modèle d'effet tunnel selon l'axe c utilisant la phénoménologie du M.F.L. ("liquide de Fermi marginal") peut qualitativement expliquer nos résultats. Cependant on trouve un meilleur accord quantitatif avec le modèle de transfert de charge dynamique.



## REFERENCES CHAPITRE V

- 1 R.J. Cava et al, *Physica* **C156**, 523 (1988)
- 2 Julius Ranninger, *Physica Scripta* **T39**,61 (1991)
- 3 H. Tolentino, A. Fontaine, F. Bandelet, T. Gourieux, G. Krill, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignot (à paraître)
- 4 L.P. Regnaut, P. Burlet, J.Y. Henry, J. Rossat-Mignod, P. Bourges, C. Vettier, journée supra haut Tc 9-06-92 Grenoble
- 5 Ashcroft "Solid State Physics"
- 6 Nozières et Pines "Normal Fermi Liquids"
- 7 S. Martin, A.T. Fiory, R.M. Fleming, L.F. Schneemeyer, and J.V. Waszczak, *Phys. Rev.* **B41**, 846 (1990)
- 8 D.A. Brawner, Z.Z. Wang and N.P. Ong, *Phys. Rev.* **B40**,9329 (1989)
- 9 S.W. Tozer, A.W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 1768
- 10 S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath and N.P. Ong, *Phys. Rev.* **B37** (1988) 7928
- 11 Y. Iye et al, *Physica* **C153-155**,26 (1990)
- 12 L. Forro et al, *Physica Scripta* **41**,365 (1990)
- 13 L.I. Buravov, L.Ya. Vinikov, G.A. Emel'chenko, P.A. Kononovich, V.N. Laukhin, Yu.A. Osip'yan and I.F. Schegolev, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **47**, (1988) 50-52
- 14 T.Ito, H.Takagi, S.Ishibashi, T.Ido and S.Uchida, *Nature* **350**, 596 (1991)
- 15 Mustre de Leon et al, *Phys. Rev.* **B44**, 2422 (1992) ; *ibid Phys. Rev. Lett.* **65**, 1675 (1990)
- 16 S.D. Conradson, I.D. Raistrick, A. R. Bishop, *Science* **248**, 1394(1990) ; *ibid Science* **243**, 1340 (1989)
- 17 Mustre de Leon et al, *Phys. Rev.* **B44**, 2422 (1991)
- 18 P.W. Anderson and Z. Zou, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 132 (1988)
- 19 P.B. Allen, W.E. Picket, and H. Krakauer, *Phys. Rev.* **B36**, 3926 (1987)
- 20 J.R. Cooper et al, *Phys. Rev.* **B33**, 6810 (1986)
- 21 W.E. Picket, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989)
- 22 L.Forro et al, à paraître
- 23 P.W. Anderson, communication personnelle
- 24 B.Douçot, thèse U.J.F 1986
- 25 C. Varma, P.B. Littlewood, S. Schmitt-Rink, E. Abrahams, and A. Ruckenstein, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1996 (1989)
- 26 D. Mandrus, L. Forro, D. Koller and L. Mihaly, Les Houches
- 27 P. B. Littlewood and C. Varma, à paraître



## CHAPITRE VI

### RESISTIVITE DANS L'ETAT MIXTE

#### PUBLICATION 1

##### I. Introduction

##### II. Procédure expérimentale

##### III. Résultats expérimentaux

- i. Résistivité à champ nul
- ii.  $\rho$  vs T sous champ magnétique
- iii. Effets du courant de mesure et caractéristiques V-I
- iv.  $\rho$  vs H à température fixe
- iv. Diagramme H-T et lignes d'isoresistance

##### IV. Discussion de la résistivité selon l'axe c à champ nul

##### V. Analyse des résultats sous champ magnétique

- i. Paramétrisation
- ii.  $T < T_m(H)$ , région du "genou"
  - (a) Caractéristiques V(I)
  - (b) Analyse de  $\rho$  vs T
  - (c) Analyse de  $\rho$  vs H
  - (d) Comparaison avec  $\rho_{ab}$
- iii.  $T > T_m(H)$ , région de la transition élargie

##### VI. Discussion

- i. "Depinning" thermique ou transition de phase?
- ii. Fusion du réseau de vortex
- iii. Elargissement de la transition, "genou", et force de Lorentz

##### VII. Conclusion

#### QUELQUES RESULTATS SUPPLEMENTAIRES

1. Importance des mâcles
2. Importance de la distribution des courants
3. Régime ohmique pour les très faibles courants
4. Hystérésis thermique
5. Preuve expérimentale d'une transition de phase?

#### Références chapitre VI

#### PUBLICATION 2



**DIRECT MEASUREMENT OF THE C-AXIS RESISTIVITY  
OF SINGLE CRYSTAL  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  IN MAGNETIC FIELDS  
OF UP TO 8 T // ab**

Mélissa CHARALAMBOUS, Jacques CHAUSSY and Pascal LEJAY

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166,  
38042 Grenoble-Cedex 9, France

PACS numbers: 74.60. Ec, 74.10. +V, 74.60. Ge, 72.60. +g

**ABSTRACT**

*We have used a recently developed method to directly measure the c-axis resistivity of micro-single crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  in magnetic fields of up to 8 T. In the normal state of the well oxygenated samples, we find a metallic-like  $\rho_c$  and an unexplained "plateau" in the normal state, for 40 K above  $T_c$ . Oxygen deficient samples have semiconductor-like  $\rho_c$ 's and lower  $T_c$ 's. In the superconducting state we investigate the  $\rho_c(T, H, J)$  behavior for fields applied parallel to the ab planes. We compare our results with  $\rho_{ab}$  measurements.*

*The broadening of the  $\rho_c$  transition disappears below a constant resistivity level ( $\rho_n / 12$ ). At this value a sharp "shoulder" appears, directly associated with strongly non-ohmic I-V characteristics. This "shoulder" is shifted in different fields but retains the same shape. This new feature contradicts any collective pinning model. The resistive drop is extremely narrow in the weak current case :  $\Delta T = 20$  mK at 90 K. We suggest that this is the signature of a transition within the vortex state for  $H // ab$ . We show that thermal depinning cannot account for the very rapid variations observed at  $T_m$ . We find pinning energies vanishing at  $T_m$ . A first order melting transition in a weak pinning regime, without appearance of the glass state, is consistent with our data.*

## I. INTRODUCTION

The c-axis resistivity of high  $T_c$  compounds is of great interest and can lead to physical information on the coupling between the ab planes. Indeed, the nature of this coupling is still highly debated [1-2]. The dimensionality of high  $T_c$  superconductivity, which depends on the coupling strength, is essential for an understanding of the superconducting mechanism itself and has important consequences on various physical properties such as fluctuation phenomena and the nature of the mixed state in the presence of strong magnetic fields [3-5]. Recently, a classification of high  $T_c$  compounds seems to emerge within the literature [6-7],  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  being described essentially as an anisotropic 3D superconductor, whereas Bi compounds are considered as 2D highly decoupled systems. However, the question is still open and more information is called for. The intrinsic or extrinsic nature of dimensionality in these systems is not clear. Oxygen content and stacking defects are very important in the complicated structures of the cuprates [8-10]. This perhaps explains the important scattering of the published experimental results. For instance the temperature dependence of  $\rho_c$  in Y-123 is still very controversial, where both a semiconductor-like and a metallic-like behavior have been reported [11-19].

The behavior of high  $T_c$  materials in strong magnetic fields has also been the subject of several investigations, and generated a great deal of controversy. The irreversibility line, deduced from magnetic measurements [20], seems to be associated with vanishing critical currents. Finite resistance appears above this line and the resistive transition is anomalously broadened in magnetic fields. The transition broadening depends essentially on the orientation of the magnetic field relative to the crystallographic axes, and is larger when the magnetic field is perpendicular to the Cu-O planes [21-26]. The orientation of the transport current relative to the magnetic field is also important. When the transport current is perpendicular to the field (maximum Lorentz force configuration) a new feature is observed in the lower part of the resistive transition [29], reported as a "knee" or a "shoulder". This "shoulder" disappears when the transport current is parallel to the magnetic field. Interestingly, the broadening of the transition persists in the latter configuration, although the macroscopic Lorentz force is zero. Intensive investigation of the vortex state has been performed in order to explain this unusual feature.

Non linear voltage-current characteristics appear commonly at almost zero resistivities, for  $H // c$  [29]. The critical currents vanish at some temperature inside this region. The magnitude of critical currents depends on the orientation of the field, showing a sharp maximum when  $H // ab$  [30-31]. The twin planes act as pinning centers

only below the shoulder for  $H // ab$ , and are ineffective above the shoulder temperature [28]. Proton irradiated crystals showed increased critical currents, but the irreversibility line was not affected by the presence of additional defects [32]. The multilayer structure of these materials has been suggested as a source of intrinsic pinning [33-34]. However, decoration experiments suggest also the existence of uniformly distributed, very dense pinning centers, like oxygen vacancies [35]. More generally the nature of the pinning centers in high  $T_c$  remains an open question.

Different models have been proposed to explain these extraordinary results. The mechanisms leading to the broadening of the resistive transition are not clear. Giant fluctuations under magnetic field have been proposed [25-26]. However, it is difficult to understand how the magnetic field can enhance fluctuations, whereas it also acts as a pair breaking mechanism. On the other hand, many workers analyze the data in terms of thermally activated flux flow and flux creep [36-38]. Activation energies extracted from these models are of order 1000-2000 K. Cooperative motion of vortices associated with temperature and field dependence of activation energies have been investigated [39-41]. However, no coherent picture seems to emerge.

The possibility of flux-lattice melting below the mean field critical temperature has also been advanced. Conventional thermal fluctuations may be enhanced by small coherence lengths and high transition temperature [42-44]. Due to the melting phenomenon, a non conventional dissipation mechanism is predicted to occur in a large region of the phase diagram ( $H, T$ ), related to viscous motion of the flux liquid [45]. Recently, evidence was found from resistivity measurements for a transition within the vortex state for  $H // ab$ , consistent with melting [46].

The nature of the vortex state below the melting temperature is still unknown. The theory of collective flux creep of a flux-lattice pinned by weak disorder has been developed [47]. Alternatively, a vortex glass state has been suggested [48-49], which seems to explain some interesting features of the  $I$ - $V$  characteristics [50] in thin films. Thermal activation models are unable to successfully account for the very rapid variations of critical currents reported so far [51,52].

In this paper we report on new measurements of  $\rho_c$  in the Y-123 compound, using a direct method, introducing novel characteristics for the out-of-plane transport. The information about  $\rho_c$  extracted from a resistive measurement is strongly dependent on the experimental approach. A basic difficulty is that the  $c$ -axis conduction channel is "shunted" by the less resistive  $ab$  conduction channels. Accordingly, special care is needed, in order to obtain a current distribution as parallel as possible to the  $c$ -axis. To date, not much attention has been paid to this point and the Montgomery method [53]

has been widely used. Recall that this method is generally useful in determining anisotropy, but gives rather poor information on the  $\rho_c$  behavior itself, since one has to use a complicated form of current distribution, very different from a distribution parallel to the c-axis. In general, the measured resistances have a divergent ratio near  $T_c$ , resulting to a great uncertainty about the  $\rho_c$  results.

Motivated by the physical importance of  $\rho_c$  we have developed a new contact method, described in details elsewhere [54], based on the idea of current injection parallel to the c-axis. In such a configuration, maximum information about  $\rho_c$  is expected. This method has allowed us to directly measure the c-axis resistivity of very small single crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . The contact configuration, which is very close to the ideal case, requires only a small correction due to anisotropy. We calculated this correction [55], which is small (of the order of 10 %) and depends very weakly on anisotropy changes. This is to be compared with the large, anisotropy dependant correction factors of the Montgomery method .

Our main results can be summarized as follows :

- i) In the well oxygenated samples, we find a metallic - like temperature dependence for  $\rho_c$ , a "plateau" for  $95 \text{ K} < T < 135 \text{ K}$  and a very sharp c-axis transition at zero magnetic field. The transition is rounded in its upper part by superconducting fluctuations. In the oxygen deficient samples  $\rho_c$  is semiconductor - like.
- ii) We observe a broadening of the  $\rho_c$  transition when a magnetic field is applied parallel to the Cu-O planes, very similar with  $\rho_{ab}$  results. We have investigated the  $\rho$  vs. T and  $\rho$  vs. H dependence, the I-V characteristics, and the H-T phase diagram. A striking feature is that *for the first time the "shoulder" in the resistivity curves (observed at  $\rho < \frac{\rho_n}{12}$ ) is shown to retain the same shape in different magnetic fields.* We believe that uniform current flow is important in order to observe this effect. The resistance drop below the shoulder is extremely sharp. The non linear I-V characteristics occur only in the "shoulder" region.
- iii) A very well defined line in the H-T phase diagram separates the "shoulder" region from the high resistivity region. The same line separates the ohmic region from the non -ohmic one. Two different dissipation mechanisms act on each side of this line. The resistivity seems to depend mainly on the distance from this line.

This paper is organized as follows : In section II we describe the experimental procedure. In section III we present our results. In section IV we discuss the zero field results and in section V we analyze in detail the resistance data in magnetic field. In section VI we discuss the various models and their relation to this work. Our conclusions are contained in section VII.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURE

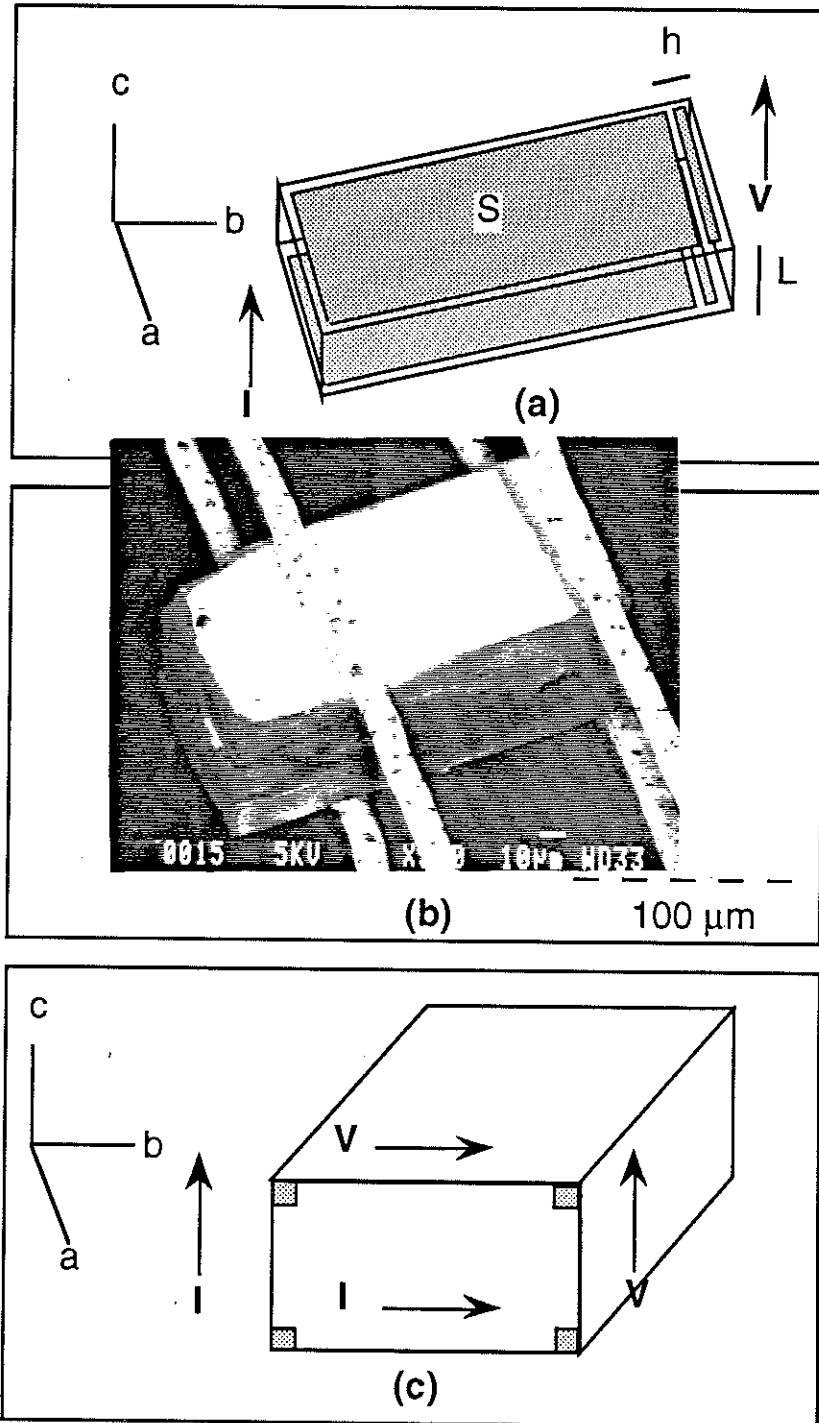
The contact configuration used is shown in fig.1a. Current is injected through the large rectangles, extended over  $\approx 80\%$  of the two opposite ab surfaces. The voltage pads are narrow lines, positioned very close (spacing  $\approx 8\ \mu\text{m}$ ) to the current contacts. In an ideal configuration the voltage pads should be positioned along the crystal thickness (i.e. on a face containing the c-axis). This is not practical because of the small crystal thickness. However, a lithography method [54] is used, in order to obtain a precise contact pattern on the two ab surfaces, with voltage pads as near as possible to the current pads.

In this configuration, the current density below the voltage pads is slightly reduced from the uniform c-axis distribution. Accordingly, the resistance measured is slightly smaller than  $\rho \frac{S}{l}$ , the value expected in the ideal contact configuration. S is the current contact surface and l is the distance between the two voltage pads. A correction factor f is introduced, in order to account for the current distribution under the voltage pads :

$$R = \rho \frac{S}{l} (1-f)$$

The factor f is calculated in ref. [55], using standard conformal mapping of an infinite array of current contacts. We find that the correction factor f depends on the space occupied by the voltage lines, namely on the quantity  $x \equiv \frac{h}{t \sqrt{\lambda}}$ , where h is the "current hole" as defined on fig. 1a, t is the crystal thickness and  $\lambda$  is the anisotropy ratio  $\lambda = \frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$ . The experimental challenge is the following : reduce the size of the voltage pad as much as possible, so that the perturbations in the current distribution are small, leading to a small correction factor. A table with values of f vs. x is given in reference [55]. Of course, f is equal to zero when  $x = 0$ .

The lithography method enabled us to obtain very low values of x so that temperature changes of the anisotropy affect weakly the correction factor. For the crystal shown in fig. 1b, one has  $h = 24\ \mu\text{m}$ ,  $t = 85\ \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 30$  so  $x = 0.05$  and the corresponding correction factor is rather small :  $f = 0.2$ . For a change of anisotropy to  $\lambda = 80$ , the correction factor f is changed by only 5%, which does not affect significantly the  $\rho_c$  vs T profile and can be neglected. This has to be compared with the Montgomery method (fig.1c) where the measured resistance is always exponentially damped or enhanced due to the temperature dependent anisotropy [12], and small contact errors can lead to erroneous  $\rho$  vs T curves.



**Fig.1** (a) Contact configuration used.  
 (b) Scanning electron micrograph of mounted YBCO crystal.  
 (c) Configuration used by the Montgomery method.

We sputter gold onto clean crystal surfaces after "in situ" ion milling with  $Xe^+$ . The photolithographic method in "three dimensions" is then used to provide the appropriate patterning of the six crystal faces. Dry etching of gold provides a good, metallic, contact

resistance ( $< 1 \Omega$ ). The crystal is connected to a macroscopic sapphire substrate using four thermocompressed (two on each side of the crystal) gold wires.

Crystals are grown using the method reported in ref. [56] and are twinned. Small crystals ( $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) are used, in order to provide good oxygen homogeneity within the samples. We characterize our samples by extensive optical microscopy in polarized light, x-ray diffraction and susceptibility measurements. Mirror-like, well-defined surfaces and twin structure traversing the whole crystal are our main criteria of choice, generally resulting in narrow transitions.

Resistance measurements are made using an ac ( $f = 33 \text{ Hz}$ ) current density of  $\frac{1 \text{ A}}{\text{cm}^2}$  and a lock-in detection. Resolution of temperature is 1 mK and steps of 10 mK are made during the temperature scan near the transition. For each point, temperature is stabilized and the voltage to current ratio is measured. Thermometers and heaters are directly sputtered on the back of the sapphire substrate.

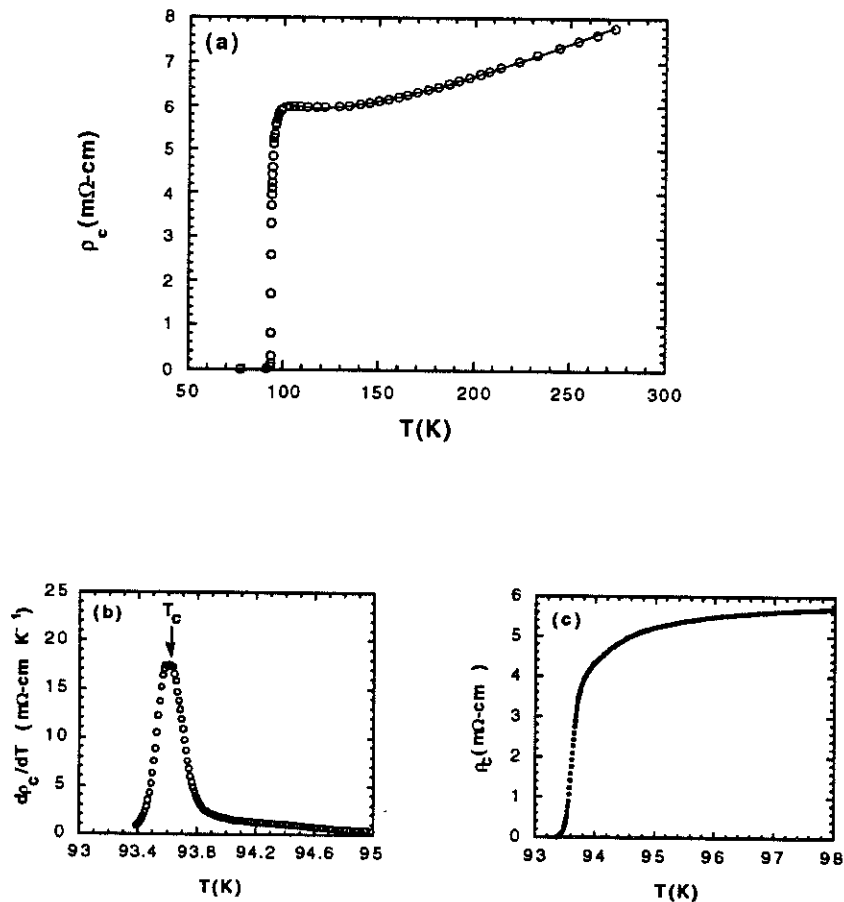
For the measurements in magnetic fields we used a superconducting coil with a maximum field of 10 tesla. Reversibility of the data has been checked for zero field cooled or field cooled samples and no difference was found.



### III. EXPERIMENTAL RESULTS

#### III i Zero field resistivity

The resistivity along the c-axis of a high quality, fully oxygenated sample of dimensions  $88\mu\text{m} \times 152\mu\text{m} \times 84\mu\text{m}$  is shown in fig. 2. We observe a metallic-like temperature dependence down to  $\sim 135$  K, where a saturation regime seems to appear and the resistivity remains nearly constant down to about  $T_c + 5$  K. By convention,  $T_c$  is defined as the temperature corresponding to the narrow  $\frac{d\rho}{dT}$  peak, indicated by an arrow in fig. 2b :  $T_c = 93.613$  K. To our knowledge the absolute value of  $\rho_c$  is among the lowest reported ( $5.75$  m $\Omega$ -cm at  $100$  K, denoted  $\rho_n$  in the following). The anisotropy ratio  $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$  is also small, equal to  $57$  at  $100$  K for an estimated value of  $100$   $\mu\Omega$ -cm for  $\rho_{ab}$ . The superconducting transition, magnified in fig. 2c, is very sharp, with a width of  $150$  mK using the  $10\%$  -  $90\%$  criterion. The very narrow width of the superconducting transition, the high  $T_c$  and the metallic behavior of  $\rho_c$  are very convincing arguments in favor of the high quality of this crystal.



**Fig.2** (a) c-axis resistivity; solid line is a fit in the normal state (see text) (b) Derivative of the  $\rho_c(T)$  curve (c)  $\rho_c$  close to  $T_c$ . Upper part is rounded by superconducting fluctuations.

### III ii $\rho$ vs. T in finite magnetic fields.

The broadening of the resistive transition in magnetic fields of up to 8 T, applied parallel to the ab-planes, is shown in fig. 3. Our field precision is not better than  $1^\circ$ , so we probably cannot observe the intrinsic pinning effect [57]. The main features of these data are :

- Lorentz force is parallel to the CuO planes, thus along the "easy motion" direction. However, the broadening is *not* more pronounced compared to  $\rho_{ab}$  data.
- The "shoulder" appears in this crystal at an (approximately) constant resistivity level:  $\frac{\rho_n}{12}$ . The resistivity curves in the low resistance region (inset of fig. 3) have the same shape, including the zero-field one.

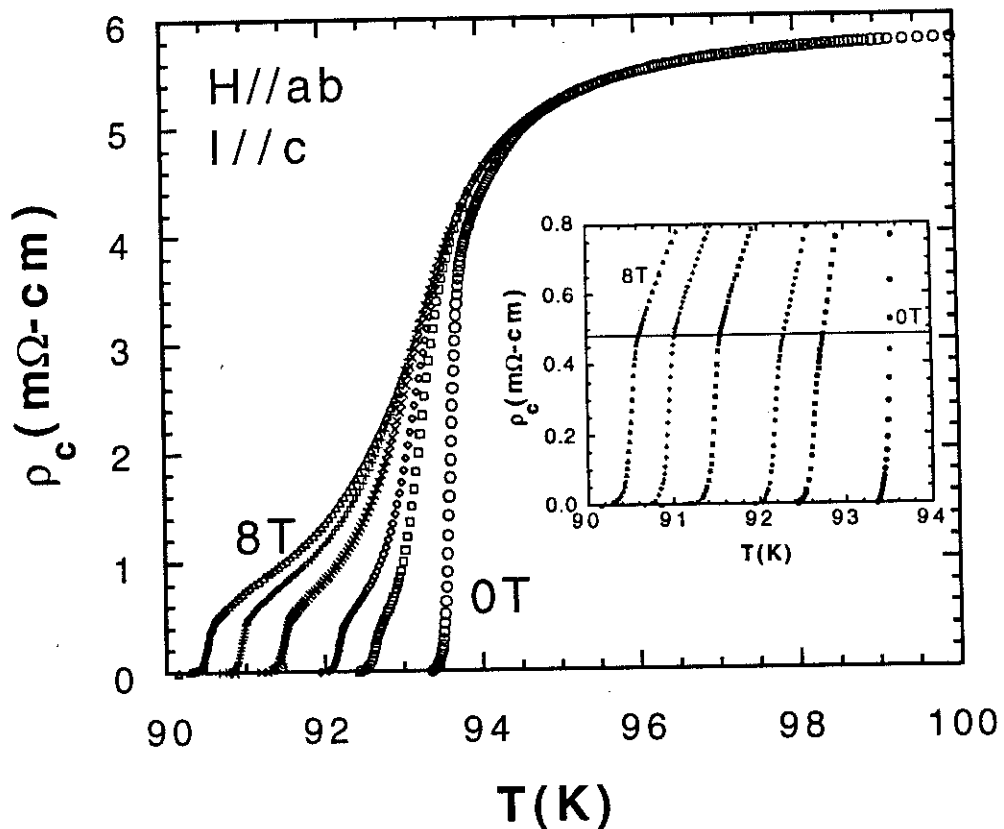


Fig.3  $\rho_c$  vs T in magnetic fields of 1,2,4,6 and 8 T. Zero field curve is also shown. inset. Low resistivity data (shoulder) for 0,1,2,4,6 and 8 T. Notice similarity of the curves below the resistivity value indicated by the solid line.

### III iii. Current effects and I-V characteristics.

The "shoulder"  $R = \frac{V}{I}$  vs  $T$  is shown at fig. 4 for different applied currents. Contrarily with the  $H // c$  case, we observe non ohmic effects at finite resistivities ( $\rho_n / 12$ ) rather than close to zero. The voltage drop vs temperature in the weak current limit is very sharp, having a width of 20 mK. This represents a relative width of  $\frac{\Delta T}{T} = 2 \times 10^{-5}$ , suggesting a drastic change occurring at the temperature indicated by the arrow at fig. 4. In the following, this temperature will be denoted by  $T_m$ . The I-V characteristics are strongly non linear in the shoulder region. This effect disappears above the shoulder and does not exist in the zero field case (the minimum detectable electric field being of  $10^{-5}$  V / cm). The I-V curves are shown in fig. 5a and 5b in a linear and log-log scale, and indicate the existence of a critical current vanishing at  $T_m$ .

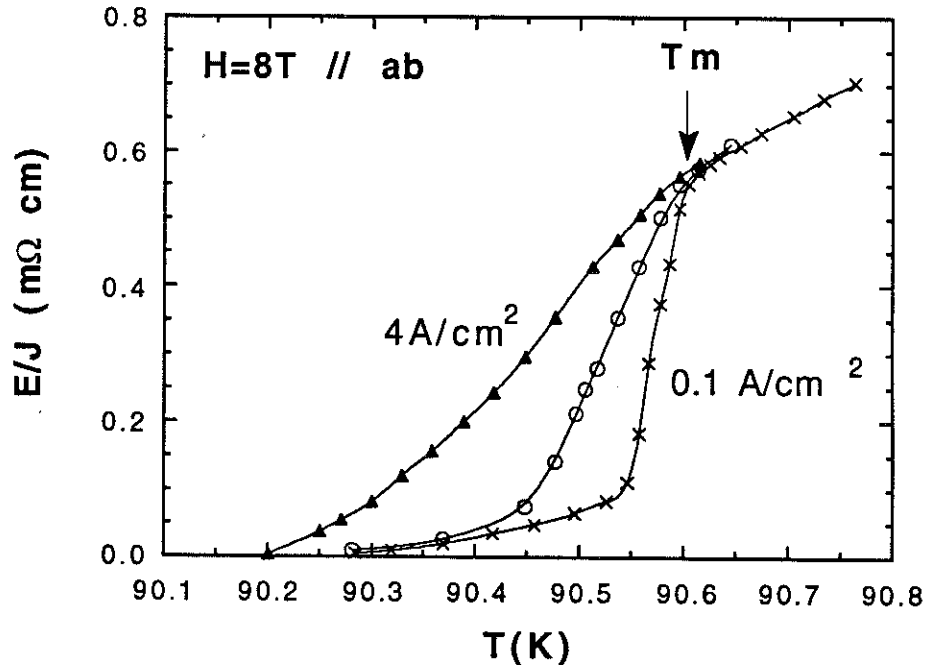


Fig.4 Effect of measuring current in the low resistivity region ( $H=8T$ ). The current densities are  $0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $1 \text{ A/cm}^2$  and  $4 \text{ A/cm}^2$ . Curves are identical above  $T_m$ , denoted by an arrow. The shoulder feature begins at  $T_m$ .

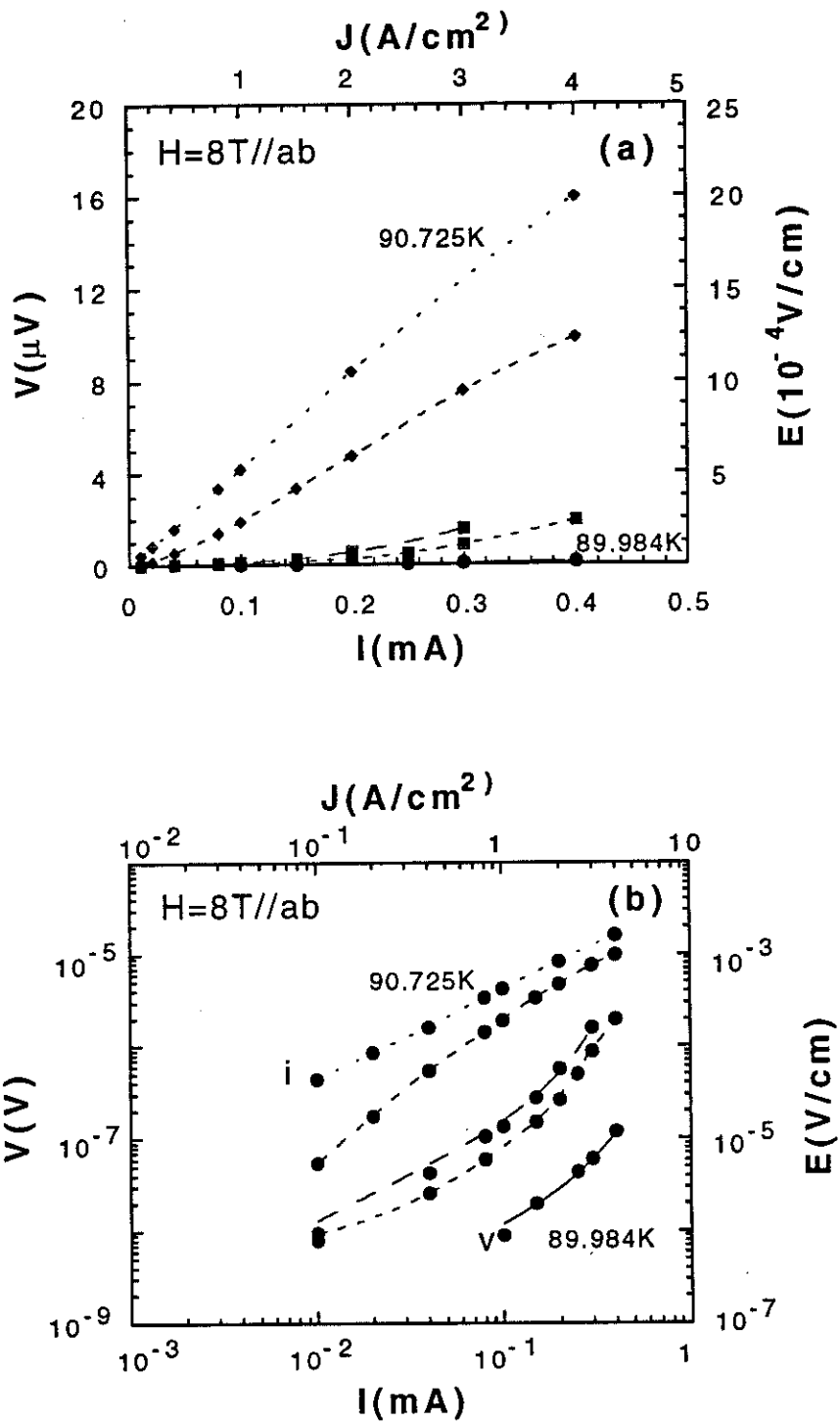


Fig.5 (a) I-V characteristics in a linear scale. Temperatures are : 90.725 K, 90.428 K, 90.230 K, 90.182 K, 89.984 K.  
 (b) The same curves using a logarithmic scale. Dotted lines are fits following the vortex glass model  $V \propto \exp \{ -(J_0/J)^\mu \}$  (curve ii) and the flux creep model  $V \propto \sinh (J/J_0)$  (curves iii-v). Curve i is ohmic.

### III iv. $\rho$ vs. H at fixed temperature.

The field dependence of the resistivity at fixed temperatures is shown at fig. 6. The field is always parallel to the ab planes. The resistivity displays a rapid increase for low fields, in the low resistance region, and a break of slope is observed at some field, as denoted by the arrow. For higher fields, resistivity shows a smooth increase towards a saturation value. The break of slope is consistent with the shoulder observed in the  $\rho$  vs T data in a constant field.

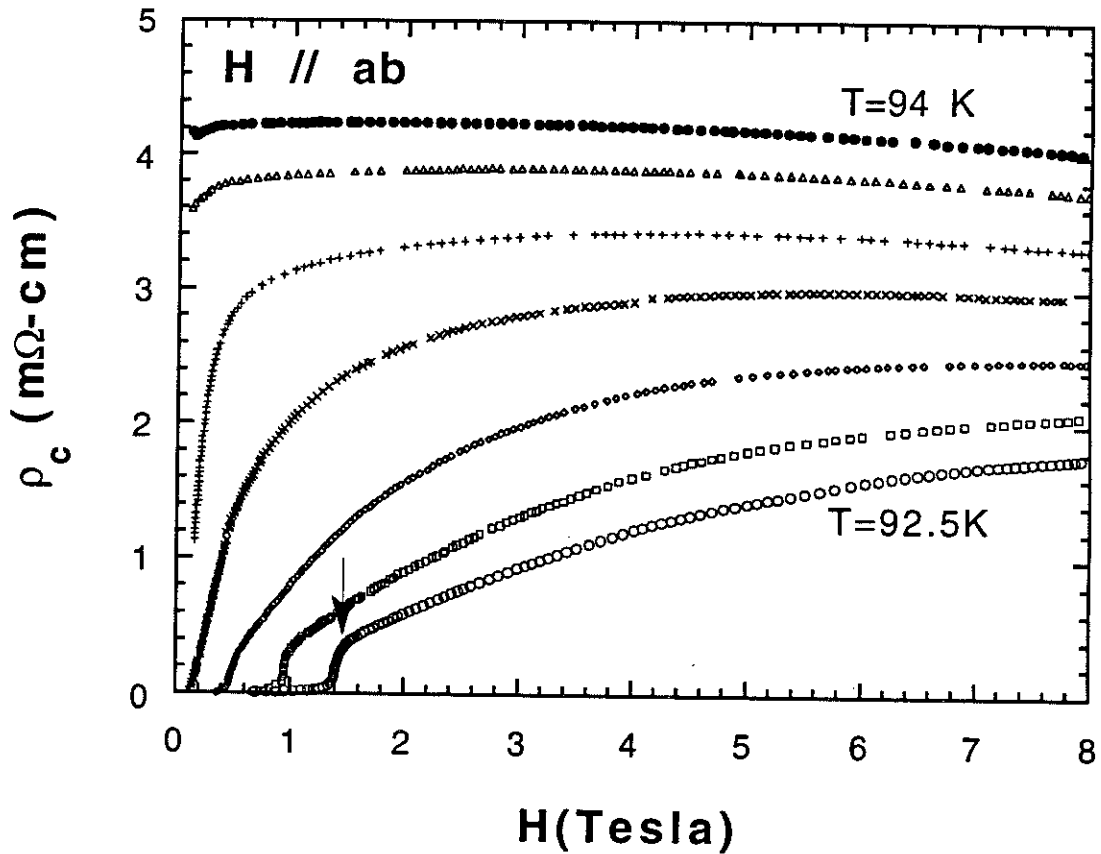


Fig.6  $\rho_c$  vs H at various temperatures close to  $T_c$ . Temperatures are : 92.5K, 92.75K, 93K, 93.25K, 93.5K, 93.75K, 94K.

### III v. H - T diagram.

The results presented above suggest two different dissipation mechanisms above and below  $T_m$ . In order to investigate the H - T phase diagram, we measured several iso-resistance lines in the following way : we record the temperature change, resulting from the regulation loop, when the sample resistance is fixed to a constant value and the magnetic field is slowly swept. The result are the iso-resistance H(T) lines shown in fig. 7, corresponding to different resistivity criteria. These curves follow power laws with different exponents, thus no unique scaling describes them, in contrast with previous investigations for H // c [39]. Curve i corresponds to a resistivity value of  $0.478 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ , equal to the shoulder resistivity. This curve separates the phase diagram in two regions : the shoulder region and the broadened region. Curve i follows a power law :

$$H(T_m) = A (T_{m0} - T_m)^\alpha$$

$T_{m0}$  is the zero field temperature corresponding to the shoulder resistance. We find  $A = 1.2 \text{ T K}^{-1.7}$  and  $\alpha = 1.7$ , close to the  $3/2$  exponent extracted from the irreversibility line [20]. An estimation of the upper critical field [58] is also shown in the same diagram.

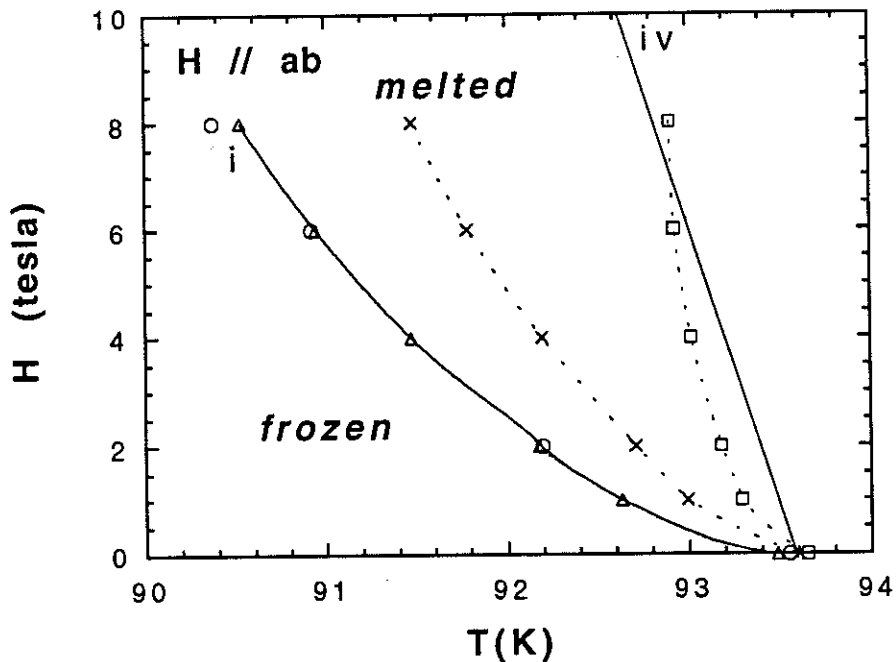


Fig.7 H-T phase diagram of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  for H // ab. Isoresistance lines are shown corresponding to different values of the sample resistance: (i)  $H(T_m)$  line from  $\rho_c$  data (triangles) and  $\rho_{ab}$  data (circles) (ii) iso-resistance line for  $\rho_N/6$  (iii) iso-resistance line for  $\rho_N/3$  (iv)  $H_{c2}$  line taken from ref. 58

#### IV. DISCUSSION OF ZERO FIELD C-AXIS RESISTIVITY

In this section we first compare the present data with our previous measurements on poorly oxygenated samples with lower  $T_c$ 's (60 - 85K). The behavior of  $\rho_c$  in those samples was completely different from the present one. In particular, a peak was observed in  $\rho_c$  above  $T_c$  (fig.8). We analyzed this behavior in terms of strong electron localization along the c-axis. The data were well fitted by a  $\log \rho_c \propto \frac{T_0}{T}$  thermally activated law, with  $T_0 \approx 400$  K [19]. The localization along the c-axis is due to disorder and oxygen deficiency. A correlation is found between the "upturn" of  $\rho_c$  and the lowering of  $T_c$ .

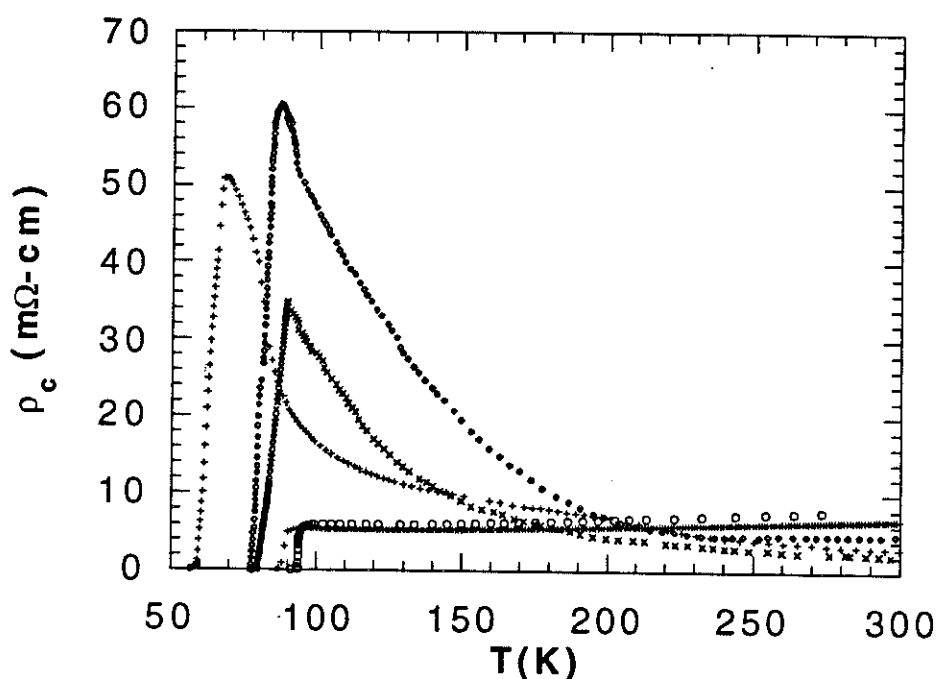


Fig.8  $\rho_c$  of poorly oxygenated  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  crystals, with pronounced "upturn" close to  $T_c$ . For comparison, data of the well oxygenated samples are also shown (no upturn).

The new measurements, performed on fully oxygenated samples, show complete absence of the thermally activated behavior. This is a clear confirmation that the semiconductor-like behavior originates from defective oxygenation. The positive (metallic) slope in the fully oxygenated crystal is weak ( $0.015 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm K}^{-1}$  at 300 K) and

practically vanishes for a wide temperature range of about 40 K above  $T_c$ . The c-axis resistivity is well described in the region 100-300 K by the phenomenological law  $\rho_c = aT \exp(-T_0/T)$ , as shown in fig. 2a. We find  $T_0 = 120$  K. The linear term  $aT$  dominates at  $T \gg T_0$ , resulting to the positive slope of  $\rho_c$  at high temperatures. A competition between the exponential term and the linear term dominates near  $T_0$ , resulting to the null slope and the "plateau".

- For the moment the origin of this "plateau" is unknown. There exist two alternatives :
- a. It may arise from the competition between localization (due to residual disorder) and strong intrinsic coupling. In this case, the "plateau" should disappear in a perfect sample, and the metallic behavior should continue down to  $T_c$ .
  - b. Another alternative is that the Y-123 compound is intrinsically placed just at the Mott limit of a metal-insulator transition. In such a case a temperature independent resistivity is expected, in the temperature range where phonon contribution to  $\rho$  is not important. Mott minimum conductivity, given by  $\sigma_{\min} \approx \frac{0.03e^2}{ha_3}$ , is equal to  $63(\Omega\text{-cm})^{-1}$ ,  $a_3$  being the c-parameter of the YBCO cell ( $a_3 = 11.67 \text{ \AA}$ ). This corresponds to a resistivity of 16 m $\Omega$ -cm, to the experimental value. Following this reasoning, the "plateau" is an important feature and should appear in all the metallic-like  $\rho_c$  data. We expect a clarification of this point by in situ oxygen treatments of the same sample.

The rounding of the transition below  $T_c + 10$  K indicates the existence of strong superconducting fluctuations, acting on the out-of-plane transport. Similar phenomena are commonly observed for the in-plane transport coefficient  $\rho_{ab}$ [59-62]. A detailed analysis of the fluctuation regime of  $\rho_c$  will be presented elsewhere.



## V. ANALYSIS OF THE RESULTS IN FINITE MAGNETIC FIELDS

### V i. Parametrisation

The peculiar features of the  $\rho$  vs  $T$  data are better illustrated in fig. 9, where a  $\frac{d\rho}{dT}$  versus  $\rho$  plot is shown. A family of curves, parametrized by the magnetic field  $H$ , fills up the region limited by the boundary curve of zero field data. The spacing between the curves increases significantly for low fields. As clearly seen from this plot, two distinct regions, separated by the solid line, exist :

- High resistivity region  $\rho_c > \frac{\rho_n}{12}$ . Slope  $\frac{d\rho}{dT}$  is strongly reduced by the magnetic field.
- Low resistivity region  $\rho_c < \frac{\rho_n}{12}$ . Slope is not affected by the field. Curves fall on the same line as the zero field curve and follow roughly a linear relation :  $\frac{d\rho}{dT} \propto \rho$ . A simple calculation gives  $\log \rho \propto (T - T_m)$ .

In the following we will analyze the two different regions separately.

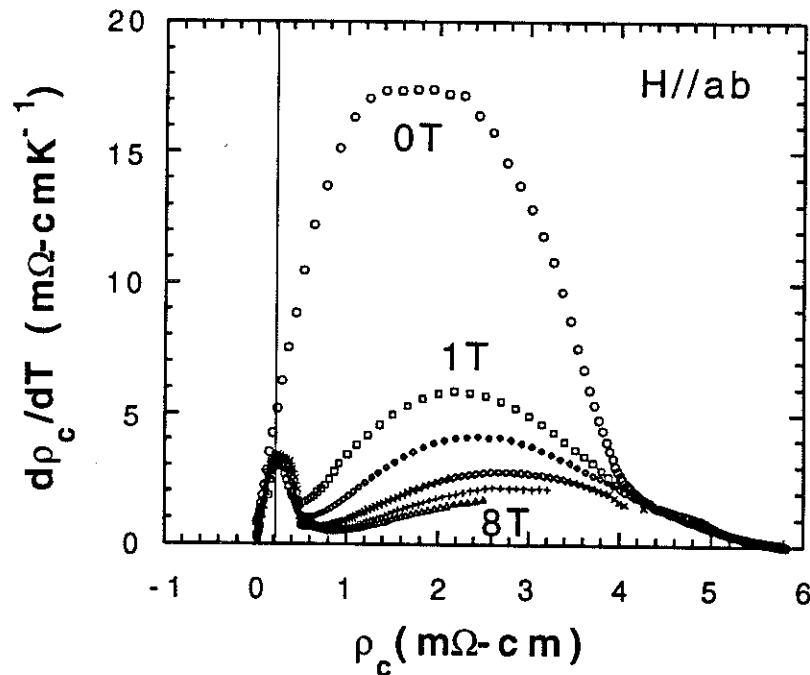


Fig.9  $d\rho_c/dT$  versus  $\rho_c$ . This plot demonstrates the importance of the resistivity level for the slope of the  $\rho_c(T)$  curves. Slopes are identical below the shoulder value (solid line). Boundary curve corresponds to zero field data. Others correspond to 1,2,4,6 and 8 T.

## V ii. $T < T_m(H)$ , shoulder region

### (a) I-V characteristics

We defined  $T_m$  as the temperature where the non ohmic effects disappear, indicated by the arrow in fig. 4. In a field of 8 T,  $T_m$  equals 90.615 K. The I-V curves below  $T_m$  show both negative and positive curvature in a log-log scale (fig.5b). The curve with negative curvature follows a  $V \propto \exp\left(-\frac{J_0}{J}\right)^\mu$  law. This law reminds the one predicted by the vortex glass model [48].  $\mu$  equals 0.18, in agreement with the prediction for the glass exponent  $0 \leq \mu \leq 1$ . We cannot check for the temperature scaling of  $J_0$  because of the rapid change of curvature to a positive one on lowering temperature. The curves with positive curvature follow a  $\sinh \frac{J}{J_c}$  law, as predicted by the flux-creep model (curves iii-v fig. 5b). The temperature dependence of  $J_c$ , shown in fig. 10, follows a power law :  $J_c \propto (T_m - T)^\beta$  with  $\beta = 0.26$ .

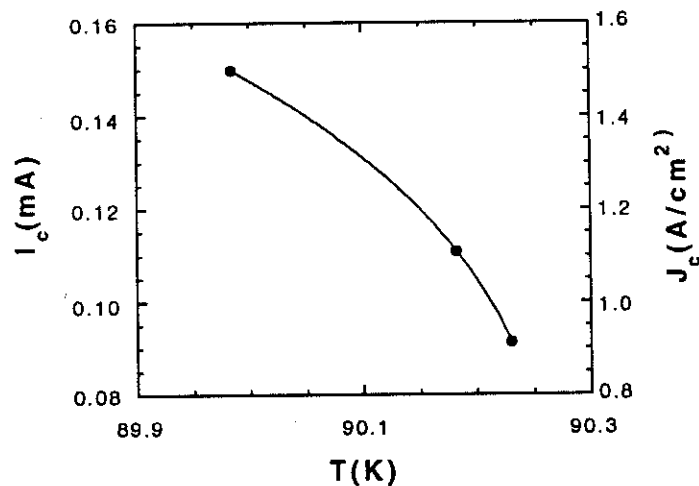


Fig.10 Temperature dependence of the critical current  $J_c(T)$  deduced following the flux-creep model below  $T_m$ .

The apparent change of regime from vortex glass to flux creep is unexpected and puzzling. Independantly of the specific form of the I-V curves, we argue that our results cannot fit within the vortex glass picture for the following reason : The vortex glass theory predicts an ohmic resistance vanishing at  $T_g$ , with some critical exponent. We observe ohmic behavior above  $T_m$ , but the ohmic resistance, instead of vanishing, has a finite value at  $T_m$  (fig. 4). The question arising thus is where to situate  $T_g$ , if any. Notice also that no sign I-V power law, characteristic of the glass transition, is observed. Indeed, in our high quality single crystal we expect weak disorder and the glass transition is not expected.

We interpret our I-V data in terms of a rapid crossover from flux creep to flux flow. As shown in fig. 11, very close to the crossover one can observe both negative and positive curvatures, depending on the range explored in the I-V characteristics. To our knowledge, we are the first to observe both signs in a same sample, within such a narrow temperature interval ( $\sim 200$  mK). Our finding implies strong variations of the depinning "critical current"  $J_c$  close to  $T_m$ .

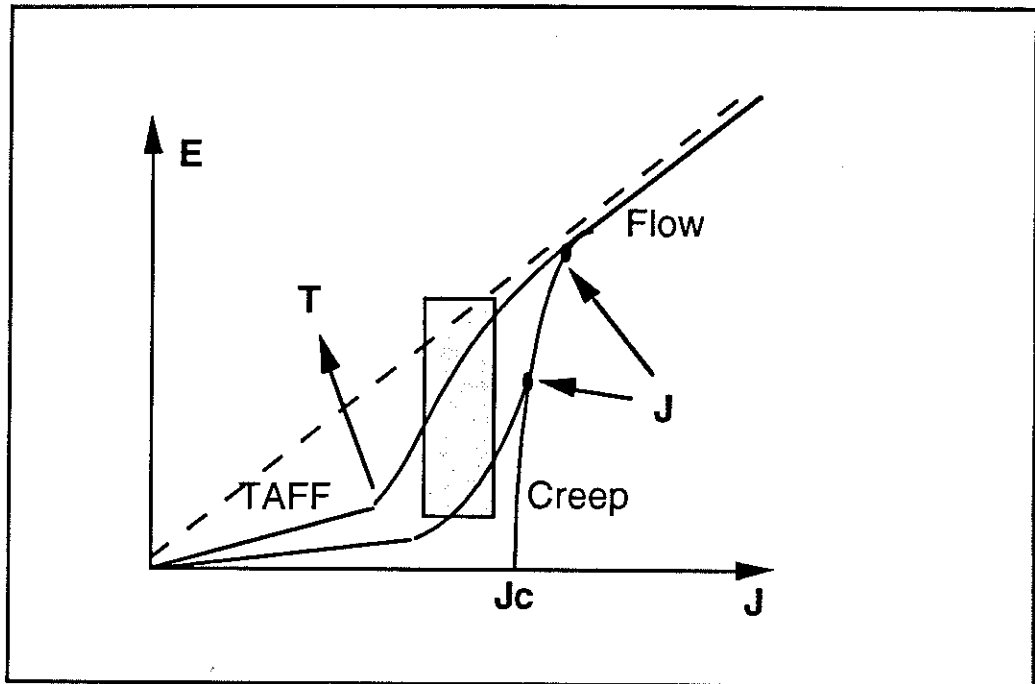


Fig.11 I-V characteristics of a high  $T_c$  superconductor [68].

Let us now compare our data with other I-V results (fig. 12). We observe non linear I-V characteristics for much higher electric fields than those of ref. [52]. The current densities are also much smaller when compared to ref. [50]. It is not clear if these important differences should be attributed to sample quality or to anisotropy due to the direction of the current and the magnetic field.

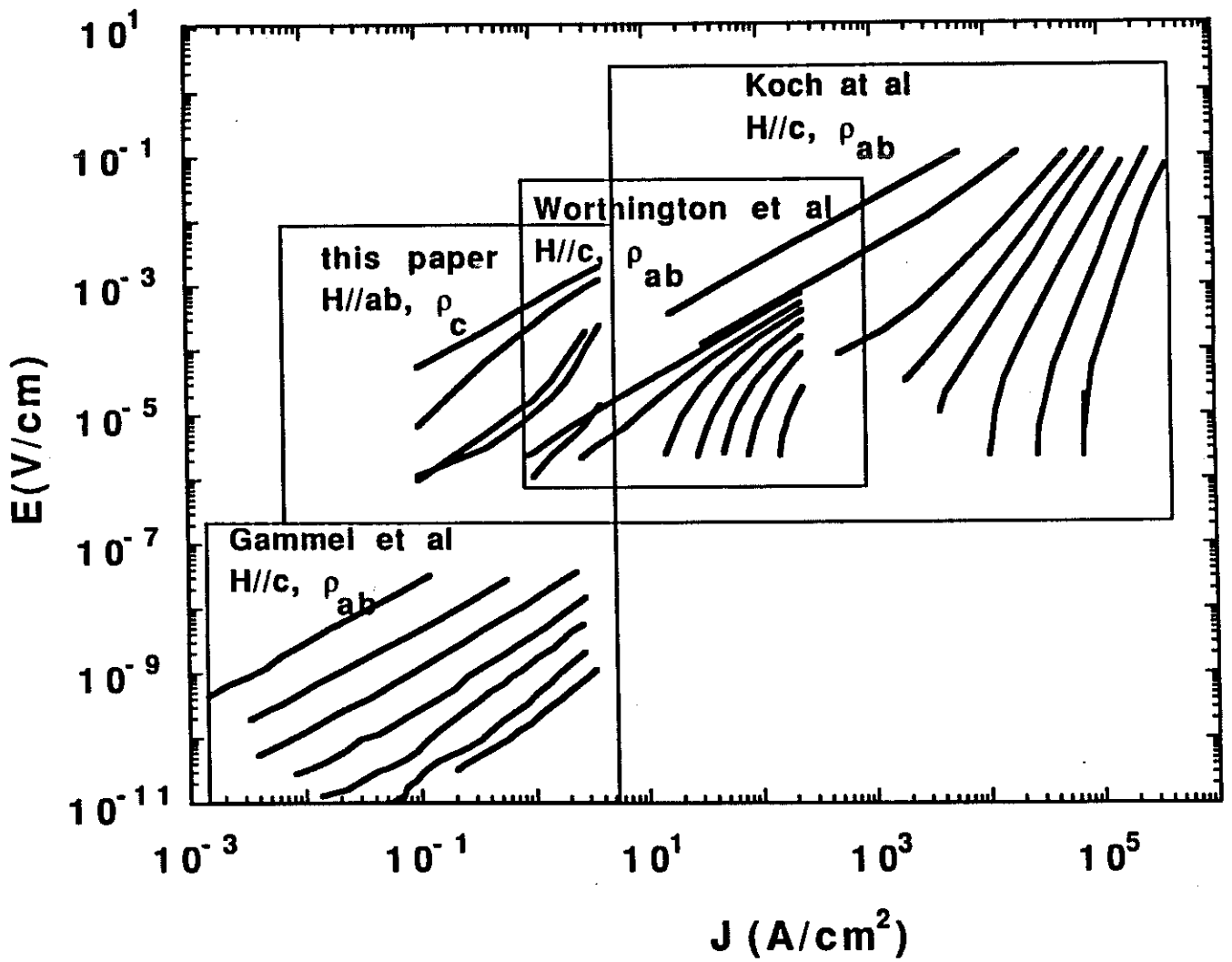


Fig.12 Plot comparing I-V data from refs. 29,50,51 and this paper.

(b)  $\rho$  vs  $T$  analysis

Although we did not find a unique parametrisation  $V(J,T)$ , it is interesting to examine the  $\rho(T)$  profiles of all the "shoulders" for the same current density (for instance  $1 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ ). We observe that, for the same current density, all the shoulders can be mapped onto one another, by a simple shift of the temperature. This is demonstrated on fig. 13a, where a  $\rho_c$  vs  $T - T_m(H)$  plot is displayed. Here  $T_m$  corresponds to the sharp peak of the  $\frac{d\rho}{dT}$  curves (see arrows in fig.13b) and coincides with the onset of non-ohmic behavior in the low current limit. A unique expression describes all the shoulders, as anticipated from the  $\frac{d\rho}{dT}$  vs.  $\rho$  plot :

$$\frac{\rho_c(T)}{\rho_{c,T=T_m}} = \exp\left(-\frac{T-T_m}{T_d}\right) \quad T < T_m \quad (1)$$

$T_d$  is the only fit parameter and is of the order of 50 mK up to 8T. As seen in fig. 13c the agreement of data with eq (1) is very good. Notice that zero field data follow the same equation below  $T_c$ . This "coincidence" is very impressive and suggests that the zero field transition is shifted to  $T_m$  in a magnetic field.

Let us now comment in detail on the main features of the fit :

- The prefactor  $\rho_{c,T=T_m}$  is *not* a fitting parameter, but simply the measured resistivity at  $T_m$ . If we consider an exponential drop on  $T-T_c$ , enormous resistivity prefactors appear. However, as clearly demonstrated by these data, the characteristic temperature related to the low resistivity region is  $T_m$  and *not*  $T_c$ .
- The parameter  $T_d$  of the fit is shown in table 1 and remains very low (60 mK) even in the higher fields.  $T_d$  roughly defines the transition width, which is very narrow.

Table 1. Fit parameters

H(Tesla)	$T_m$ (K)	$\rho_c(T=T_m)$ (m $\Omega$ cm)	$T_d$ (mK)
0	93.485	0.234	61
1	92.631	0.225	55
2	92.176	0.237	50
4	91.471	0.245	54
6	90.940	0.235	52
8	90.526	0.238	60

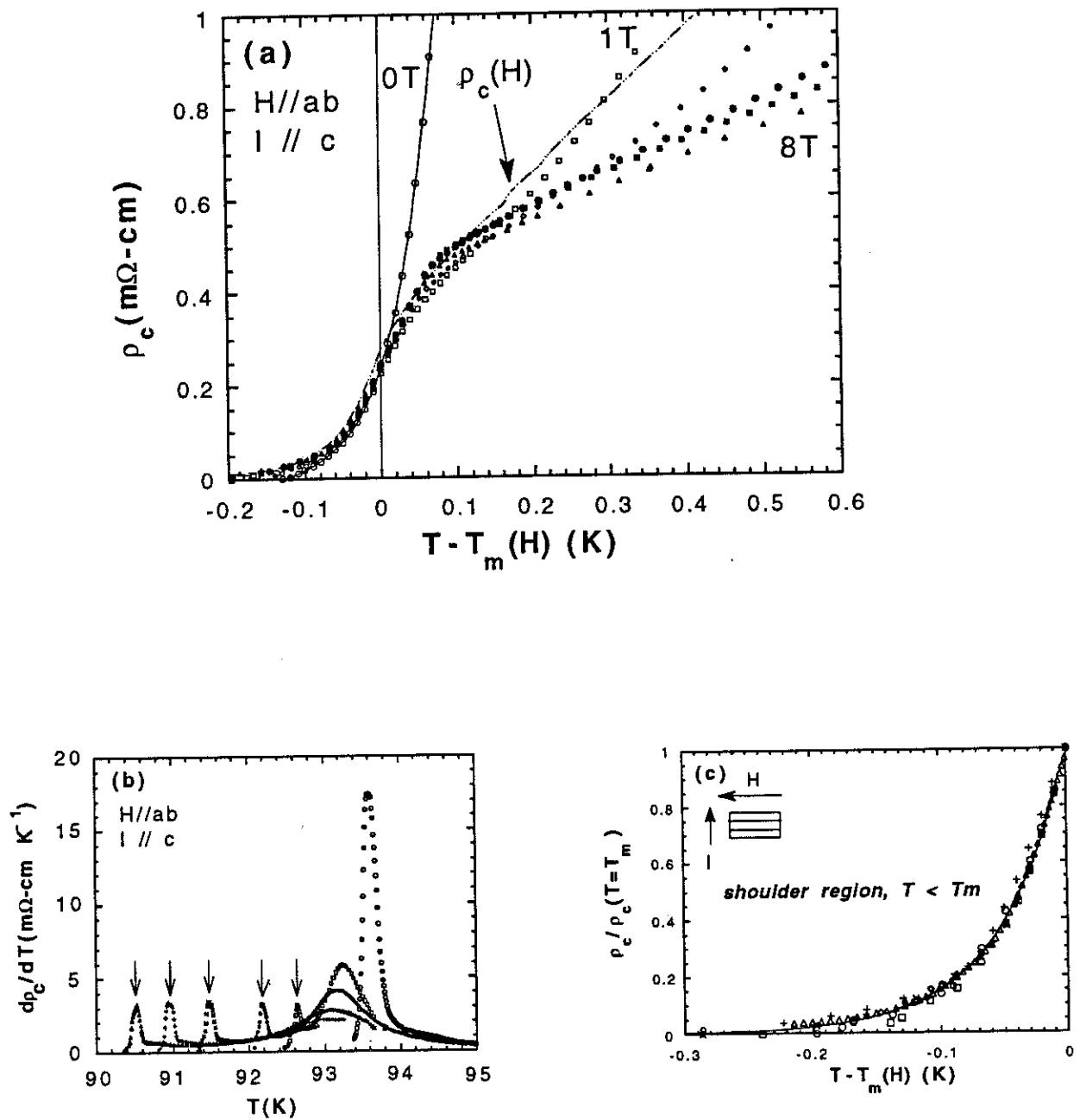


Fig.13 (a) Plot of resistivity curves after a translation of the temperature axis as  $T - T_m(H)$ . Curves are identical for  $T - T_m < 0$  (b)  $T_m$  corresponds to the narrow peak of the  $d\rho_c/dT$  curves as denoted by the arrows (c) Demonstration that a unique expression describes all the shoulders below  $T_m$ . Fit (solid line) and data are shown.  $T_D$  is the only fit parameter and varies between 50-60 mK for the different fields. Data for all fields applied, and magnetoresistance data are shown.

- We also examined conventional thermal activation of type  $\rho_c(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{U}{T}\right)$ . We find  $U = Q(T - T_m)$ , with  $Q = 2000$ . The quality of the two fits is identical. This is because the  $1/T$  term is rather constant in the very narrow range of the shoulder region (remember that  $\Delta T/T = 10^{-5}$ ). So an Arrhenius plot  $\log \rho$  vs.  $1/T$  gives biased information and the  $\log \rho$  vs  $T$  plot has instead to be considered (fig. 14). Changing  $T_m$  to  $T_c$  does not affect the value of  $Q$  (related to the logarithmic slope), but only the value of the prefactor.
- The magnetic field has no effect on these  $\rho$  vs  $T$  profiles apart from shifting  $T_m$ . The shift of  $T_m$  with the field follows the expression :

$$T_m(H) = T_{m0} - \frac{H^{1/\alpha}}{A^{1/\alpha}} \quad (2a)$$

$$\text{or} \quad H(T_m) = A (T_{m0} - T_m)^\alpha, \quad (2b)$$

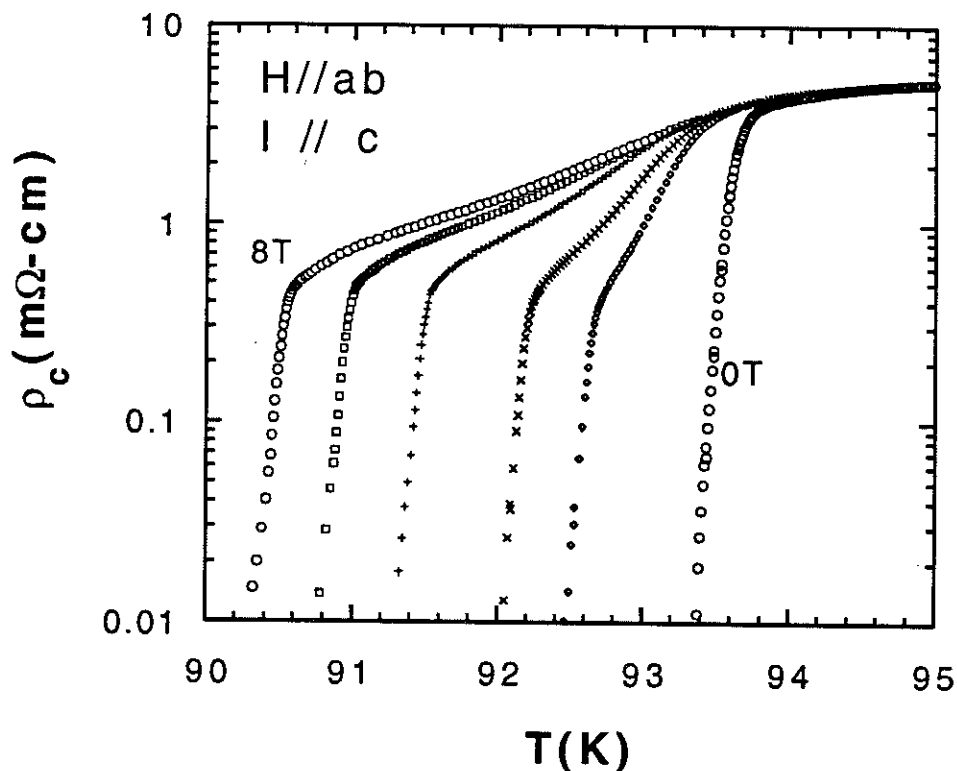


Fig.14  $\log \rho_c$  vs  $T$ . This plot demonstrates the very similar logarithmic slopes below  $T_m$ . An Arrhenius plot would give biased information because of the very narrow range of the shoulder transition.

(c)  $\rho$  vs H analysis

The measurements of  $\rho$  vs T correspond to an horizontal displacement in the H-T phase diagram. Alternatively, the measurements of  $\rho$  vs H (fig. 15) correspond to a vertical displacement. If the exponential drop of  $\rho_c$  indeed depends on  $T-T_m$ , the result should be the same, no matter how the  $H(T_m)$  line is approached. Once the line crossed, a different behavior should appear. In order to test this idea we performed the following check: We plotted the  $\rho_c(H)$  data as a function of  $T-T_m(H)$ , using eq 2(b). Very impressively, the data are indistinguishable from the  $\rho(T)$  data of fig. 13c. This is a clear confirmation for the significance of the  $H(T_m)$  line. Further illustration of the universal behavior below  $T_m$  is the fit of the  $\rho(H)$  data shown in fig. 15. For this fit, we combine eqs (1) and (2).  $T_d$  is again the only fit parameter :

$$\log \frac{\rho_c(H)}{\rho_{c,H}(T_m)} = \frac{1}{T_d} \left[ \frac{H^{1/\alpha}}{A^{1/\alpha}} + T - T_{m_0} \right] \quad (3)$$

Eq 3 contains both field and temperature dependence. By taking the same values for  $A$ ,  $\alpha$  and  $T_{m_0}$  as before, we find impressive agreement with the  $\rho(H)$  data in the shoulder region. Again, the cut-off field, where the regime is changing, is  $H(T_m)$ .  $T_d$  equals 54 mK, in excellent agreement with the  $\rho(T)$  fits.

In conclusion, we found a unique parametrisation of the  $\rho_c(H,T)$  data for the same measuring current in the shoulder region.

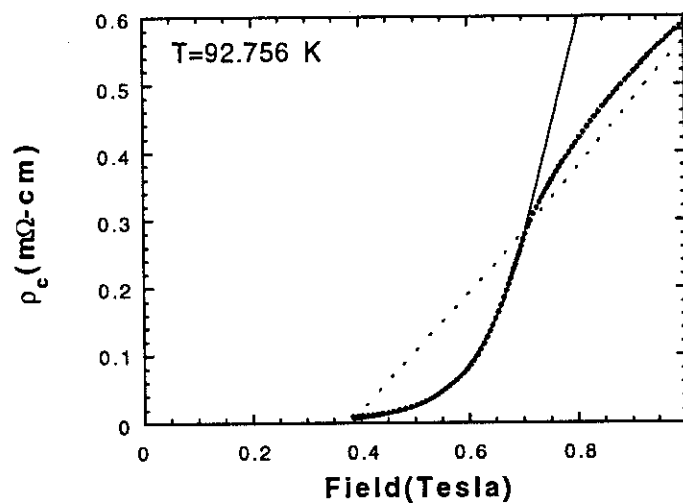


Fig.15  $\rho_c$  vs H data in the shoulder region. Only one curve at 92.756 K is shown for simplicity. Squares : data. Solid line : fit in the shoulder region following eq. 3 with  $T_d=54$  mK. Dotted line : fit from the high resistivity region following eq. 4.



(d) Comparison with  $\rho_{ab}$  data

We checked the universal scaling below  $T_m$  shown in fig. 13c with measurements of another high quality single-crystal along the ab direction. In this crystal, current was flowing in the ab planes, perpendicular to the field. The field was maintained parallel to the planes, in order to probe the same region of the phase diagram as before. If the results are similar, independently of the current direction, then the  $T_m(H)$  line should be related to a drastic change within the vortex state. Indeed, we observe very similar behavior for the  $\rho_{ab}$  measurements as for  $\rho_c$ .

In the  $\rho_{ab}$  crystal, a sharp drop of the resistivity occurs at  $\sim \rho_n / 7$ , the broadening freezing out at this level for all the fields. The width of the shoulder transition is again very narrow,  $\sim 50$  mK in the low current limit. Strong non-ohmic behavior comes in at  $T_m$  (inset of fig. 16), at current densities similar with  $\rho_c$ . When plotted as a function of the distance from  $T_m$  (defined as the onset of the non-ohmic behavior), rough  $\rho_{ab}$  data are shown in fig. 16. For this crystal, the shoulder height  $\rho(T_m)$  is slightly increasing with the field. However, when the resistivity is normalized by its value at  $T_m$ , we obtain very impressive scaling for all the fields, as shown in fig. 17. The  $H(T_m)$  line derived from  $\rho_{ab}$  data is very similar with  $\rho_c$ , following an exponent of 1.6, close to the one previously found (fig. 7).

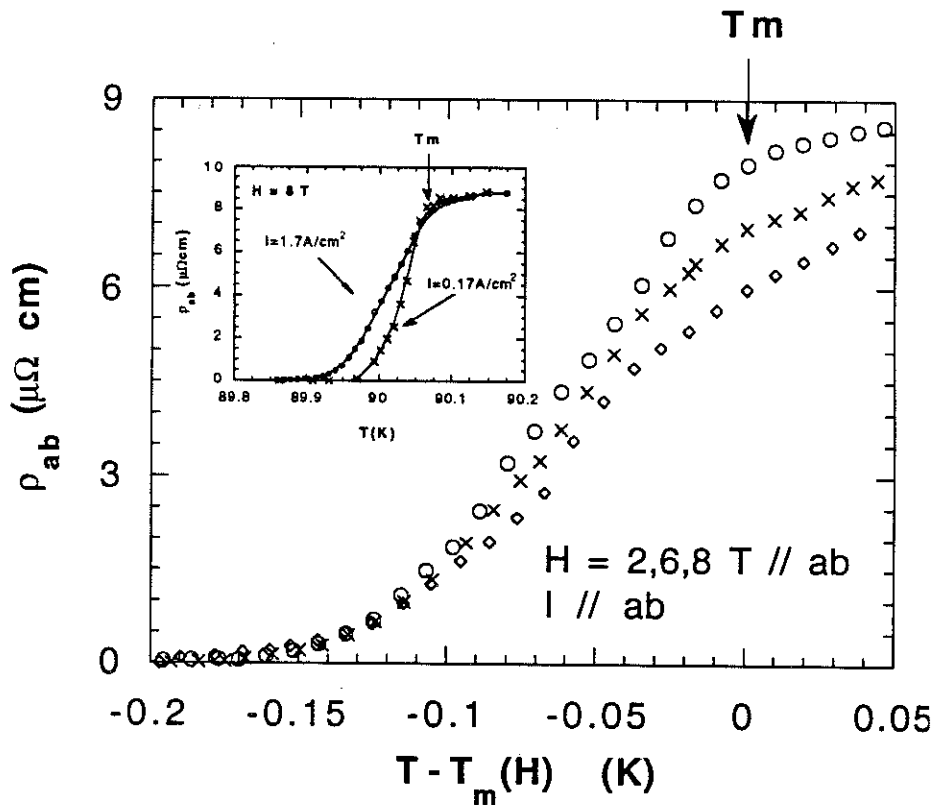


Fig.16  $\rho_{ab}$  data below  $T_m$  (defined as the onset of non-ohmic behavior). Inset : effect of measuring current at 8T.

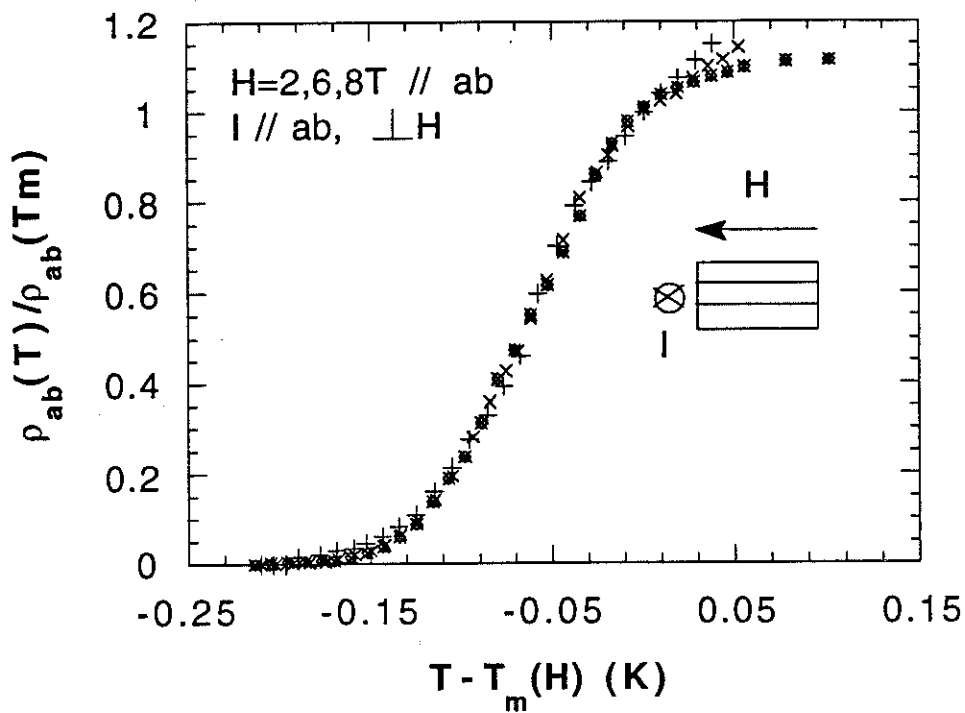


Fig.17 Scaling diagram of  $\rho_{ab}$  data vs  $T - T_m(H)$ .

The similarities observed between different samples, and along different directions, convince us about the universality of the scaling below  $T_m$ . Notice that vortices move across the planes in the  $\rho_{ab}$  case, and slide along them in the  $\rho_c$  case. Despite different directions of flux motion, resistivity follows the same scaling laws, signaling a transition between different vortex states at  $T_m$ .

### V iii T > T<sub>m</sub>(H), broadened region

In the broadened region, the shape of the resistivity curves depends on the amplitude of the field. In order to consider the field dependence, the curves of fig. 6 are very useful. A revealing way to view the data is to plot  $\log \rho_c$  vs  $1/H$  (fig. 18). In this plot, the break of slope at  $H(T_m)$  is clearly visible. Above  $H(T_m)$  resistivity follows the equation :

$$\rho_c = \rho_o \exp \left[ - \frac{H_o}{H} \right] \quad T > T_m \quad (4)$$

$$\text{From our data we find: } H_o(T) = B (T_c - T)^{1.5} \quad (5)$$

with  $B = 2.6 \text{ T K}^{-1.5}$ . The prefactor  $\rho_o$  is of the order of  $\rho_n$ , and shows some temperature dependence (inset of fig. 18), contrarily to previous reports [ 64].

If we identify  $H_o / H$  with the activation energy  $U$  divided by  $kT$ , we find  $U \sim 2kT$  close to the  $H(T_m)$  line, and  $U < kT$  in most of the region between  $T_m$  and  $T_c$ . Thus vortex motion is diffusive, in contrast with the activated non-ohmic regime below  $T_m$ .

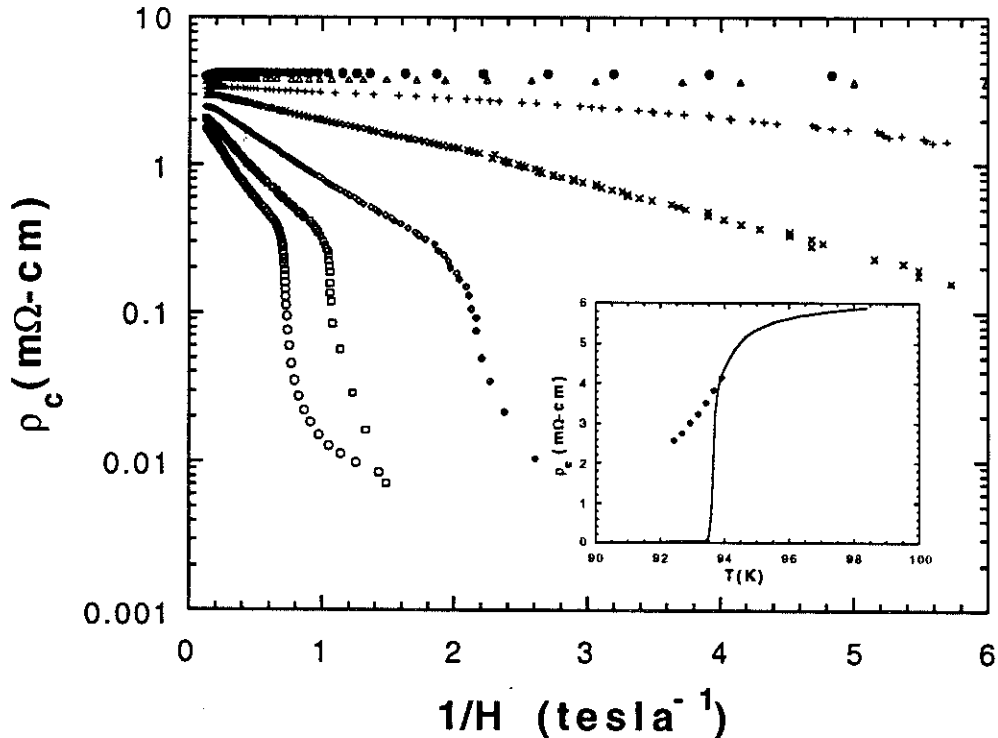


Fig.18 Plot of  $\log \rho_c$  vs  $1/H$ . In the high resistivity region above  $H(T_m)$  straight lines are observed. Inset: Dependence of the prefactor  $\rho_o$  (diamonds) vs temperature, in comparison with zero field data (solid line).

## VI. DISCUSSION

### VI i Thermal depinning or phase transition ?

The central issues of this paper, investigating principally the configuration  $H // ab$ ,  $I // c$ , are the following :

- The shoulder coincides with the onset of strong non ohmic effects. This rules out the possibility of a TAFF regime (which is ohmic) and suggests rather a very rapid crossover from flux- creep to flux flow.
- The transition is extremely narrow in the weak current limit ( $\Delta T = 25$  mK ). We believe this is the narrowest "shoulder" reported so far.
- The shape of the "transition" has a universal character, independent of the amplitude of the magnetic field for a wide range of fields (0-8T).

Results are different for the configuration  $H // c$ : the shoulder occurs entirely within the ohmic regime [29,64], is rather broad ( $\Delta T = 4$  K from ref [21] ), and shows no tendency to retain the same shape in different fields. These features make the  $H // c$  transition qualitatively distinct from the  $H // ab$  one. Why does the shoulder for  $H // ab$  happen in this narrow range of temperatures? Which is the physical origin of this phenomenon ? Two possibilities have been advanced by several authors: thermal depinning [65-68] and a phase transition, such as melting of the vortex state [48-50].

Let us consider first the thermal depinning possibility. In the presence of pinning centers, two energy scales are important : the pinning energy  $U$  (which generally scales with  $T-T_c$  and  $B$ ), and the action of the Lorentz force  $Cj$ ,  $C$  being a constant depending on the details of the vortex motion. From the interplay of these energies and the thermal energy  $k_B T$ , three regimes result [65] :

#### $Cj < U$

1. TAFF for  $Cj \ll kT$

in this region the average vortex velocity is :

$$v_{TAFF} = v_0 \exp \{ -U(T,B) / k_B T \} Cj / k_B T$$

2. FLUX CREEP for  $Cj > kT$

in this region the average vortex velocity is :

$$v_{CREEP} = v_0 \exp \{ -U(T,B) / k_B T \} \sinh \{ Cj / k_B T \}$$

#### $Cj > U$

3. FLUX FLOW

in this region the average vortex velocity is :

$$v_{FLOW} = \rho_n j / B_{c2}$$

In all the regimes the electric field is given by  $E = v B$ .

At low temperatures  $U(T, B)$  is generally higher than  $k_B T$  and vortices are pinned. On approaching  $T_c$ , pinning energy decreases, crosses  $k_B T$  at some temperature and vanishes at  $T_c$ . The situation is represented schematically in fig. 19.

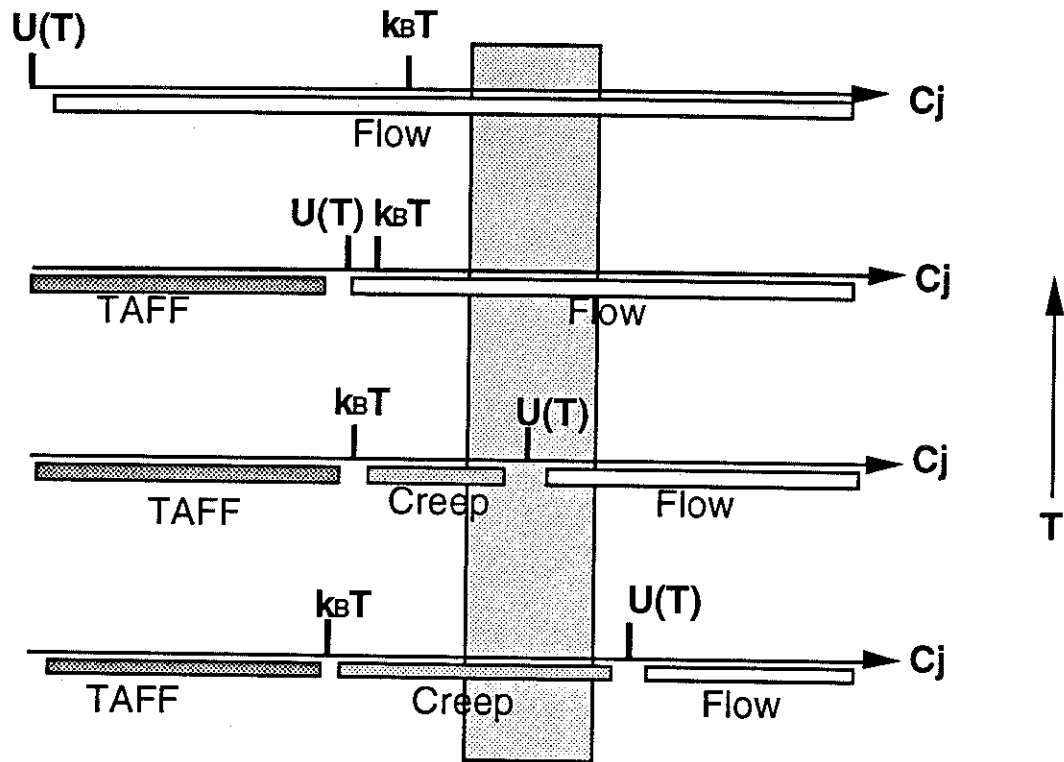


Fig.19 Different regimes of flux motion, depending on relative values of Lorentz force action  $C_j$ , pinning energy  $U(T)$  and thermal energy  $k_B T$  (field is considered constant and temperature is varying). The dashed box represents the region investigated in this paper.

More detailed models have been developed, including different phenomenological lengths for the creep and flow motion, and distribution of the activation energies [65]. Let us however follow this simple qualitative picture. Our results (non-ohmic to ohmic crossover) imply that we probe the dashed area of fig.19. In this area, the crossover from creep to flow for a given current is controlled by the rapid change of  $U$ . Within the creep regime, an exponential law  $\rho \propto \exp(-U/kT)$  is expected. From the logarithmic slopes (fig. 14), we find  $U = 2000(T_c - T)$ . At 3 K from  $T_c$ ,  $U$  equals 6000K ;

accordingly the exponential suppression is extremely strong, of order  $\exp(-60)$ . At these temperatures, we observe the finite shoulder resistance. In order to account for this experimental fact, one needs giant prefactors, of order  $\rho_n \exp(60)$ . We find this physically irrelevant. It seems more plausible to recover reasonable values by simply replacing  $T_c$  by  $T_m$ . The physical implication is that pinning energies vanish at  $T_m$  rather than  $T_c$ , in agreement with a very rapid crossover from creep to flow at  $T_m$ .

## VI ii. Flux lattice melting

The physical interpretation of such experiments is a complex problem, since many regimes exist, depending on the degree of disorder (distribution of pinning centers within the sample). For instance, a softer or liquid FL-lattice is stronger pinned than a rigid one, if there are many pins per F.L. A completely rigid F.L.-lattice cannot be pinned at all, since all pinning forces cancel after averaging. On the other hand, a F.L-liquid will not be pinned *for low density of pinning centers*; instead a vortex lattice will be pinned. We argue that this is precisely the situation encountered here, in these very well oxygenated, high quality, small Y-123 single crystals. In this case, we expect a drastic reduction of the pinning forces at the melting temperature, consistent with our finding of vanishing pinning energies at  $T_m$ . We probe a low disorder regime where the glass transition is not expected, and the melting transition should remain of first order. Fisher, Fisher and Huse, in their discussion of the weak pinning regime [49] predicted that above the melting temperature there should be no large barriers and the resistivity will not be thermally activated. *Just below this temperature the resistance will drop very rapidly and the I-V characteristics become strongly non linear. In sum, for weak pinning the resistive transition must remain fairly sharp. In a strong pinning regime the resistive transition will be rather gradual.* This seems a very plausible interpretation of our results. Our conclusion is that the melting transition should be clearly observable only in very "clean" samples, like single crystals with a small amount of pinning centers.

The melting line can be determined using Lindemman's criterion. The flux lattice, due to thermal fluctuations, melts well below  $T_c$  in high  $\kappa = \lambda / \xi$  superconductors [42]. Anisotropy contributes to lowering the melting temperature. The melting line is predicted to follow a linear behavior in  $H$  at high fields and approach zero field with a  $(1-t)^2$  power law [43]. This can give an effective exponent of  $\sim 1.5$ , like the one observed for the  $H(T_m)$  line. Mechanical oscillator experiments [44] have suggested flux lattice melting below  $T_c$  in the  $H//c$  configuration. In contrast, the melting line was indistinguishable from the  $T_c(H)$  line in the same experiment, for  $H//ab$ . We find strong evidence for a melting transition in the  $H// ab$  case.

### VI iii. Broadening, shoulder, and Lorentz force

"Kinks" or "shoulders" have been observed for both  $H // ab$  and  $H // c$ , under the necessary condition that the current flows perpendicular to the field [21,28]. For currents flowing parallel to the field there is no shoulder. This is a very interesting feature, and any attempt of interpretation should take it into account. One has to answer two important questions : Why does the transition broadening persist in zero macroscopic Lorentz force ( $H // I$ )? Why does the shoulder appear only in the  $H \perp I$  case [21,28] ?

Some hints are given by the experiment of Kwok et al [28], where an Y-123 crystal was rotated in a field whilst maintaining c-axis symmetry. During the rotation the relative angle  $\phi$  between the current and the field, both parallel to the planes, was varied (fig. 20). They observed a sinusoidal variation of the resistivity with  $\phi$ . This variation is clearly related to the ab component of the field, since any small c-axis correction is constant during the rotation. As a first conclusion, *fields parallel to ab planes in the Y-123 system cause dissipation due to flux motion, contrarily to the quasi 2D Bi compounds* [3]. The shoulder, related to  $H // ab$ , appears and disappears during the rotation, for  $\phi = 90^\circ$  and  $\phi = 0^\circ$  respectively.

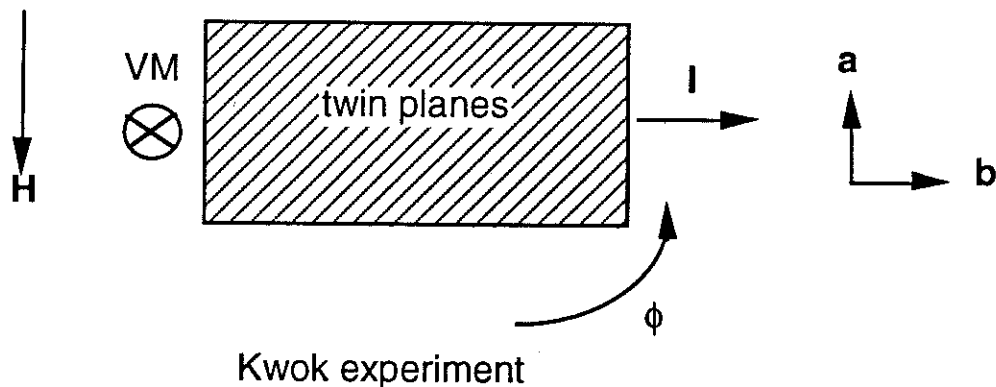


Fig.20 Configuration of a  $\rho_{ab}$  measurement of a twinned YBCO crystal (ref. 28). Current and magnetic field are both parallel to the Cu-O planes. Relative angle  $\phi$  between  $I$  and  $H$  is varying during a rotation around the c-axis. Vortex motion (VM) is perpendicular to the Cu-O layers, and consequently parallel to the twin planes.

Resistance for  $\phi = 0$  is not zero, as expected in absence of driving Lorentz force, but a resistive background persists. One would tempt to attribute this background to unavoidable small misalignments of fields or currents. However, this background was recently observed [57] even for field alignments better than  $0.005^\circ$ , which probably is the

actual maximum resolution. Furthermore, if the source of the resistive background were misalignments, one would expect the same type of curves, and there is no reason for the shoulder to disappear.

We believe that the absence of the shoulder is the key to explain the broadening in zero macroscopic Lorentz force. Of course, one has to look for microscopic configurations giving rise to local forces. Consider a many vortices state. Flux lines, in general, are not rigid, because of thermal fluctuations (fig.21). They become more rigid in a flux lattice, because long range order freezes some degrees of freedom [69-70]. When the lines are curved, local Lorentz force appears, even for  $H$  nominally parallel to  $I$ . The result is vortex motion and dissipation. Now, suppose the rigidity of the vortex lines increases gradually on approaching the solidification temperature. Consequently, resistance decreases smoothly, and becomes very small (zero ?) in the less entangled solid state. Situation is different if the field is perpendicular to the current. In this case, an external force is applied independently of the flux lines rigidity, resulting to an excess resistivity. At  $T_m$ , the vortex phase turns into the solid state, and the vortex lattice is suddenly pinned. The excess resistivity drops abruptly to zero, and a discontinuity is observed.

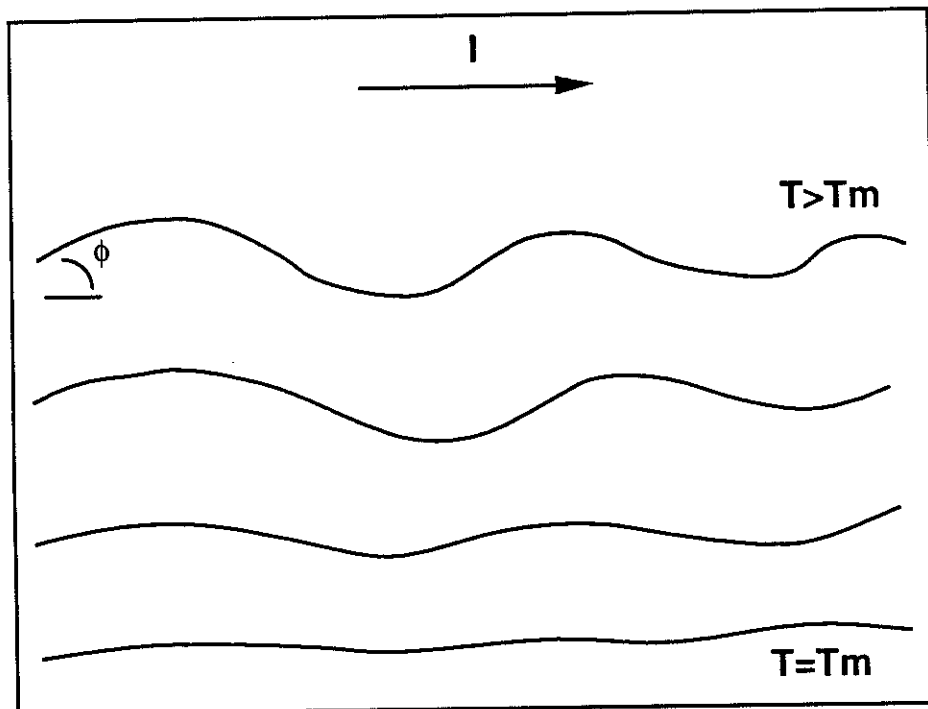


Fig.21 Curved vortex line at different temperatures between  $T_c$  and  $T_m$ . Microscopic Lorentz force is finite for currents parallel to the applied field and decreases with increasing vortex rigidity. Currents perpendicular to the applied field induce a Lorentz force independently of the rigidity of the vortices.



Theoretical situation is rather complex concerning entanglement of the F.L lattice or liquid. Larger temperatures in principle might even disentangle the F.L lattice, since F.L cutting has a very low activation barrier [71]. In some sense,  $T_m$  can be related with this disentanglement, reminding us a roughening transition. In any case, we do not see of any other plausible explanation for the peculiar experimental facts than the existence of pronounced fluctuations of the vortex lines above  $T_m$ , becoming more rigid below  $T_m$ .

The above picture is consistent with our data analysis and previously cited results. However, we still cannot account for an important feature : the universality of resistivity curves below  $T_m$ . This finding implies that pinning energies are independent of the amplitude of the field, suggesting individual vortex motion. However, it is difficult to reconcile this with a collective effect such as a melting transition. The extremely small shear modulus of the flux lattice for B parallel ab can cause single vortex pinning (direct summation of pinning forces). This might explain the observed puzzling field independent  $\rho(T)$  curves. Still, one has to explain the change from single vortex dynamics to many vortices at  $T_m$ . Further theoretical work is needed in order to clarify this point.

## VII. CONCLUSION

In conclusion, we have directly measured  $\rho_c$  of a high quality single crystal  $Y_1Ba_2Cu_3O_7$  ( $T_c = 93.6$  K,  $\Delta T_c = 150$  mK), using a new contact method. We found a metallic temperature dependence of the normal state c-axis resistivity and a "plateau" near  $T_c$ . In contrast, oxygen deficient samples show a semiconducting behavior. We investigated the  $\rho_c$  vs  $T$  behavior in magnetic fields of up to 8T // ab. We also investigated the  $\rho_c$  vs  $H$  dependence, the  $I - V$  characteristics and the  $H$  vs  $T$  phase diagram. We found a very sharp drop of the resistivity below approximately  $\frac{\rho_n}{12}$ , associated with a transition temperature  $T_m$ . The so called "shoulder" is shifted whilst maintaining its shape in a magnetic field. Strongly non ohmic  $I-V$  characteristics are associated with the shoulder, with a peculiar change of curvature at some temperature below  $T_m$ . This is consistent with a very rapid crossover from flux creep to flux flow at  $T_m$ . Conventional thermal depinning cannot account for this rapid change. Instead, we suggest that the origin of this crossover are pinning energies vanishing at  $T_m$ .

We determined the  $H(T_m)$  line, which follows a power law  $\propto (T_{m0} - T_m)^{1.7}$ . Resistance below the line drops exponentially as  $T - T_m$  for a given current. Reasonable resistivity prefactors are found when  $T_c$  is replaced by  $T_m$ . Magnetoresistance measurements at several temperatures confirm this approach, since resistivity depends on the distance from the  $T_m(H)$  line, no matter how the line is approached. We find universal scaling of resistivity below  $T_m$ , for all the applied fields, as confirmed by  $\rho_{ab}$  measurements.  $T_m$  can be interpreted as the flux lattice melting temperature, already observed in the past for  $H//c$ . We suggest an explanation for the broadening of the transition in the absence of nominal Lorentz force, based on pronounced fluctuations of the flux lines above  $T_m$ .

Our findings suggest separation of the phase diagram in two regions, controlled by different physical parameters. In the "melted" region, resistance depends on temperature  $T$  and magnetic field  $H$ . In the "frozen" region, resistance depends on temperature  $T$  and current density  $J$ . The principal characteristic of the frozen state are activation energies independent of the mean vortex distance, contrarily to collective pinning models.

### Acknowledgements.

This work would not be completed without valuable discussions with R. Rammal. We thank M. Giroud, R. Tournier, P. Littlewood, M.P.A Fisher and N.P. Ong for helpful insights. One of us (M.C.) acknowledges financial help from the Commission of European Communities.

## QUELQUES RESULTATS SUPPLEMENTAIRES

### 1. Importance des macles

Nous avons mesuré d'autres échantillons avec une densité de macles variable:

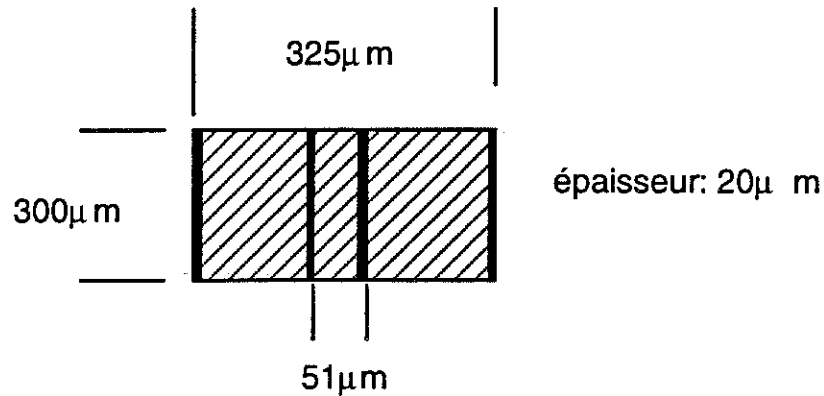


Fig.22(a) Cristal "1Fab", mesuré selon ab

Ce cristal est un morceau d'un grand cristal (~4mm) fortement mâclé (distance entre les macles <1μm). Toutes les macles sont orientées dans la même direction.

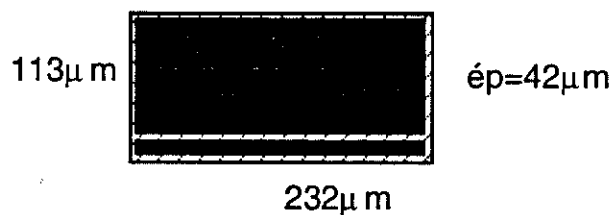


Fig.22(b) Cristal "A3" mesuré selon c.

Ce cristal est aussi fortement mâclé et vient d'un cristal plus grand.

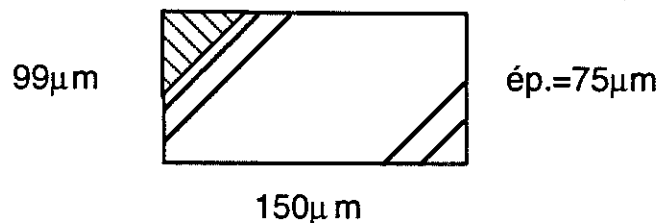


Fig.22(c) Cristal "A5" mesuré selon c.

Ce cristal est brut de poussé (as grown) et ~50% de sa surface n'a pas de macles. Le bord du cristal est fortement mâclé.

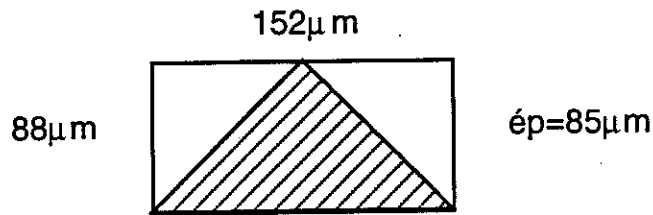


Fig.22(d) Cristal "18" mesuré selon c

Cristal "18" (as grown). La partie du milieu a des mâcles très denses mais les bords ne sont pas mâclés.

Nous avons mesuré la résistivité de ces échantillons sous un champ magnétique parallèle aux plans ab. Dans cette configuration les lignes de flux traversent les plans de mâcles sous un angle de  $45^\circ$  et l'effet perturbatif sur le réseau de vortex est affaibli. Nous avons constaté que le "genou" est plus raide dans les cristaux ayant une densité de mâcles plus faible (fig.23). Ce fait est plus apparent pour les courants les plus faibles.

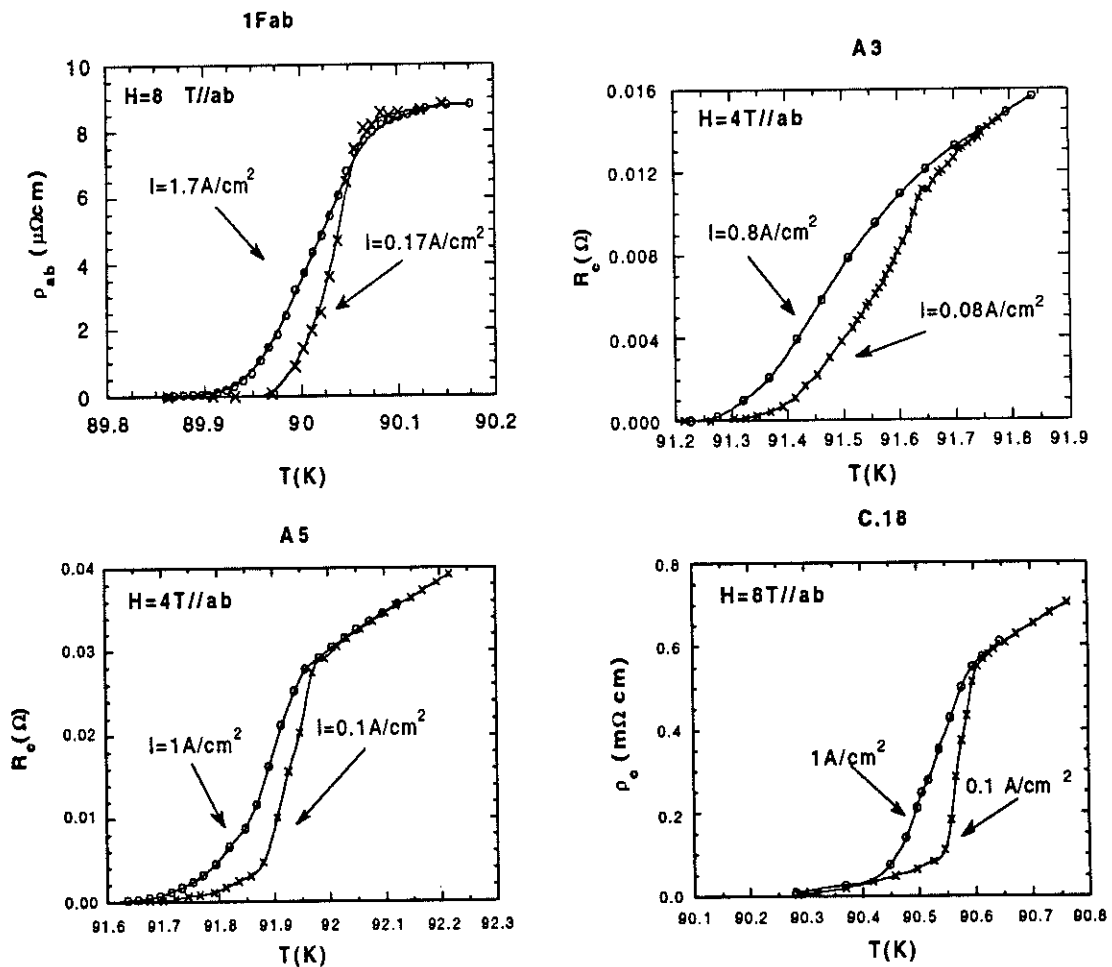


Fig.23 Transitions résistives dans la région non ohmique pour cristaux à taux de maclage différent.

## 2. Importance de la distribution des courants

Dans notre configuration habituelle, c.a.d. courant selon  $c$  et champ selon  $ab$ , on s'attend à une symétrie de rotation du cristal autour de l'axe  $c$ . Nous avons testé expérimentalement cette idée. Le résultat est montré fig.24. Nous voyons que les courbes sont différentes. La cause en est le "défaut de l'électrode de courant" (discuté chapitre II) qui donne une composante de courant parallèle aux plans. Si cette composante est parallèle ou perpendiculaire au champ la transition n'est pas la même.

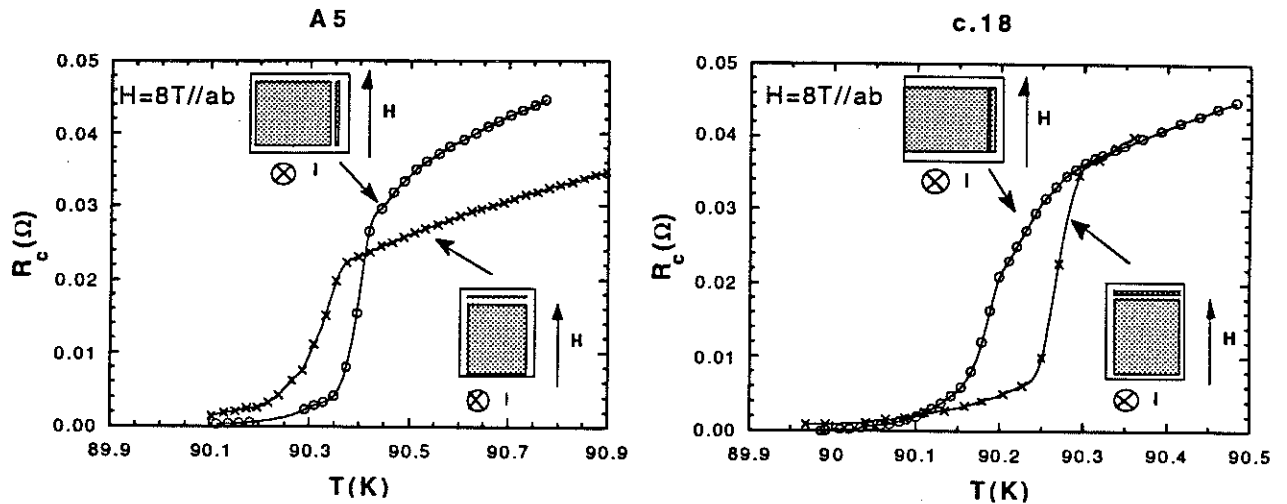


Fig.24 Courbes obtenues sur deux cristaux pour deux configurations différentes.

Nous trouvons que le "genou" est très étroit lorsque la petite composante  $I_{ab}$  est parallèle au champ magnétique. Par contre si cette composante est perpendiculaire au champ le "genou" est arrondi. Notre interprétation est que cet "arrondi" est dû à la force de Lorentz parasite. la force de Lorentz nominale (courant selon  $c$ ) résulte à un cisaillement du réseau dans les plans. La force de Lorentz parasite conduit à un cisaillement selon  $c$  et aussi à un "tilt". La distribution des contraintes étant non uniforme on perturbe l'éventuelle fusion du réseau. Une apparition prononcée de dislocations peut être à l'origine de cette perturbation.

Comme on voit, la sonde expérimentale (c.a.d. le courant de transport) risque de perturber les effets qu'on veut observer, ce qui justifie les précautions prises pour contrôler les distributions de courant.

### 3. Régime ohmique pour les très faibles courants.

Nous avons interprété nos résultats dans la région du "genou" par un passage très rapide d'un mécanisme de "creep" à un mécanisme de "flow" dû à l'annulation des forces de pinning dans l'état liquide. La visualisation de cette transition est possible seulement en quasi-absence de pinning. Dans ce cas on s'attend à ce que la phase basse température soit ordonnée. Le "verre de vortex" est alors improbable".

Comme on l'a vu la différence essentielle entre le modèle classique de creep et le modèle de verre de vortex est que ce dernier exclut l'apparition d'un régime ohmique pour les très faibles courants. Il est donc important de connaître le comportement de la résistance pour les très faibles courants.

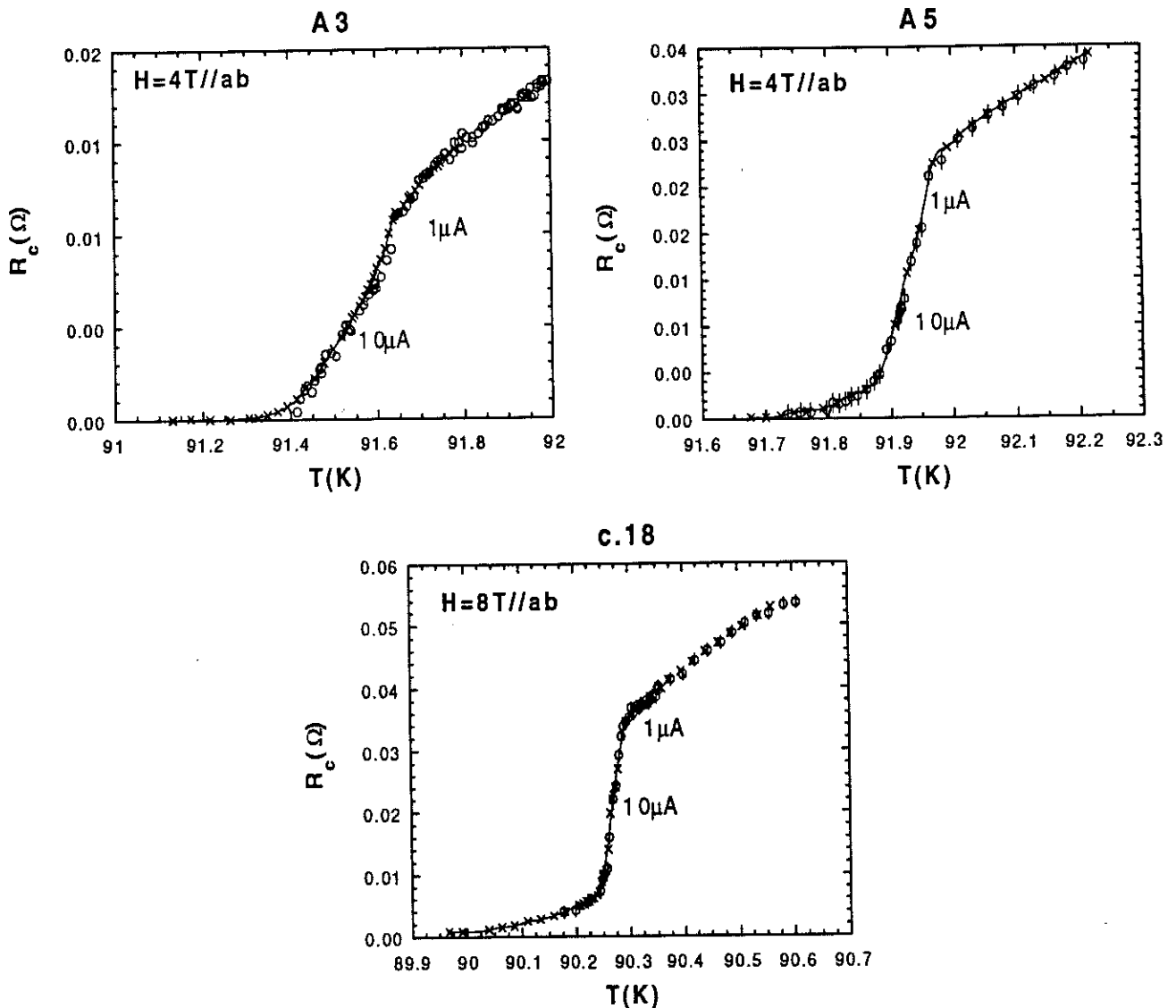


Fig.25 La résistance dans la région du genou redevient ohmique pour les courants inférieurs à  $10 \mu A$  ( $j=0.1 A/cm^2$ )

Comme on voit fig.25 les courbes sont identiques pour  $I=1\mu\text{A}$  et  $I=10\mu\text{A}$  (densités de courant  $0.01\text{A}/\text{cm}^2$  et  $0.1\text{A}/\text{cm}^2$ ). Au dessus de  $10\mu\text{A}$  les effets non ohmiques apparaissent (fig.23). Ainsi dans la région du genou on rencontre tous les régimes possibles: "TAFF" pour les très faibles courants, "creep" pour les courants intermédiaires, et "flow" pour tous les courants forts. Au dessus de  $T_m$  on a un régime de "flow" pour tous les courants.

Il est intéressant de noter ici l'avantage des mesures résistives selon l'axe c: le signal mesuré est plus important car la direction c est 50 fois plus résistive que les directions ab. Le facteur géométrique typique de nos cristaux est environ:

$$\frac{l}{s} = \frac{50\mu\text{m}}{100 \times 100\mu\text{m}^2}$$

Pour avoir un signal équivalent selon ab il faudrait un rapport géométrique égal à

$$\frac{l}{s} = \frac{1500\mu\text{m}}{300 \times 20\mu\text{m}^2}$$

Ceci est impossible avec les petits cristaux et on serait obligés de travailler avec des cristaux plus grands. Comme on a déjà noté, l'homogénéité d'oxygène est problématique dans les grands cristaux et les mâcles sont plus denses. En mesurant selon l'axe c on est donc capable d'atteindre le régime ohmique à densité très faible de courant sur des échantillons de très haute qualité. Ainsi on a été capable de mettre en évidence des effets d'hystérésis thermiques absents pour les densités de courant plus élevées.

#### 4. Hystérésis thermique

La transition qu'on observe est très raide pour les échantillons à faible densité de mâcles; de surcroît elle coïncide nettement avec le passage dans un régime non-ohmique. Il est intéressant d'observer attentivement la forme de cette transition (fig.26). On remarque le fait surprenant de l'absence d'arrondissement au dessus de  $T_m$ . S'il s'agissait d'un passage continu entre deux régimes (p.e. dépiégeage thermique) la transition n'aurait certainement pas cette allure. S'il s'agissait d'une transition de phase continue, les effets de fluctuations thermiques (omniprésents dans les supraconducteurs haut  $T_c$ ) conduiraient à des effets précurseurs comme dans toutes les propriétés (résistivité à champ nul, aimantation etc). L'absence des effets précurseurs au dessus de  $T_m$  est frappante et suggère une transition discontinue.

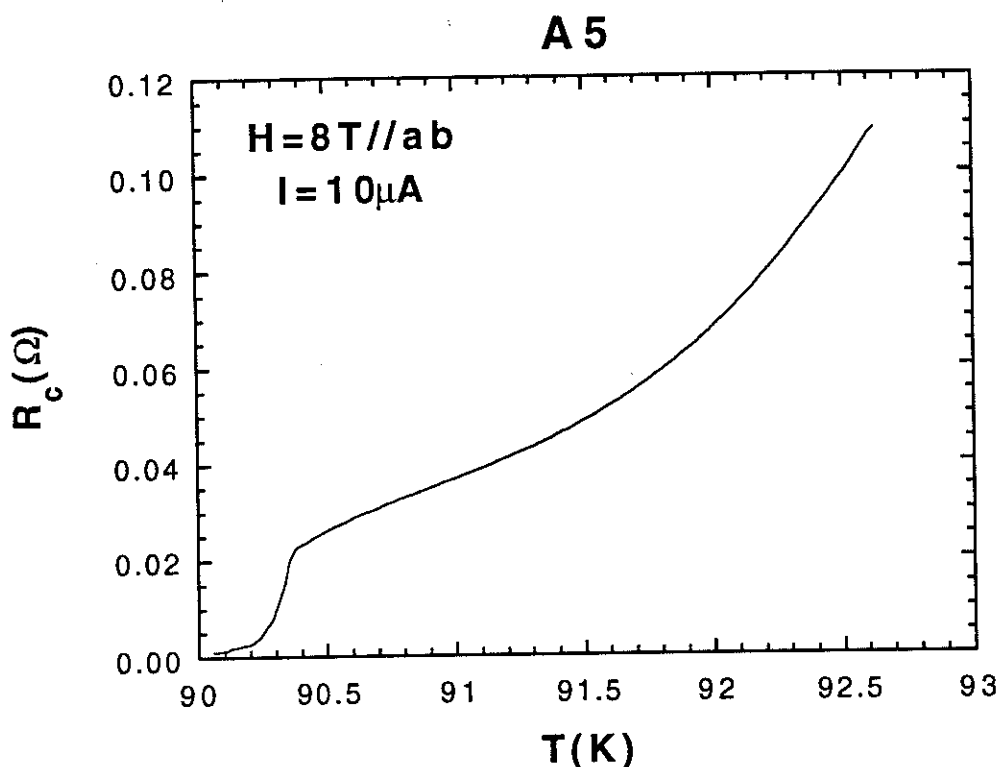


Fig.26 Transition résistive du cristal "A5" sous champ de 8T//ab

Dans une transition de première ordre on observe une discontinuité du paramètre d'ordre à la température de nucléation de la phase ordonnée. Cette température peut-être décalée par rapport au  $T_c$  thermodynamique dû à la métastabilité de la phase liquide (sursfusion) ou de la phase solide (surchauffe). En général, une sursfusion est limitée par la présence d'impuretés qui facilitent la germination. Une surchauffe est limitée par les effets de surface. Dans nôtre cas on peut s'attendre à des effets d'hystérésis analogues aux effets observés dans les supraconducteurs de type I (réf.71), si la fusion du réseau de vortex est du 1er ordre. Nous avons cherché de tels effets en effectuant très attentivement des cycles thermiques autour de  $T_m$ .

Notre procédure expérimentale est la suivante:

- le champ appliqué est fixe (bobine en mode "court-circuité")
- l'échantillon est réchauffé dans son état normal et en suite refroidit lentement près de  $T_m$
- des pas de 5mK sont effectués dans le sens du refroidissement. A chaque point la température est stabilisée et le signal de l'échantillon est moyenné pendant un temps fixe (8 minutes pour  $I=1\mu A$ ) pour réduire le bruit. Notre résolution en tension est de 1nV et en température de 0.1 mK. La stabilité de température à chaque point est meilleure que 1mK.



- Après avoir balayé la transition dans le sens du refroidissement on refroidit profondément dans la phase basse température. En suite on se place près de  $T_m$  et on effectue les mêmes pas de 5mK en sens inverse.

Quand cette procédure est appliquée à champ nul (temps total de manipulation ~18h) nous obtenons des courbes très reproductibles dans le sens du refroidissement ou du réchauffement (fig.27).

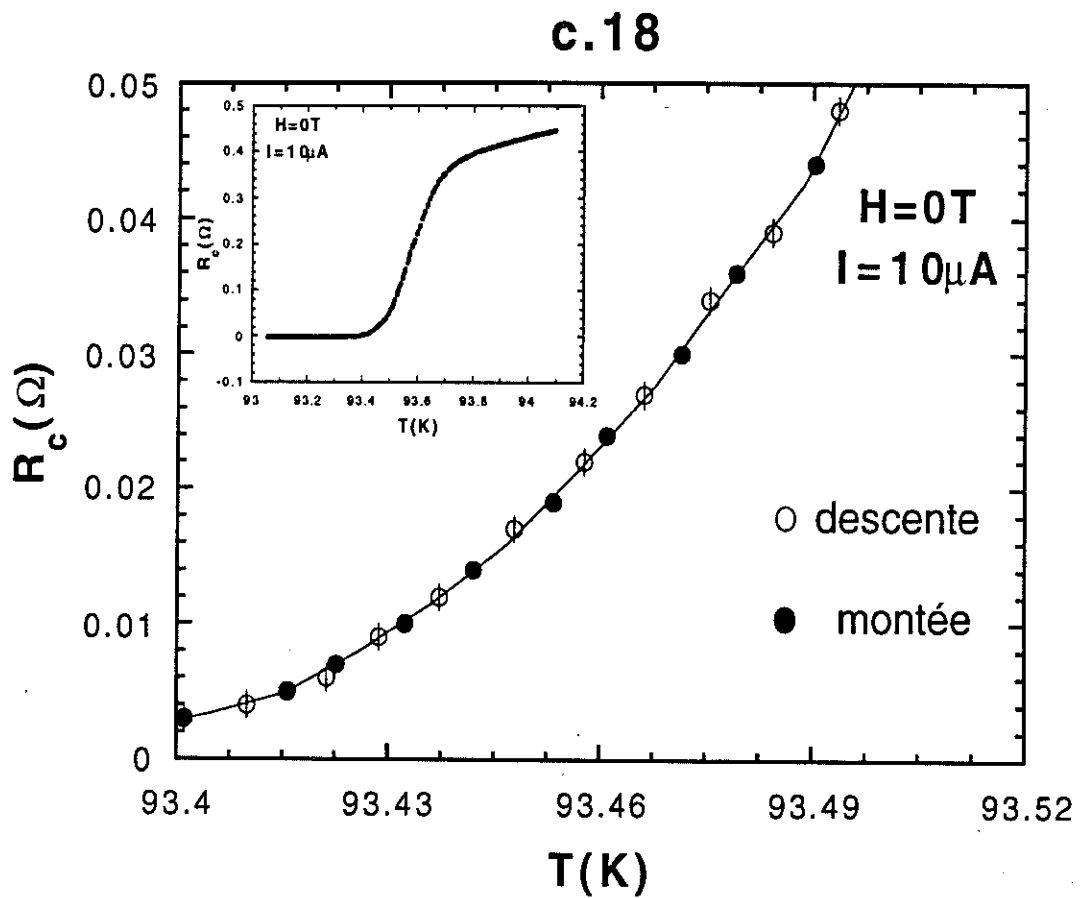


Fig.27 Cycles de réchauffement et de refroidissement à champ nul. Aucune hystérésis est détectable.

Quand cette procédure est appliquée sous un champ de 8 Tesla, on obtient les résultats de fig.28 dans la région du "genou".

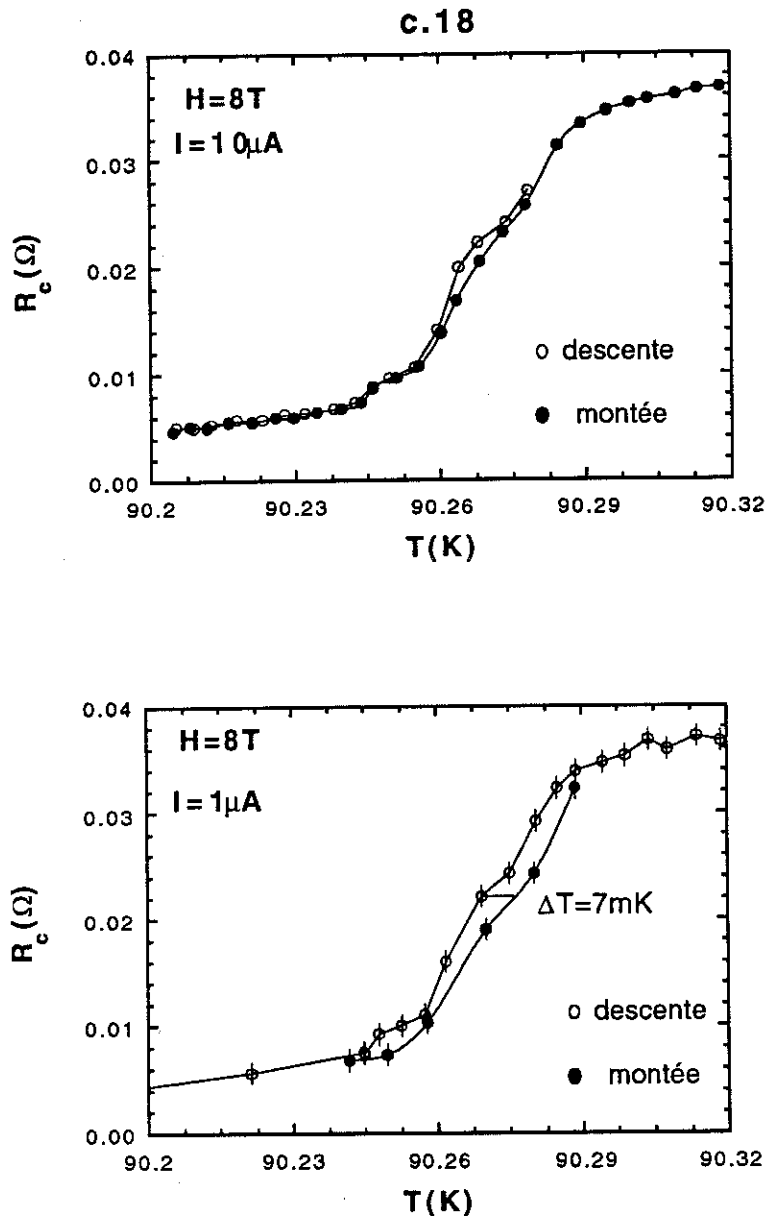


Fig.28 Cycles thermiques sous champ de 8T pour deux courants différents.

Comme on voit une hystérésis de 7mK apparait nettement pour le courant de  $1\mu A$ . L'hystérésis est plus faible pour le courant de  $10\mu A$ . Ceci est compréhensible car une densité de courant élevée "tue" les états métastables.

Ce phénomène est très intéressant et mérite une étude détaillée. La première question qu'on se pose est la détermination du signe de cette hystérésis. Une surfusion du réseau de vortex nous semble improbable, car ce phénomène est très sensible aux impuretés. Dans notre échantillon, même si sa qualité est très bonne, il y a sûrement quelques centres de pinning sur lesquelles la solidification peut amorcer. Nous avons dans ce but comparé les courbes de chaque cycle thermique séparément. On s'aperçoit

(fig.29) que la "solidification" prend lieu à la même température pour les deux différents courants (fig.28a). Par contre, la "fusion" est décalée à plus haute température pour le courant de  $1\mu\text{A}$  (fig.28b). On peut donc conclure qu'il ne s'agit pas d'une surfusion mais plutôt d'une surchauffe. Ce phénomène peut être dû à un piégeage des cristallites d'Abrikosov par les plans des mâcles. On élimine ainsi l'amorce de fusion par la surface du réseau, et l'état solide metastable persiste à une température plus haute que le  $T_m$  thermodynamique. Des phénomènes semblables ont été observés sur des solides réels, où l'implantation d'une goutte liquide dans une matrice solide conduit à une surchauffe due à l'élimination des effets de surface (réf. 72)

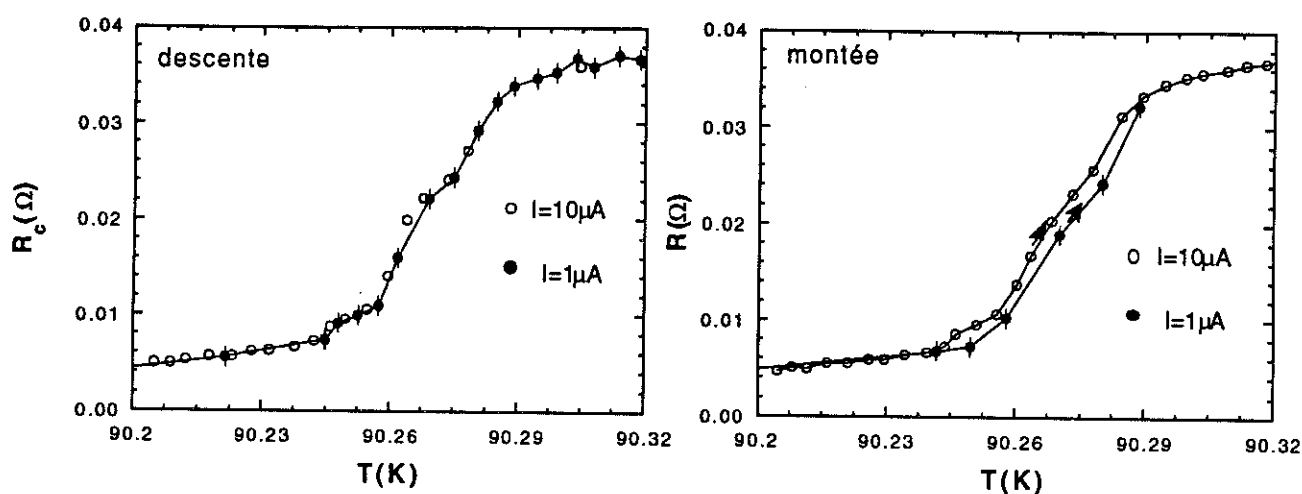


Fig.29 (a) Refroidissement pour deux courants différents ( $I=10\mu\text{A}$  et  $I=1\mu\text{A}$ ). Les points avec la barre d'erreur correspondent au courant faible.  
(b) Rechauffement ( $I=10\mu\text{A}$  et  $I=1\mu\text{A}$ )

### 5. Preuve expérimentale d'une transition de phase?

Les effets dynamiques que nous avons observés sont une très forte indication pour la transition de fusion du réseau de vortex. Néanmoins une transition de phase n'est démontrée qu'avec l'observation d'une discontinuité dans les paramètres thermodynamiques appropriés. Dans le cas de la fusion du réseau de vortex, une chaleur latente de l'ordre de  $0.3 k_B T$  par vortex par plan est prévue (réf 8). Ceci représente  $10^{-4}$  de la chaleur spécifique totale de l'échantillon et est extrêmement difficile à mesurer. Nulle preuve expérimentale n'existe à ce jour. Nous avons consacré un effort considérable pendant ce mémoire à la réalisation d'un porte échantillon de chaleur spécifique en forme de membrane qui permet de mesurer la chaleur spécifique de ces micro-cristaux (masse  $\approx 10\mu\text{g}$ ) avec une résolution  $\Delta c/c$  de  $10^{-4}$ . Ceci pourra peut-être fournir la preuve définitive de l'existence de cette transition.

## REFERENCES CHAPITRE VI

- [1] P.W. Anderson and Z.Zou, Phys. Rev. Lett. **60**, 132 (1988)
- [2] T. Ito, H. Takagi, S. Ishibashi, T. Ido, and S. Ushida, Nature**350**, 596 (1991)
- [3] P.H. Kes, J.Aarts, V.M.Vinokur, and C.J. van der Beek, Phys. Rev. Lett. **64**, 1063 (1990)
- [4] L.N. Bulaevskii and I.D. Vagner, Inter. J. Mod. Phys. **4**, (1990)
- [5] K.F. Quader and E. Abrahams, Phys. Rev. **B38**, 11977 (1988)
- [6] D.E. Farrell, S. Bonham, J. Foster, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, K.G. Vandervoort, D.J. Lam, V.G. Kogan, Phys. Rev. Lett. **63**, 82 (1989)
- [7] W. Banhofer, W. Biberacher, B. Gegenheimer, W.Joss, R.K. Kremer, H. Mattausch, A. Müller and A. Simon, Phys. Rev. Lett. **63**, 2520 (1989)
- [8] F. Holtzberg and C. Feild, Journal of crystal Growth **99**, 915-921(1990)
- [9] R.J. Cava, B. Batlogg, C.H. Chen, E.A. Rietman, S.M. Zahurek and D. Werder, Phys. Rev.**B 36**, 5719 (1987)
- [10] T. Itoh and H. Uchikawa, J. Appl. Phys. **66**, 4900 (1989)
- [11] S.W. Tozer, A.W. Kleinsasser, T. Penney, D. Kaiser and F. Holtzberg, Phys. Rev. Lett. **59**, 1768 (1987)
- [12] S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath and N.P. Ong, Phys. Rev. **B37**, 7928 (1988)
- [13] L.I. Buravov, L.Ya. Vinikov, G.A. Emel'chenko, P.A. Kononovich, V.N. Laukhin, Yu.A. Osip'yan and I.F. Schegolev, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.**47**, 50-52 (1988)
- [14] I.N. Makarenko, D.V. Nikiforov, A.B. Bykov, O.K. Mel'nikov and S.M. Stichov, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.**47**, 52-56 (1988)
- [15] D.A. Brewner, Z.Z. Wang and N.P. Ong, Phys. Rev. **B40**, 9329 (1989)
- [16] Obolenskii et al., Sov. J. Low Temp. Phys. **15**, 639 (1989)
- [17] G. Weigang and K. Winzer, Z. Phys. B-Condensed Matter **77**, 11-16 (1989)
- [18] T.A. Friedmann, M.W. Rabin, J. Giapintzakis, J.P. Rice and D.M. Ginsberg, Phys. Rev. **B42**, 6217 (1990)
- [19] M. Charalambous, J. Chaussy and P. Lejay, Physica **B 169**, 637 (1991)
- [20] Y. Yeshurun and A.P. Malozemoff, Phys. Rev. Lett. **60**, 2202 (1988)
- [21] J.N. Li, K. Kadowaki, M.J.V. Menken, A.A. Menovsky and J.J.M. Franse, Physica **C 161**, 313-318 (1989)
- [22] M. Oda, Y. Hidaka, M. Suzuki and T. Murakami, Phys. Rev. **B38**, 252 (1988)
- [23] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, R.B. Van Dover, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, Appl. Phys. Lett. **54**, 763 (1989)
- [23] T.T.M. Palstra, B. Batlogg, L.F. Schneemeyer and J.V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **61**, 1662 (1988)
- [24] U. Welp, S. Flesher, W. K. Kwok, R. A. Clemm, V. M. Vinokur, J. Downey, B. Veal, and G. W. Crabtree, Phys. Rev. Lett.**67**, 3180 (1991)

- [25] Ryusuke Ikeda, Tetsuo Ohmi and Toshikito Tsuneto, *Phys. Soc. Jpn.* **38**, 1377 (1989)
- [26] O. Brunner, J.-M. Triscone, L. Antognazza, L. Mieville, M.G. Karkut and Ø. Fisher, *Journal of the less Common Metals*, **164&165**, 1186-1192 (1990)
- [27] W.K. Kwok, U. Welp, G.W. Grabtree, K.G. Vandervoort, R. Hulscher and J.Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 966 (1990), see also E. Zeldov, N.M. Amer, G. Koren, A. Gupta, M.W. Mc Elfresh and R.J. Gambino, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 680 (1990)
- [28] T.K. Worthington, F.H. Holtzberg and C.A. Feild, *Cryogenics* **30**, 417 (1990)
- [29] B. Roas, L. Schultz, G. Saeman-Ischenko, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 479 (1990)
- [30] K. Watanabe, S. Awaji, N. Kobayashi, H. Yamane, T. Hirai and Y. Muto, *J. Appl. Phys.* **69**, 1543 (1991)
- [31] L. Civale, A.D. Marwick, M.W. McElfresh, T.K. Worthington, A.P. Malozemoff, F.H. Holtzber, J.R. Thomson and M.A. Kirk, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1164 (1990), W.Kritschka, F.M. Sauerzopf, H.W. Weber, G.W. Grabtree, V.C. Chang, and P.Z. Jiang, *Europhys. Lett.* **12**, 179 (1990), Gupta et al, *Physica C* **170**, 95 (1990)
- [32] M. Tachiki and S. Takahashi, *Sol. Stat. Com.* **70**, 291 (1989)
- [33] B.I. Ivlev and N.B. Kopnin, *Phys. Rev.* **B42**, 10052 (1990)
- [34] G.J. Dolan, G.V. Chandrashekar, T.R. Dinger, C. Feild and F. Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 827 (1989)
- [35] A.P. Malozemoff, T.K. Worthington, E. Zeldov, N.C. Yeh, M.N. McElfresh and F. Holtzberg, "Strong Correlation and Superconductivity", *Springer Series in Solid-State Sciences*, Vol. **89**, p.349
- [36] T. Matsushita and B. Ni, *Cryogenics* **30**, 614 (1990)
- [37] K. Kadowaki, J.N. Li and J.J.M. Franse, *Physica C* **170**, 298-306 (1990)
- [38] M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1658 (1988)
- [39] M. Innui, P.B. Littlewood and S.N. Coppersmith, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2421 (1989)
- [40] P.H. Kes, J. Aarts, J. van der Berg, C.J. van der Beek and J.A. Mydosh, *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 242-248 (1989)
- [41] E.H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1106 (1989)
- [42] A. Houghton, R.A. Pelcovits and A. Subdo, *Phys. Rev.* **B40**, 6763 (1989)
- [43] P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak and D.J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1666 (1988)
- [44] V.M. Vinokur, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein and A.I. Larkin *Phys. Rev. Lett.* **65**, 259 (1990)
- [45] M. Charalambous, J. Chaussy and P. Lejay, *Phys. Rev.* **B45**, (1992)
- [46] M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2303 (1989)
- [47] M.P.A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1415 (1989)
- [48] D.S. Fisher, M.P.A. Fisher, D.A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991)

- [49] R.H. Koch, V. Foglietti, W.J. Gallagher, G. Koven, A. Gupta and M.P.A Fisher, Phys. Rev. Lett. **63**, 1511 (1989)
- [50] P.L. Gammel, L.F. Schneemeyer and D.J. Bishop, Phys. Rev. Lett. **66**, 953 (1991)
- [51] R. Griessen, Phys. Rev. Lett. **64**, 1674 (1990)
- [52] H.C. Montgomery, Journal of Applied Physics, **Vol.42**, 2971 (1971)
- [53] M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, Appl. Phys. Lett. (1992)
- [54] M. Charalambous, Ph. D. thesis, Un. J. Fourier I (1992)
- [55] D.L. Kaiser, F. Holtzberg, B.A. Scott and T.R. McGuire, Appl. Phys. Lett. **51**, 1040 (1987)
- [56] W.K. Kwok, U. Welp, V.M. Vinokur, S. Fleshler, J. Downey, and G.W. Grabtree, Phys. Rev. Lett. **67**, 390 (1991)
- [57] U. Welp, W.K. Kwok, G.W. Grabtree, K.G. Vandervoort and J.Z. Lin, Phys. Rev. Lett. **62**, 1908 (1989)
- [58] S.J. Hagen, Z.Z. Wang and N.P. Ong, Phys. Rev. **B 38**, 7137 (1988)
- [59] M. Hikita and M. Suzuki, Phys. Rev. **B39**, 4756 (1989)
- [60] G. Kumm and K. Winzer, Physica **B 165&166**, 1361 (1990)
- [61] J.C. Martinez, O. Laborde, J.J. Préjean, C.C. Chappert, J.P. Renard, J. Karpinski, E. Kaldis, Europhys. Lett. **14**, 693 (1991)
- [62] T.R. Chien, T.W. Jing, N.P. Ong and Z.Z. Wang, Phys. Rev. Lett. **66**, 3075 (1991)
- [63] P. Berghuis, P.H. Kes, B. Dam, G.M. Stollman, and J. van Bentum, Physica **C 167**, 348 (1990)
- [64] R. Griessen, Physica **C 175**, 315 (1991)
- [65] P. Esquinazi, Sol. Stat. Com. **74**, 75 (1990)
- [66] A. Gupta, P. Esquinazi, H.F. Braun, W. Gerhauser, H.W. Neumuller, K. Heine, and J. Tenbrink, Europhys. Lett. **10**, 663 (1989)
- [67] E.H. Brandt, International Journal of Modern Physics **B 5**, 751 (1991)
- [68] D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **60**, 1973 (1988)
- [69] D.R. Nelson and P. Le Doussal, Phys. Rev. **B42**, 10113 (1990)
- [70] A. Sudbø and E.H. Brandt, Phys. Rev. Lett. **67**, 3176 (1991)
- [71] J. Feder and D.S. McLachlan, Phys. Rev. **177**, 763 (1969)
- [72] Robert W. Cahn, Nature **323**, 668 (1986)



FIRST DIRECT MEASUREMENT OF THE C-AXIS RESISTIVITY IN SUPERCONDUCTING SINGLE CRYSTALS  
 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

M. CHARALAMBOUS, J. CHAUSSY and P. LEJAY

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP166X, 38042 Grenoble-Cedex, France

We have developed a new technique to directly measure  $\rho_c$  and  $\rho_{ab}$  of very small single crystals of  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ . We used this technique to measure  $\rho_c$  in two different crystals having different  $T_C$ 's. In contrast with results obtained by the standard Montgomery method we find smaller values of  $\rho_c$  at 300 K, although the increase of  $\rho_c$  at  $T \geq T_C$  is higher. Our data indicate the presence of localized states between the  $CuO_2$  planes due to intrinsic or extrinsic "dirty" interlayers. The c-axis resistivity follows a thermally activated law  $\ln \rho_c \sim (T_0/T)$  with  $T_0 = 410$  K. A correlation is observed between the lowering of  $T_C$  and the increase of  $\rho_c$  at  $T \geq T_C$ .

High  $T_C$  materials are strongly anisotropic, and this is responsible for unusual normal state properties. The anisotropy of transport in single crystals gives information about the nature of inter and intra-layers physical properties. In this respect, the Montgomery method (1) has been widely used. Briefly, this method is based on the calculation of the ideal distribution of current patterns when current is injected into a perfect solid from point contacts. However, when applied to  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  crystals, this method runs into two major difficulties:

a. One cannot assume that the crystal is homogeneous.

b. The measured resistances are always a combination of  $\rho_c$  and  $\rho_{ab}$ . Thus the c direction is "shunted" by the less resistive ab direction and the ratio of the two resistances diverges near  $T_C$ , limiting the resolution of the measurement.

Because of these limitations we have developed a new method which allows us to directly measure resistivities along the different crystalline axes. Briefly, our current contacts are extended over the two opposite crystal surfaces, thus imposing a unique direction for the current flow within the crystal (fig.1).

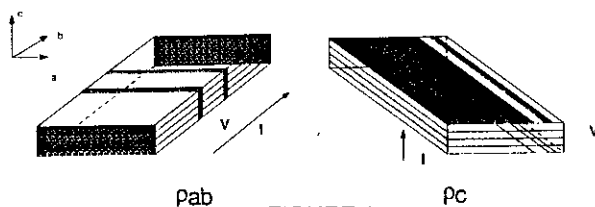
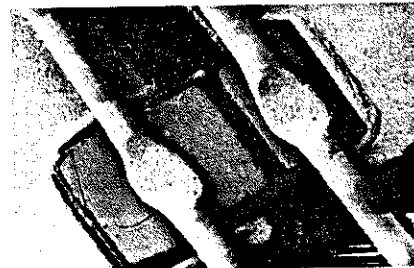


FIGURE 1

Shadowed areas represent metallized regions. The current is injected through the large rectangles and the voltage is measured through the narrow lines positioned along equipotential surfaces. The simple formula  $R = \rho L/S$  can be applied.

Furthermore, a photolithographic method in "three dimensions" has been used to provide the appropriate shape of the extended metallic contacts. We used Ag deposition on the  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  crystals, followed by dry etch patterning. The crystal is then connected on a macroscopic sapphire substrate, using Ag-Au contacts (fig.2).



[---] 10  $\mu$ m

FIGURE 2

Scanning electron microscope micrograph of an  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  crystal with four contacts (two at each side) following the  $\rho_c$  configuration.

Crystals of typical dimensions  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$  have been used because smaller crystals have less defects. The crystals are grown using a flux method described in reference (2). After growth they have a variable oxygen content, situated between 6.5 and 6.9 per unit formula. A 15 day anneal under oxygen flow converts them to the  $O_7$  phase. We used a batch of crystals which had not been annealed, in order to observe the effects of different oxygen concentrations.

We measured two crystals with different  $T_C$ 's of 60 K and 85 K. The plot of  $\rho_c$  versus temperature is shown in fig.3. We point out two features:

a. The value of  $\rho_c$  at high temperature is approximately the same for the two crystals and remains comparable for  $T \geq 140$  K. Note that this value is much smaller than those obtained by the



Montgomery method (3, 4, 5).

b. The 60-K crystal exhibits a large increase of  $\rho_c$  near  $T_c$ . The ratio of  $\rho_c$  between  $T_c$  and 300 K is  $\sim 17$  for both crystals, and this is much higher compared with the ratios 1.2-4 found in ref.(3, 4, 5).

In summary  $\rho_c$  has a larger increase near  $T_c$  and a smaller value at high T. This has to be contrasted with the previously reported results obtained with standard methods.

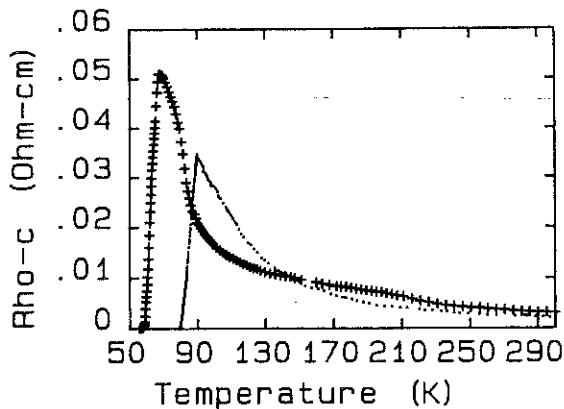


FIGURE 3

The data do not fit the  $\rho_c \sim B/T$  law proposed by Anderson and Zou (6). An activation mechanism gives the best fit to the 85-K crystal for  $300K > T > 110K$ , as shown in figure 4. This indicates the presence of localized states between the  $CuO_2$  planes, due to intrinsic or extrinsic disorder, probably because of oxygen vacancies in the  $CuO$  chains. The resistivity deviates from the straight line near  $T_c$ , probably due to excess conductivity due to superconducting fluctuations.

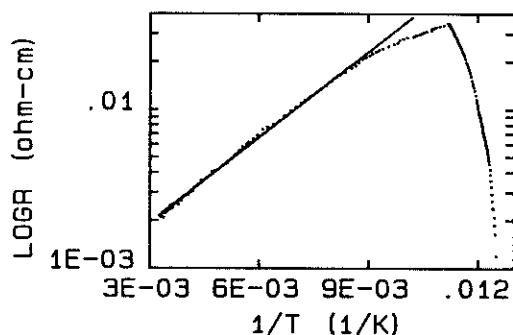


FIGURE 4

Improvements of crystal quality should tell us more about the origin of this behavior. One can already observe the following trend: The lowering of  $T_c$  down to 60 K in the second crystal is strongly correlated with the higher resistivity along the c-axis near  $T_c$ . In this way coupling between the planes appears at the heart of the superconductivity mechanism in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ .

In conclusion, we have studied the c-axis resistivity of two different crystals with different  $T_c$ 's, using a new direct measurement method. We find indications for the existence of localized states between the  $CuO_2$  planes, with a  $\ln \rho \sim (T_0/T)$  law in the range of  $110K < T < 300K$  and  $T_0 = 410K$ . Deviation from this law near  $T_c$  can be attributed to superconducting fluctuations.

#### REFERENCES

- (1) H.C.Montgomery, J. of Appl. Physics **42**, 2971 (1971)
- (2) D.L.Kaiser, F.Holtzberg, B.A.Scott, and T.R. McGuire, Appl. Phys. Lett. **51**, 1040 (1987)
- (3) T.Penney, S von Molnar, D.Kaiser, F. Holtzberg and A.W. Kleinsasser, Phys. Rev. B **38**, 2918 (1988)
- (4) S.J. Hagen, T.W. Jing, Z.Z. Wang, J. Horvath, and N.P. Ong, Phys. Rev. B **37**, 7928 (1988)
- (5) D.A. Brawner, Z.Z. Wang, and N.P. Ong, Phys. Rev. B **40**, 9329 (1989)
- (6) P.W. Anderson and Z. Zou, Phys. Rev. Lett. **60**, 132 (1988); *ibid* **60**, 2557 (1988)

## Evidence from resistivity measurements along the $c$ axis for a transition within the vortex state for $H \parallel ab$ in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Melissa Charalambous, Jacques Chaussy, and Pascal Lejay

*Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, Centre National de la Recherche Scientifique, BP 166, 38042 Grenoble CEDEX 9, France*

(Received 8 November 1991)

The broadening of the resistive transition along the  $c$  axis of a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystal in the presence of strong magnetic fields ( $H > H_{c1}$ ) parallel to  $ab$  disappears below a well-defined line in the  $H$ - $T$  phase diagram. Above this line, dissipation is Ohmic and field dependent. Below this line, a discontinuity appears in the resistivity curves, and the  $I$ - $V$  behavior is strongly nonlinear. The shape of the resistive transition below the  $T_m(H)$  line has a universal character, which remains unaffected by changes in the amplitude of the field. This unusual behavior contradicts any collective-flux-pinning model that predicts a field-dependent activation energy, and suggests a phase transition related to the depinning line.

The broadening of the superconducting transition of the high- $T_c$  compounds in high magnetic fields ( $H > H_{c1}$ ) has been the subject of intensive investigation.<sup>1-7</sup> The anisotropy of broadening phenomena is principally related to the orientation of the field with respect to the  $\text{CuO}$  planes because of anisotropic pinning forces. As a general rule, the width of the transition decreases with the angle between the field and the  $\text{CuO}$  planes.<sup>4</sup> The relevance of the Lorentz force is not clear, since the broadening persists even in the absence of macroscopic Lorentz force.

Giant fluctuations have been suggested in order to account for this feature,<sup>8</sup> but it is difficult to understand how the superconducting fluctuations are enhanced by the magnetic field, which should act as a pair-breaking mechanism. When the nature of the mixed state is considered an interesting physical situation arises. In these high- $\kappa$ , high- $T_c$  materials a melting transition of the vortex lattice is possible well below  $T_c$ .<sup>9-11</sup> For a low density of pinning centers the flux liquid will not be pinned; instead, the vortex lattice will be pinned. If the melting transition indeed occurs, one expects entanglement of the flux liquid.<sup>12</sup> This gives rise to a local Lorentz force even if the transport current flows parallel to the external applied field. In this case smooth resistivity curves are expected, with the resistivity decreasing continuously down to the solidification temperature where the flux liquid is disentangled. In contrast, when the external field is applied perpendicular to the transport current, the mean Lorentz force is independent of the local arrangement of the vortices and remains finite at the melting temperature. At this temperature, pinning forces increase abruptly with the formation of a flux lattice, and one expects a discontinuity of the resistivity at  $T_m$ . In a weak pinning regime the melting transition should remain of first order<sup>13</sup> and one should be able to define the "melting" line in the phase diagram from a sharp transition in the resistivity curves. The dissipation for a given point in the  $H$ - $T$  diagram should then depend uniquely on the distance from this line.

Kwok *et al.*<sup>2</sup> reported a Lorentz force mechanism giving rise to a "kink" in the resistivity for  $H = 1.5 \text{ T} \parallel ab$ , per-

pendicular to the current, whereas an unexplained resistive background was observed when the field was applied parallel to the current. This was confirmed by their later measurements, for a field parallel to the  $ab$  planes with a precision of better than  $0.005^\circ$ .<sup>14</sup> They observed pinning due to the twin planes only below the kink temperature, the regime above this temperature apparently being unpinned. Other groups have also reported the appearance of this kink only in the case where the current and the field are perpendicular.<sup>4</sup> The kink feature is smoother when the field is parallel to the  $c$  axis, and in this case is not related to non-Ohmic behavior.<sup>6</sup> To date this behavior has been interpreted as a crossover between a flux creep or a thermally activated flux flow (TAFF) regime to a flux-flow regime.

We provide evidence that in the  $H \parallel ab$  case the kink feature is related to a phase transition within the vortex state. We find strong non-Ohmic behavior which clearly coincides with a discontinuity of the resistance. This rules out a TAFF regime, which would be Ohmic. In the low current limit, the resistive transition is extremely sharp:  $\Delta T = 20 \text{ mK}$  at  $90 \text{ K}$ . Furthermore, the shape of the transition has a universal character, unaffected by changes in the amplitude of the field. The only effect of increasing the field is to shift the transition temperature downwards. We believe that, because of anisotropy effects, the smooth kink feature that appears for  $H \parallel c$  is some residue of the very "clean" transition in the  $H \parallel ab$  case.

We studied the superconducting transition of a very small  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystal (dimensions  $100 \times 80 \times 50 \mu\text{m}^3$ ) in magnetic fields of up to  $8 \text{ T}$ , applied parallel to the  $\text{CuO}$  planes (Fig. 1). The crystal was grown following Ref. 15. We developed a six-face lithography technique in order to realize contacts on very small crystals with a well-defined geometry (resolution  $2 \mu\text{m}$ ).<sup>16,17</sup> This ensures a unique direction for the current flow within the crystal and is very important because of the angle-dependent effects. The small size of the crystal favors good oxygen content homogeneity. The current was injected parallel to the  $c$  axis. The normal state  $\rho_c$  equals  $8 \text{ m}\Omega \text{ cm}$  at  $300 \text{ K}$  and shows a metallic temperature depen-

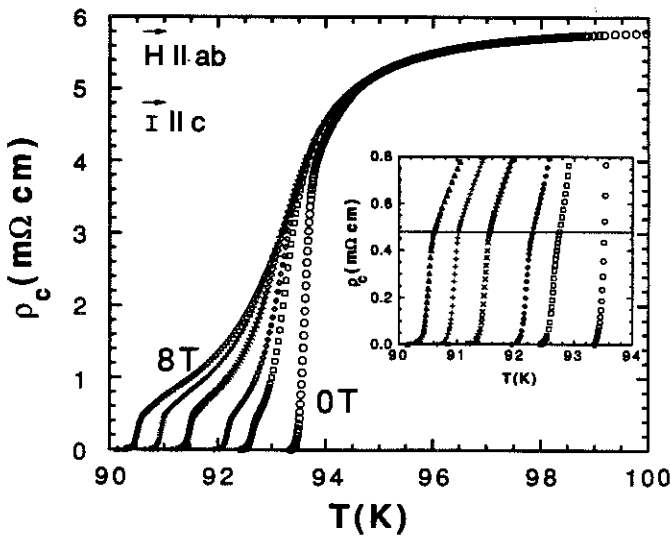


FIG. 1.  $\rho_c$  vs  $T$  for magnetic fields of 0, 1, 2, 4, 6, and 8 T parallel to the  $ab$  planes. Inset: Low-resistivity data for 0, 1, 2, 4, 6, and 8 T. Notice the similarity between the curves below the solid line.

ence.  $T_c$  in zero field is among the highest reported for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals ( $T_c = 93.6$  K) and the transition width in zero field is very small ( $\Delta T = 150$  mK). These are very convincing arguments in favor of the high quality of the sample. As expected, the shift of  $T_c$  (upper part of the resistivity curves Fig. 1) is quite small for  $H \parallel ab$  (10 T/K from Ref. 18). The transition is broadened, but below an approximately constant resistivity level for all the applied fields ( $\approx \rho_N/12$ ) the broadening phenomenon is frozen out and a sharp drop in the resistivity is observed.

This drop is shifted to lower temperatures for increasing fields, but its shape remains unaffected, being very similar to the zero-field transition (see the inset in Fig. 1). At the same temperature where the resistivity drop occurs, strongly non-Ohmic behavior is observed (Fig. 2). We

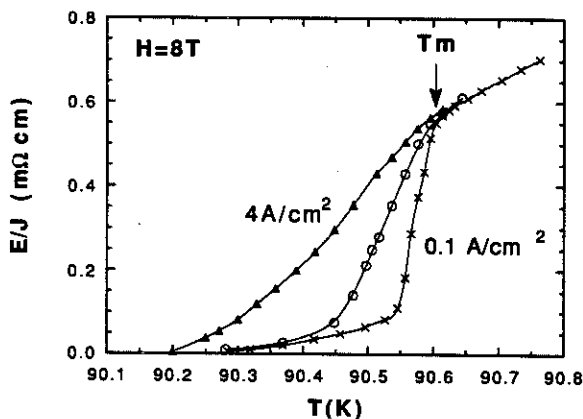


FIG. 2. Non-Ohmic effects in the low-resistivity region ( $H = 8$  T). The current densities are 0.1, 1, and 4  $\text{A}/\text{cm}^2$ .  $T_m$  denotes the onset of the nonlinear behavior. The sharp resistance drop coincides with  $T_m$ . The transition width for 0.1  $\text{A}/\text{cm}^2$  is 20 mK.

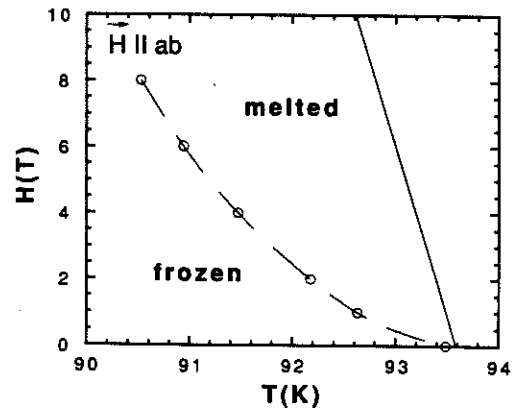


FIG. 3. An  $H$ - $T$  phase diagram for the onset of non-Ohmic behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . The field is applied parallel to the  $ab$  planes. Below the dashed line resistance drops very rapidly in the low current limit. Above this line the transition is broadened, in a way which is strongly dependent on the magnetic field. The estimated upper critical field (solid line) (Ref. 18) is also shown. Zero resistance would be indistinguishable from the  $H(T_m)$  line in this scale.

identify the temperature at which the non-Ohmic behavior appears with a characteristic temperature  $T_m$ . Figure 3 shows the phase diagram for the onset of non-Ohmic behavior. The  $H(T_m)$  line follows a power law  $H(T_m) \propto (T_m - T_{m0})^{1.7}$ . The position of the sharp peak of the  $d\rho/dT$  curves (inset in Fig. 4) coincides with  $T_m$  in the low-current limit.

For a given current density, we observe the same voltage drop at the same distance from  $T_m$ , independent of the amplitude of the magnetic field. As shown in Fig. 4, all the resistivity curves can be mapped onto one another by a simple shift in temperature, when measured with the

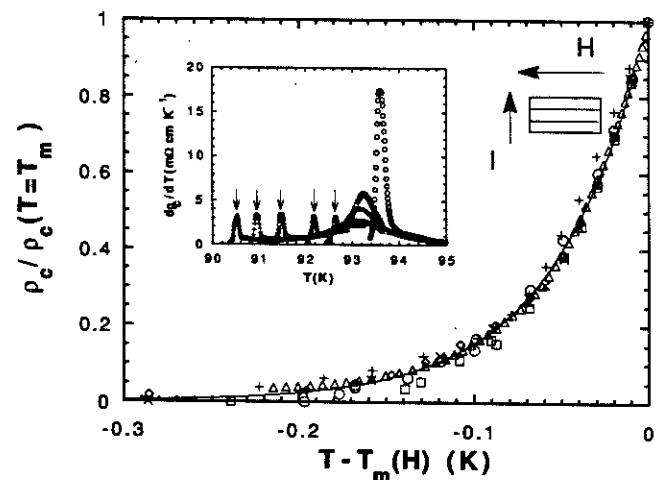


FIG. 4. A universal diagram of the  $\rho$  vs  $T$  and the  $\rho$  vs  $H$  data. Data for  $H = 1, 2, 4, 6, 8$  T and magnetoresistance data for  $T = 92.76$  K, all measured with a current density of 1  $\text{A}/\text{cm}^2$ , are included. All of the data collapse on the same curve, when plotted as a function of the distance from the  $T_m(H)$  line. Inset: Derivative of the  $\rho$  vs  $T$  curves. The position of the narrow peak coincides with  $T_m$  in the low current limit.

same current. For a current of  $1 \text{ A/cm}^2$ , we find an exponential drop,  $\rho(T)/\rho(T_m) = \exp[(T_m - T)/T_d]$ .  $T_d$  is the only fitting parameter, found to be extremely small ( $T_d \approx 50\text{--}60 \text{ mK}$ ) for a large range of fields from 0 up to 8 T (Fig. 4). This means that contrary to earlier reports<sup>19</sup> the logarithmic slopes of the  $\rho$  vs  $T$  curves are identical below  $T_m$  for all the fields. Furthermore, we find a resistivity prefactor which is quite small,  $\rho(T = T_m) \approx \rho_N/12$ , in contrast with the huge resistivity prefactors reported so far.<sup>5</sup> This is because the cutoff temperature of the exponential rise is  $T_m$  and not  $T_c$ , which means that the effective pinning force vanishes at  $T_m$ .

The very sharp peak in the  $d\rho/dT$  curves at  $T_m$ , the appearance of strongly non-Ohmic behavior at the same temperature, and the universal shape of the curves below  $T_m$  clearly show that a drastic change occurs at  $T_m$ , distinct from  $T_c$ . The critical temperature  $T_c$  denotes a smooth crossover from the normal to the superconducting state, without any singular feature in the resistivity curves. A test for the significance of the  $H(T_m)$  line in the phase diagram is the behavior of the magnetoresistance. In principle, whichever way one approaches this line, horizontally ( $\rho$  vs  $T$ ) or vertically ( $\rho$  vs  $H$ ) one should expect to observe the same scaling laws for the resistivity, if this line indeed denotes a phase transition. From the  $\rho$  vs  $T$  curves we find an exponential rise, depending only on  $(T - T_m)/T_d$ , with  $T_m$  shifting downwards with increasing field. We are able to map the experimental  $\rho$  vs  $H$  curve onto a  $\rho$  vs  $T - T_m$  curve. We do this in the following way: We keep  $T$  fixed (equal to the temperature of the magnetoresistance measurement) and we vary  $T_m$  along the  $T_m(H)$  line. The magnetoresistance data fall on the same line as the  $\rho$  vs  $T$  data, when measured with the same current (Fig. 4). The parameter  $T_d$  from the  $\rho$  vs  $H$  data equals 55 mK, in excellent agreement with the  $\rho$  vs  $T$  results. This provides very convincing arguments in favor of a dissipation mechanism entirely controlled by the distance from the  $T_m(H)$  line.

The occurrence of a melting of the vortex lattice well below  $T_c$  in the CuO materials has been discussed by several authors.<sup>9-11,13,20</sup> However, the melting transition has not yet been identified with a sharp drop in the resistivity in high magnetic fields. Another possibility is that there exists a breakdown field which decouples the superconducting CuO layers, giving rise to a second-order phase transition far from  $T_c$ .<sup>21</sup> In this case the non-Ohmic effects would be related to an intrinsic Josephson critical current. On the other hand, thermal depinning (which is not a phase transition) has been extensively discussed,<sup>22-24</sup> but this mechanism, controlled by the distance from  $T_c$ , can hardly account for the very sharp variations observed close to  $T_m$ . The  $I$ - $V$  curves at 8 T are shown in Fig. 5 in a log-log plot. Above  $T_m$  we observe a straight line with slope 1. Below  $T_m$ , a negative curvature appears which becomes positive on lowering the temperature. This is the typical behavior one expects for a flux creep to a flux-flow crossover very close to the critical current  $I_c$ . As shown in the inset in Fig. 5, one can observe, for a given window in the  $I$ - $V$  curves, a crossover between negative curvature near the Ohmic flux-flow regime to positive curvature inside the flux-creep regime. We ob-

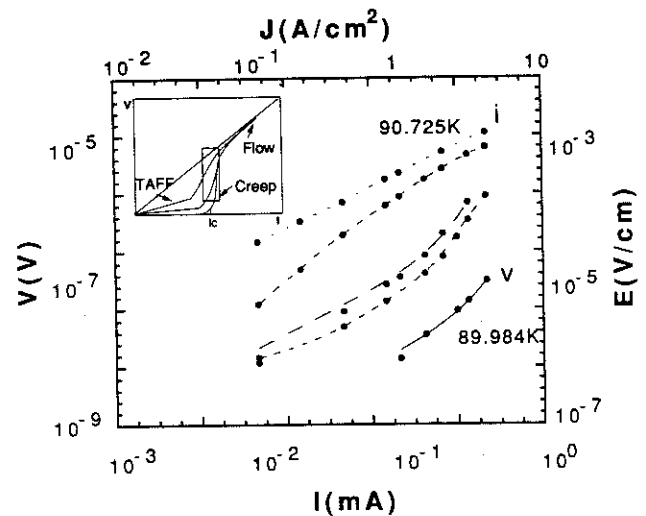


FIG. 5.  $I$ - $V$  characteristics in a logarithmic scale. The temperatures are (i) 90.725, (ii) 90.428, (iii) 90.230, (iv) 90.182, and (v) 89.984 K. Curve (i) is Ohmic. Curve (ii) shows negative curvature. Curves (iii)–(v) show positive curvature and follow a flux creep law  $V \propto \sinh(J/J_c)$ . Inset: Voltage-current characteristics of a high- $T_c$  superconductor (Ref. 20). Notice the change of curvature in the region of the rectangle.

serve linear, null, negative, and positive curvature in a narrow temperature interval of 200 mK. This means that the critical depinning current is changing extremely fast with temperature near  $T_m$ , vanishing at  $T_m$ , and increasing rapidly on cooling. We interpret this by vanishing effective pinning force at  $T_m$  and not at  $T_c$ .

We should point out that the vortex-glass model<sup>25</sup> predicts an Ohmic resistance above  $T_g$  which vanishes continuously at  $T_g$ , the glass temperature. Our results are not consistent with this model, since the Ohmic resistance exhibits a discontinuity at  $T_m$ . In this high-quality single crystal we expect weak disorder, and the glass transition may not occur. Fisher, Fisher, and Huse<sup>13</sup> predicted that in a weakly disordered regime, where the vortex-glass state is not expected, resistance will drop very rapidly just below the melting temperature  $T_m$  and the  $I$ - $V$  curves will become strongly nonlinear. This is precisely the situation encountered here. However, it is difficult to understand how a collective effect like melting of the vortex lattice gives rise to a frozen state where the collective effects disappear. The remarkable feature of these data is that the scaling of the transition with temperature and current is independent on the amplitude of the magnetic field, apart from the shift in  $T_m$ . This contradicts any collective flux-pinning model which predicts a field-dependent activation energy, and raises questions about the collective nature of the transition. An independent vortex process, like a core transition inside a single vortex, related to quasiparticles effects, is an interesting possibility.<sup>26</sup>

In conclusion, we have shown that the dissipation mechanism for a field parallel to the  $ab$  planes is controlled by the  $T_m(H)$  line, which sharply separates the phase diagram into two regimes. The two regimes are qualitatively

different: In the melted regime the resistance depends on temperature *and* magnetic field. In the frozen regime the resistance no longer depends on the field, but on temperature and transport current. The shape of the resistive transition below the  $T_m(H)$  line has a universal character independent of the amplitude of the field. This implies that in the frozen regime the activation energy does not

depend on the mean vortex distance, contrary to any collective flux-pinning model.

We would like to thank R. Rammal, R. Tournier, M. Giroud, P. Littlewood, and N. Shopohl for enlightening discussions. One of us (M.C.) wishes to thank the Commission of European Community for financial support.

- 
- <sup>1</sup>T. T. M. Palstra, B. Batlogg, R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, and J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 763 (1989).
- <sup>2</sup>W. K. Kwok, U. Welp, G. W. Grabtree, K. G. Vandervoort, R. Hulscher, and J. Z. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 966 (1990).
- <sup>3</sup>K. C. Woo, K. E. Gray, R. T. Kampwirth, J. H. Kang, S. J. Stein, R. East, and D. M. McKay, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1877 (1989).
- <sup>4</sup>J. N. Li, K. Kadowaki, M. J. V. Menken, A. A. Menovsky, and J. J. M. Franse, *Physica C* **161**, 313 (1989).
- <sup>5</sup>A. P. Malozemoff, T. K. Worthington, E. Zeldov, N. C. Yeh, M. N. McElfresh, and F. Holtzberg, in *Strong Correlation and Superconductivity*, edited by H. Fukuyama, S. Maekawa, and A. P. Malozemoff, Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 89 (Springer-Verlag, Berlin, 1989), p. 349.
- <sup>6</sup>T. K. Worthington, F. H. Holtzberg, and C. A. Feild, *Cryogenics* **30**, 417 (1990).
- <sup>7</sup>T. R. Chien, T. W. Jing, N. P. Ong, and Z. Z. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3075 (1991).
- <sup>8</sup>Ryusuke Ikeda, Tetsuo Ohmi, and Toshikito Tsuneto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **58**, 1377 (1989).
- <sup>9</sup>P. L. Gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, and D. J. Bishop, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1666 (1988).
- <sup>10</sup>E. H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1106 (1989).
- <sup>11</sup>A. Houghton, R. A. Pelcovits, and A. Subdo, *Phys. Rev. B* **40**, 6763 (1989).
- <sup>12</sup>D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1973 (1988).
- <sup>13</sup>D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, and D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **43**, 130 (1991).
- <sup>14</sup>W. K. Kwok, U. Welp, V. M. Vinokur, S. Fleshler, J. Downey, and G. W. Grabtree, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 390 (1991).
- <sup>15</sup>D. L. Kaiser, F. Holtzberg, B. A. Scott, and T. R. McGuire, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1040 (1987).
- <sup>16</sup>M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *Physica B* **169**, 637 (1991).
- <sup>17</sup>M. Charalambous, J. Chaussy, and P. Lejay, *Appl. Phys. Lett.* (to be published).
- <sup>18</sup>U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Grabtree, K. G. Vandervoort, and J. Z. Lin, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1908 (1989).
- <sup>19</sup>M. Inui, P. B. Littlewood, and S. N. Coppersmith, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2421 (1989).
- <sup>20</sup>E. H. Brandt, *Int. J. Mod. Phys. B* **5**, 751 (1991).
- <sup>21</sup>R. Tournier, B. Giordanengo, P. de Rango, and A. Sulpice, *Physica B* **165 & 166**, 1115 (1990).
- <sup>22</sup>P. H. Kes, J. Aarts, J. van der Berg, C. J. van der Beek, and J. A. Mydosh, *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 242 (1989).
- <sup>23</sup>P. Esquinazi, *Solid State Commun.* **74**, 75 (1990).
- <sup>24</sup>R. Griessen, *Physica C* **175**, 315 (1991).
- <sup>25</sup>R. H. Koch, V. Foglietti, W. J. Gallagher, G. Koven, A. Gupta, and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1511 (1989).
- <sup>26</sup>M. M. Salomaa and G. E. Volovik, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 533 (1987).

## CONCLUSION

Nous avons mesuré la résistivité transverse de différents cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , avec un taux d'oxygène variable. La température critique varie en fonction de  $x$  et elle est maximale pour  $x=7$ . Les échantillons ayant un déficit d'oxygène ( $x < 7$ ) ont un  $\rho_c$  de type semiconducteur couramment rencontré dans la littérature. Par contre, les échantillons de très bonne qualité ( $x \approx 7$ ) ont un  $\rho_c$  de type métallique. Dans ce cas, le  $T_c$  est parmi les plus hauts publiés ( $T_c=93.6\text{K}$ ) et la transition supraconductrice est extrêmement étroite ( $\Delta T=150\text{mK}$ ). Des effets de fluctuations supraconductrices sont nettement visibles, responsables de l'arrondissement de la partie haute de la transition. Ainsi la fameuse "remontée" du  $\rho_c$  est un effet extrinsèque, dû aux lacunes d'oxygène et la présence du désordre. Le couplage électronique intrinsèque entre les plans  $\text{CuO}$  est assez fort pour donner une conductivité métallique; cependant la valeur absolue de  $\rho_c$ , même dans le cas "propre", est élevée ( $6\text{ m}\Omega\text{-cm}$ ). Ceci place le composé très près de la limite de Mott d'une transition métal-isolant, en ce qui concerne le transport entre les plans. La présence d'un plateau pour une plage de température étendue,  $40\text{K}$  au dessus de  $T_c$ , conforte ce point de vue : en effet à la limite de la transition métal-isolant on s'attend à une résistivité indépendante de la température. Le matériau devient supraconducteur avant d'atteindre la phase isolante. Ainsi, l' $\text{YBaCuO}$  est plutôt un supraconducteur anisotrope 3-D, comparé aux matériaux à base de Bismuth qui sont des systèmes 2-D. La proximité des plans  $\text{CuO}$  dans l' $\text{YBaCuO}$  est probablement à l'origine de cette différence.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la physique liée à la présence des vortex dans l'état supraconducteur sous champ magnétique. La transition supraconductrice de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  est élargie sous champ magnétique; ceci est dû au mouvement de diffusion des vortex sous l'action de la force de Lorentz. Ce mouvement est compréhensible: il résulte des fortes fluctuations thermiques qui rendent les centres de "pinning" inefficaces. Cependant, à partir d'une valeur-seuil de la résistivité transverse (environ  $1/10$  de la résistivité de l'état normal), on observe une chute brutale de la résistivité dans un intervalle de température extrêmement étroit :  $\Delta T=30\text{mK}$  (fig.5). Cet effet est collectif : la transition résistive garde la même forme, même si  $T_m$  varie avec le champ. A la température où la chute est observée apparaissent des effets non ohmiques.



Ainsi la température caractéristique  $T_m$  sépare le diagramme de phase en deux régions: sous  $T_m$  la résistivité chute rapidement et dépend du courant de mesure; au dessus de  $T_m$  la résistivité est ohmique et dépend de l'amplitude du champ magnétique. La différence qualitative entre les deux régions démontre qu' un changement radical prend lieu à  $T_m$  : les vortex alors se trouvent dans un état collectif cohérent, où un seul centre de pinning suffit pour piéger tout le réseau. Les caractéristiques  $V(I)$  pour différentes températures confortent cet image : le "crossover" dans un régime ohmique en dessus de  $T_m$  montre que la force de pinning s'annule à  $T_m$ . Quand on considère la nature de l'état mixte une explication de ce comportement remarquable surgit naturellement : le réseau des vortex peut fondre à des températures bien en dessous de  $T_c$ . Ceci est prévu théoriquement pour les supraconducteurs anisotropes de type II extrême. Le liquide des vortex est alors libre de se déplacer autour de quelques vortex piégés, par contre le réseau de vortex est piégé en son intégralité par quelques centres de piégage.

La fusion du réseau d'Abrikosov reste thermodynamiquement du premier ordre en l'absence de désordre. Dans ce cas, on s'attend à des effets d'hystérésis thermique, typiques des transitions du premier ordre. Nulle preuve expérimentale n' existait, car il s'agit d' effets très fins. Nous avons montré que ces effets prennent lieu à  $T_m$ . Une hystérésis de 7 mK a été détectée au cours du cyclage thermique, pour un courant de mesure de  $1\mu A$  et un champ de 8T. Cette hystérésis disparaît quand le courant de mesure augmente, car ce dernier détruit l'état métastable. Une comparaison des cycles thermiques pour différents courants de mesure montre que la "solidification" prend lieu toujours à la même température; c'est au cours du cycle de réchauffement que l'hystérésis apparaît ("superheating"). Cet effet est différent de la surfusion classique. Des effets analogues étaient observés dans les supraconducteurs de type I, liés à l'apparition des domaines supraconducteurs-normaux près du champ critique. Dans notre cas il s'agit plutôt des domaines solide-liquide, et la présence des macles peut jouer un rôle dû à l'énergie de surface de ces domaines. Ce phénomène étant très intéressant il mérite une étude très détaillée dans le futur.





**ANNEXE I: MONOCRISTAUX  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$**



## STRUCTURE-MOBILITE DE L'OXYGENE

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  cristallise dans une maille de symétrie orthorhombique caractérisée par l'existence de plans Cu-O parallèles au plan (a,b) et de chaînes Cu-O le long de l'axe b.

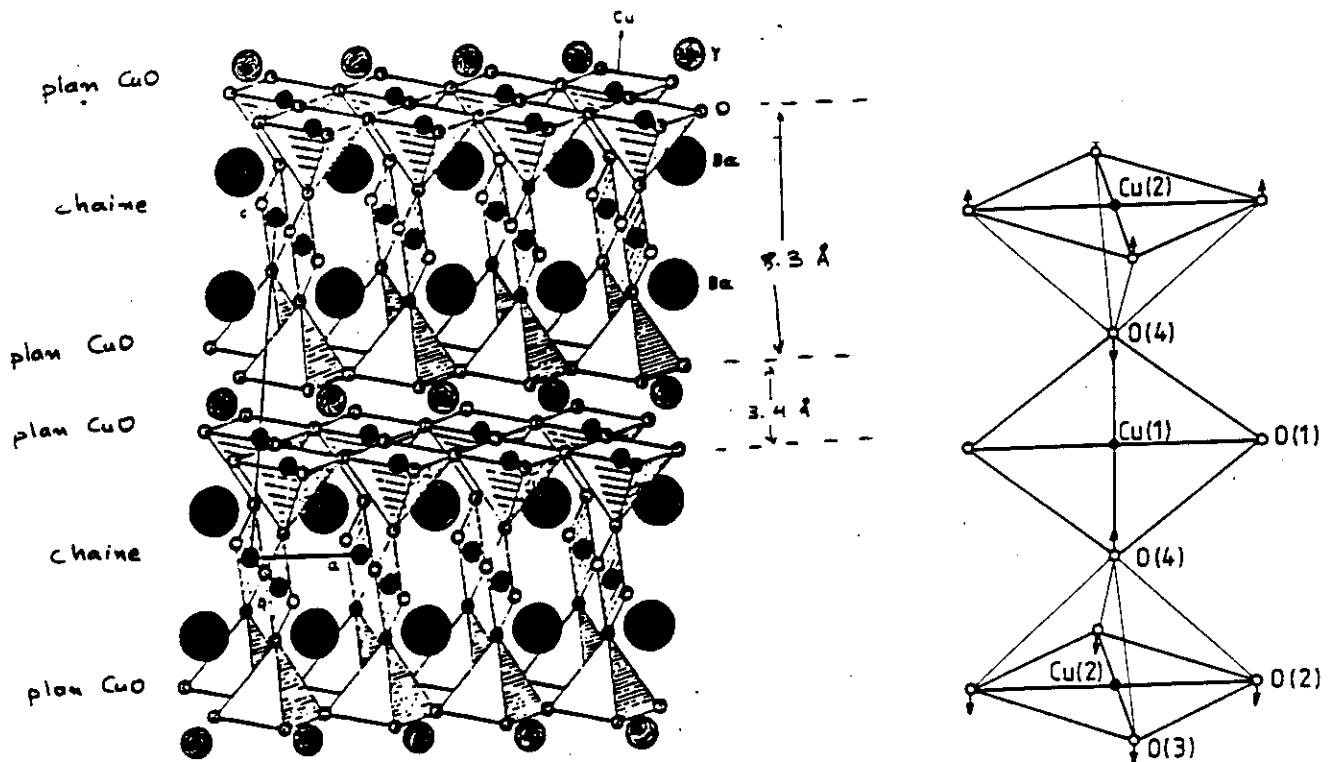
Les paramètres de maille sont (réf.1):

$$a=3.82\text{\AA}$$

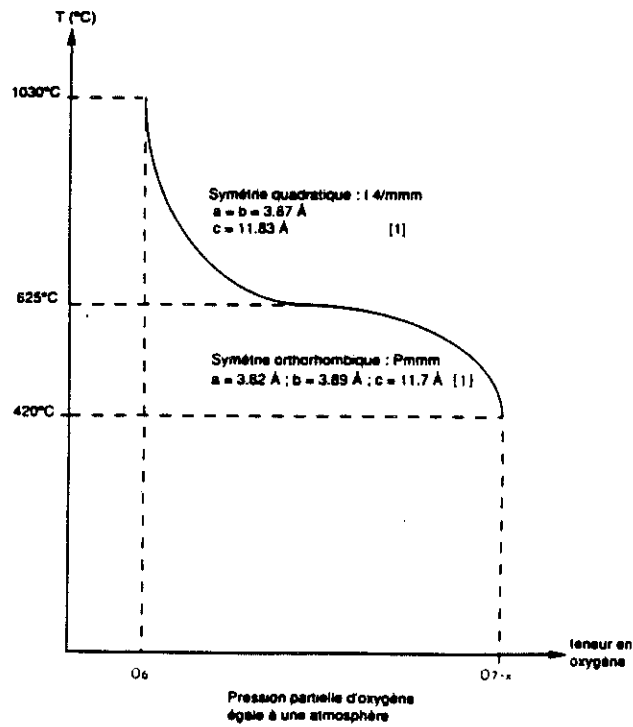
$$b=3.89\text{\AA}$$

$$c=11.70\text{\AA}$$

La structure est représentée ci-dessous:

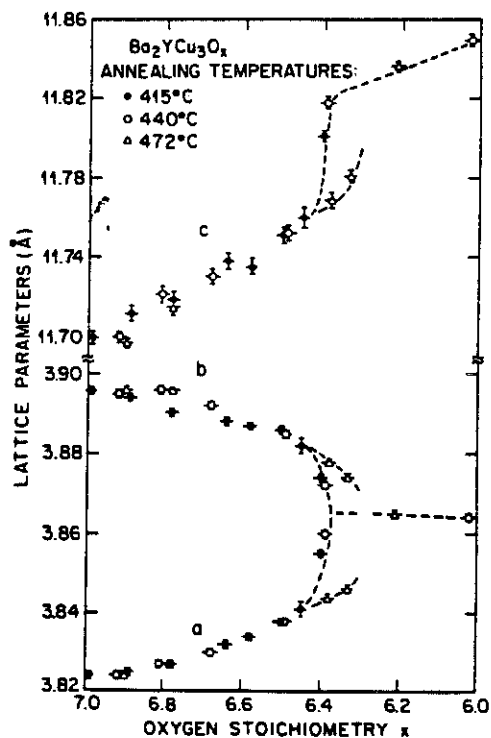


Le composé supraconducteur  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  est caractérisé par une transition de phase en fonction de la température. Cette transition s'accompagne d'une modification de stoechiométrie en Oxygène. Elle est schématisée par le diagramme suivant:



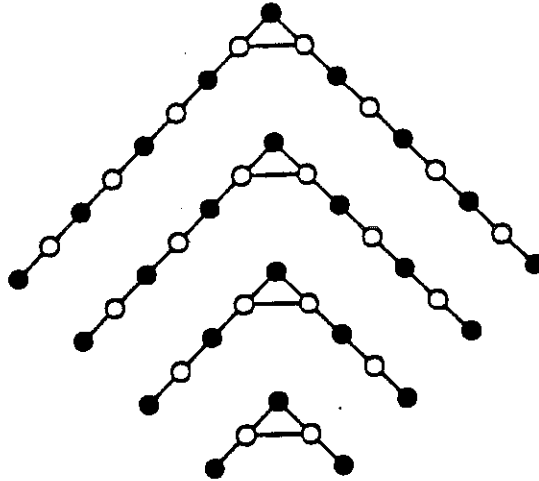
Les atomes d'oxygène mobile sont ceux situés dans le site O1 (voir schéma de la structure) formant des chaînes Cu-O le long de l'axe b.

L'évolution des paramètres du réseau (réf.1) est représentée par la figure suivante:



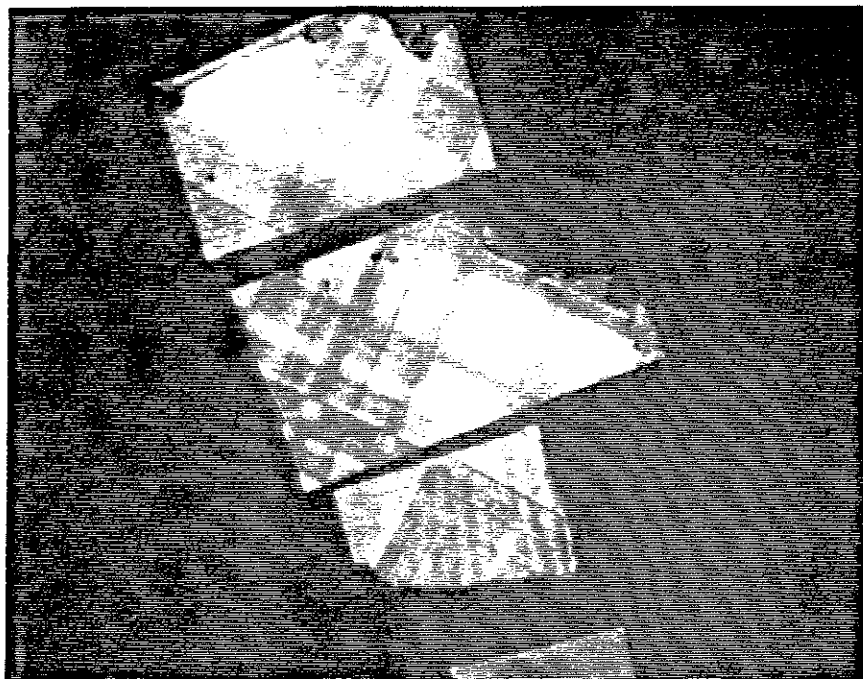
La transition de phase quadratique  $\rightarrow$  orthorombique s'accompagne de la formation des m $\acute{a}$ cles, qui permettent aux cristaux de s'adapter aux contraintes de cette transformation.

Ce ph $\acute{e}$ nom $\grave{e}$ ne peut  $\hat{e}$ tre sch $\acute{e}$ matis $\acute{e}$  de la fa $\acute{c}$ on suivante:

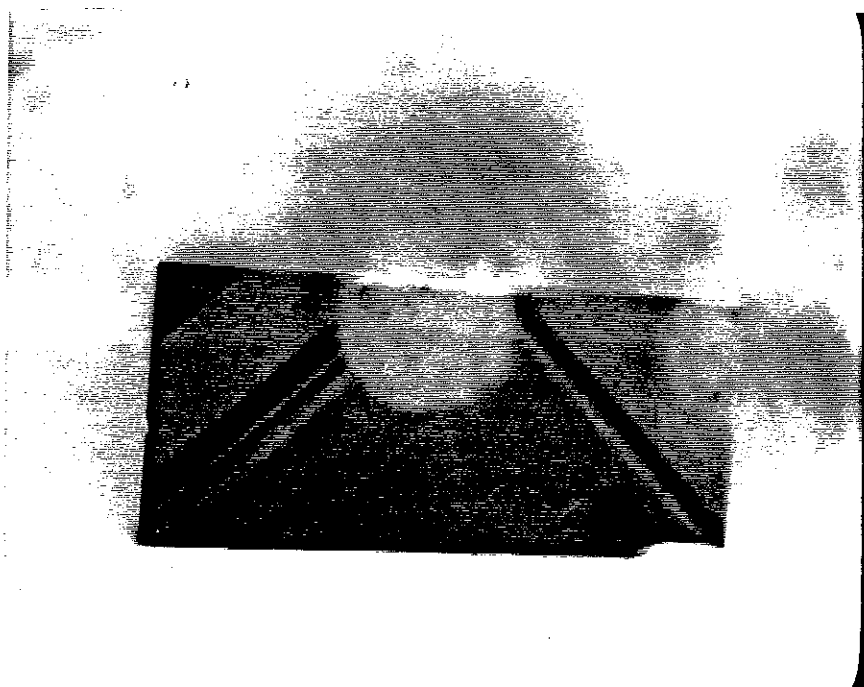


L'axe  $c$   $\acute{e}$ tant perpendiculaire au plan de la feuille, la d $\acute{e}$ formation se traduit par une rotation de  $90^\circ$  du plan  $(a,b)$ . Le plan s $\acute{e}$ parant ces deux domaines s'appelle paroi de m $\acute{a}$ cle. La partie d $\acute{e}$ form $\acute{e}$ e du cristal (lors de la transition) est l'image par reflexion de la partie non d $\acute{e}$ form $\acute{e}$ e.

L'espacement des domaines est variable dans la mesure o $\grave{u}$  le mouvement des m $\acute{a}$ cles, au cours de la transformation cristallographique, est associ $\acute{e}$   $\grave{a}$  l'ancrage de celles-ci sur des impuret $\acute{e}$ s chimiques et structurales (mouvement des dislocations). Sur les photos ci dessous, prises au microscope optique  $\grave{a}$  la lumi $\grave{e}$ re polaris $\acute{e}$ e, on montre diff $\acute{e}$ rents motifs de m $\acute{a}$ cles observ $\acute{e}$ s sur diff $\acute{e}$ rents cristaux.



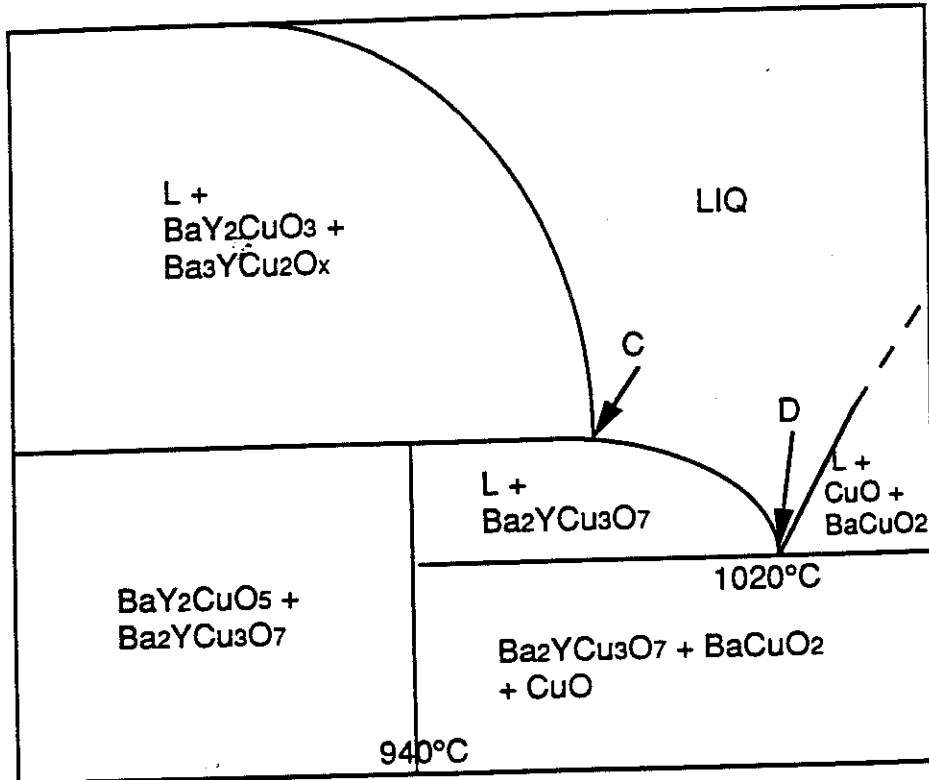
Motif de mâcles typique des "grands" cristaux (taille typique 1mm). Le cristal est entièrement couvert des plans de mâcles.



Motif de mâcles typique des "petits" cristaux (taille typique 0.1mm). Les coins du cristal sont libres de mâcles.

## DIAGRAMME DE PHASE-METHODE DE CROISSANCE

Le diagramme proposé est une coupe selon les composés  $Y_2BaCuO_5$  et un mélange  $CuO-BaCuO_2$  en fonction de la température. Les températures indiquées le sont pour une pression partielle d'oxygène égale à une atmosphère.



Le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  se décompose de manière péritectique à une température d'environ  $1030^\circ C$ . D'autre part, un mélange de composition globale 1-2-3, refroidi depuis des températures de l'ordre de  $1200^\circ C$ , fournit le mélange des phases  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  et  $BaCuO_2 - CuO$ : point D du diagramme. Le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  n'est donc pas à fusion congruente. Par conséquent, des monocristaux de la phase pure ne peuvent être préparés à partir d'un mélange de stoechiométrie 1-2-3. Parmi les différentes techniques de croissance applicables dans ce cas, c'est la méthode de cristallogénèse par flux à haute température qui a été retenue (réf.2 et 3).

### Choix du flux

Dans la littérature (réf.4), on trouve que des expériences ont été faites en utilisant des flux classiques comme  $B_2O_3$ ,  $KF$  et  $PbO$ . Ces essais n'ont pas été concluants: tous les éléments chimiques autres que le Barium, l'Yttrium et



le Cuivre, constituant ces flux, réagissent en se substituant et diminuent ainsi la température de transition des cristaux du composé "YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>" obtenu. Il semble donc nécessaire d'utiliser comme flux une phase liquide ne contenant que les trois éléments suivants: Y, Ba et Cu. Nous constatons, à la vue du diagramme de phase, que des mélanges liquides peuvent coexister avec le composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> solide, jusqu'à une température de 875°C (exemple: point D du diagramme). De nombreuses études ont été effectuées dans cette voie.

La méthode que nous utilisons est inspirée de ces différents résultats: nous travaillons avec un mélange YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et de CuO.

#### Choix du creuset.

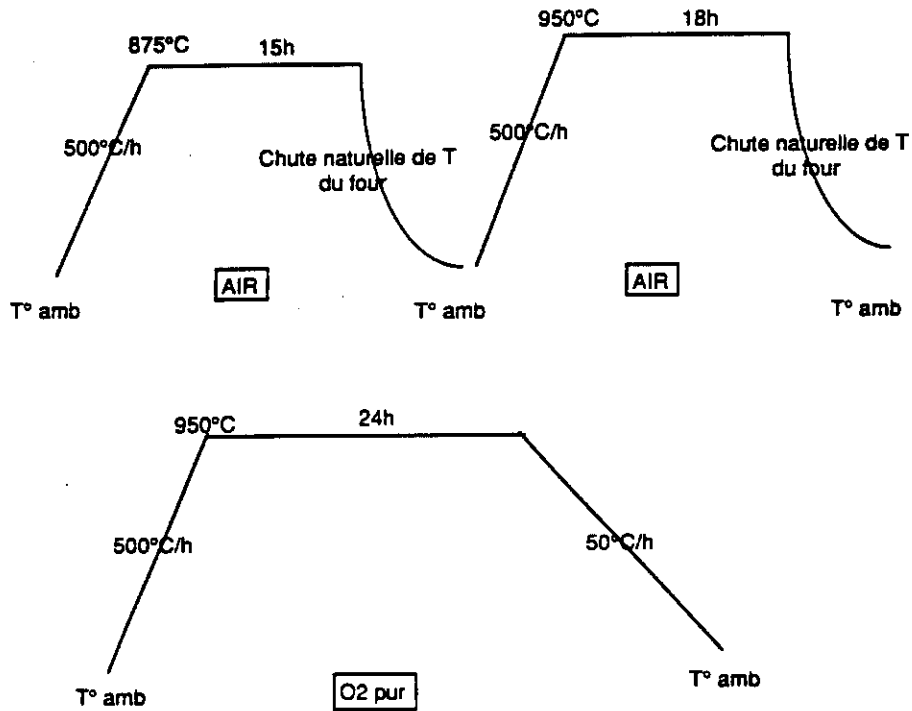
Comme précédent, la réactivité des matériaux constituant le creuset (Cu, Pt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) avec les composés YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, BaCuO<sub>2</sub> et CuO a été étudiée (réf.4). Des essais ont montré que l'Or est le matériau le moins réactif vis à vis du composé et surtout que c'est celui qui affecte le moins sa température critique de transition supraconductrice. Nous utilisons donc des creusets en Or, fabriqués à partir de feuilles d'épaisseur 0.1 mm.

## **CROISSANCE DES MONOCRISTAUX**

### 1. Synthèse des composés BaCuO<sub>2</sub> et YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> polycristallin:

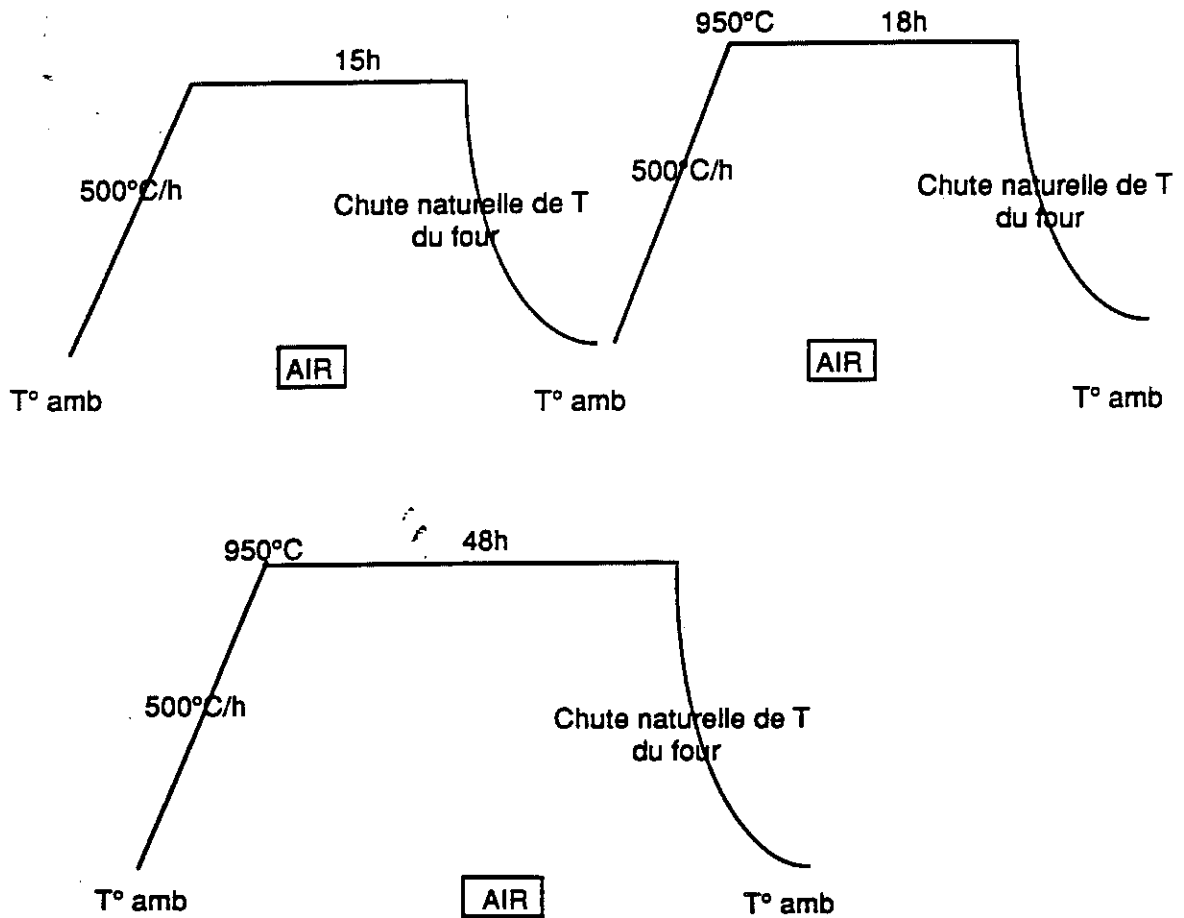
Dans un premier temps, nous synthétisons les deux composés: BaCuO<sub>2</sub> et YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> polycristallin à partir de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de BaCO<sub>3</sub> et de CuO en poudre de haute pureté: 4N pour les deux premiers et 5N pour CuO. On mélange donc ces composés dans les proportions appropriées. Les poudres ainsi obtenues sont mises dans des creusets d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) auxquels on fait subir deux traitements thermiques:

Pour la synthèse de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ :



Entre chaque étape du traitement, le produit obtenu est broyé et réhomogénéisé dans un mortier. Les deux premiers s'effectuent à l'air afin de faciliter la réaction du  $\text{BaCO}_3$ :  $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2$ . La dernière partie du traitement est effectuée sous atmosphère d'oxygène pur et permet d'obtenir la bonne stoechiométrie en oxygène:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Pour la synthèse de  $\text{BaCuO}_2$ :

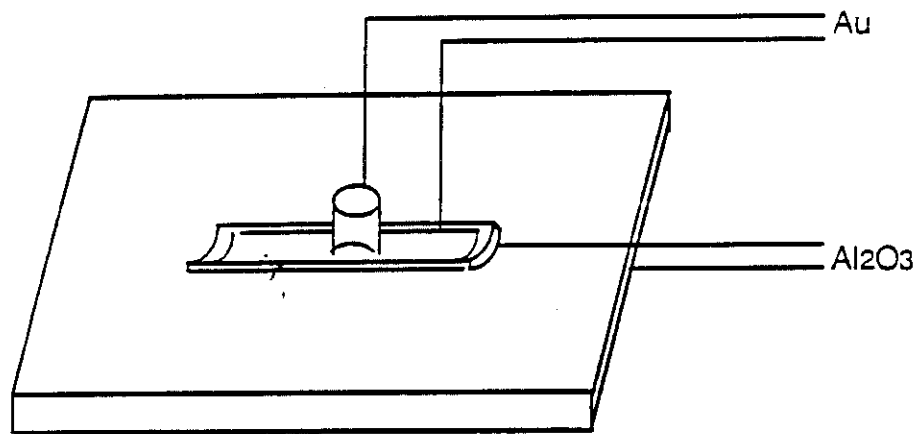


De la même façon pour le composé précédent, on broie et réhomogénéise le produit obtenu à chaque étape du traitement thermique.

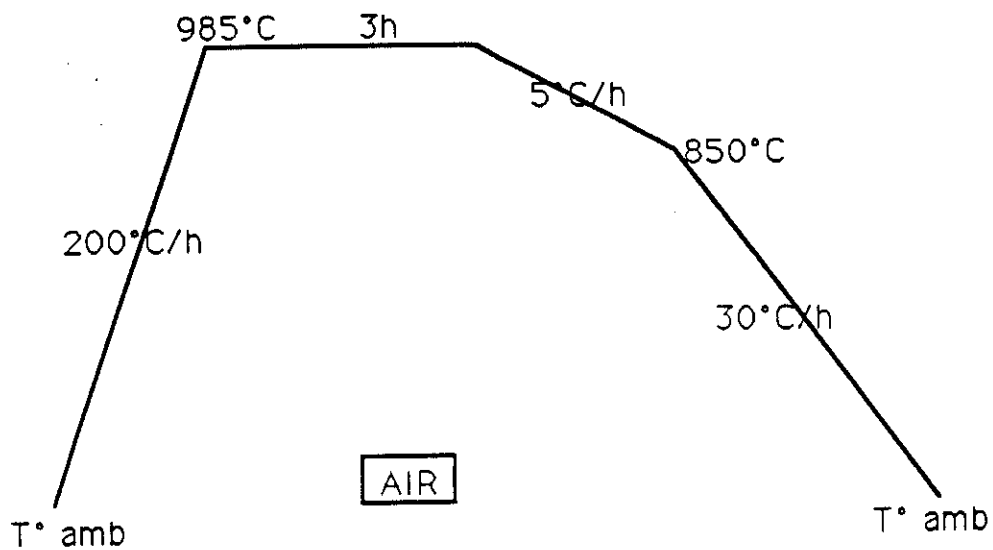
**Remarque:** Les réactions pour la fabrication de ces deux matériaux se faisant par voie solide, la pollution par les creusets ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est extrêmement limitée. Aucune présence d'Aluminium n'a pu être détectée dans nos composés par analyse au MEB. Une analyse aux rayons X montre la présence d'une phase pure de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

## 2. Synthèse des monocristaux $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ :

De l'oxyde de Cuivre et les poudres obtenues précédemment sont intimement mélangés dans la stoechiométrie suivante: 0.3 - 2.1 - 4. Elles sont compactés sous forme d'une pastille, d'un poids de 4g et d'un diamètre de 13 mm, qui est ensuite placée dans le creuset d'or lui même posé sur une feuille d'or; l'ensemble est supporté par une plaque d'alumine.



Nous avons effectué plusieurs essais de croissance en modifiant le traitement thermique; celui donnant les meilleurs résultats est schématisé ci-dessous:



Le liquide mouille les surfaces internes et externes du creuset ainsi que la feuille d'or sur laquelle il est positionné. Les monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  poussent dans la cavité entre le bas du creuset et le support d'or. Le liquide ayant migré, leur extraction s'effectue mécaniquement car tous les solvants susceptibles de dissoudre le mélange  $\text{BaCuO}_2 - \text{CuO}$  attaquent aussi le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

En général on obtient deux types de cristaux après une telle procédure de croissance: des grandes plaquettes de dimension caractéristique  $2 \times 1 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , emprisonnés par leur bords dans le flux et des petits cristaux de dimension caractéristique  $0.1 \times 0.1 \times 0.05 \text{ mm}^3$  qui sont posés debout sur le flux. L'observation des cristaux à l'aide du microscope électronique à balayage prouve l'existence d'une phase unique et homogène. Les photos suivantes au MEB montrent quelques détails de ces cristaux. Pour les mesures de résistivité on choisit des cristaux sans défauts sur les 6 faces cristallines.

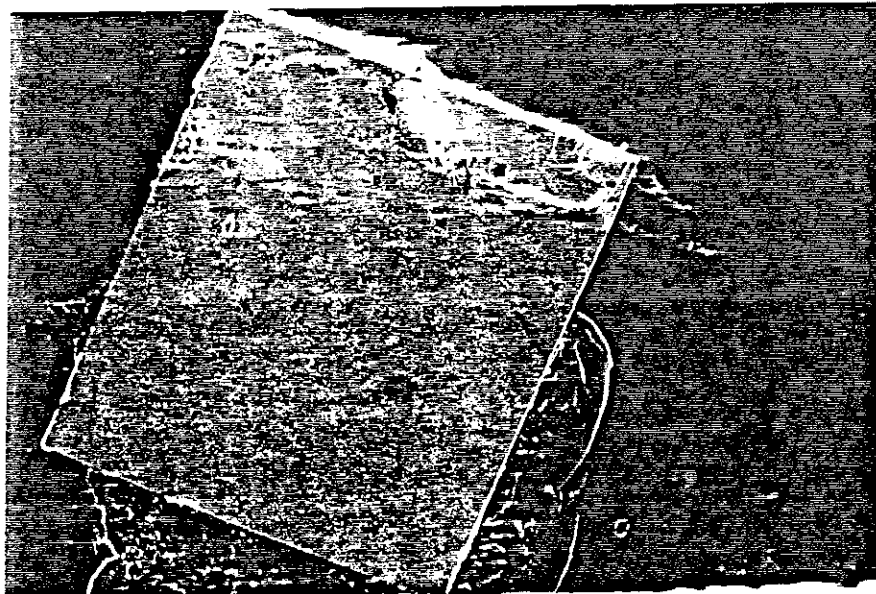
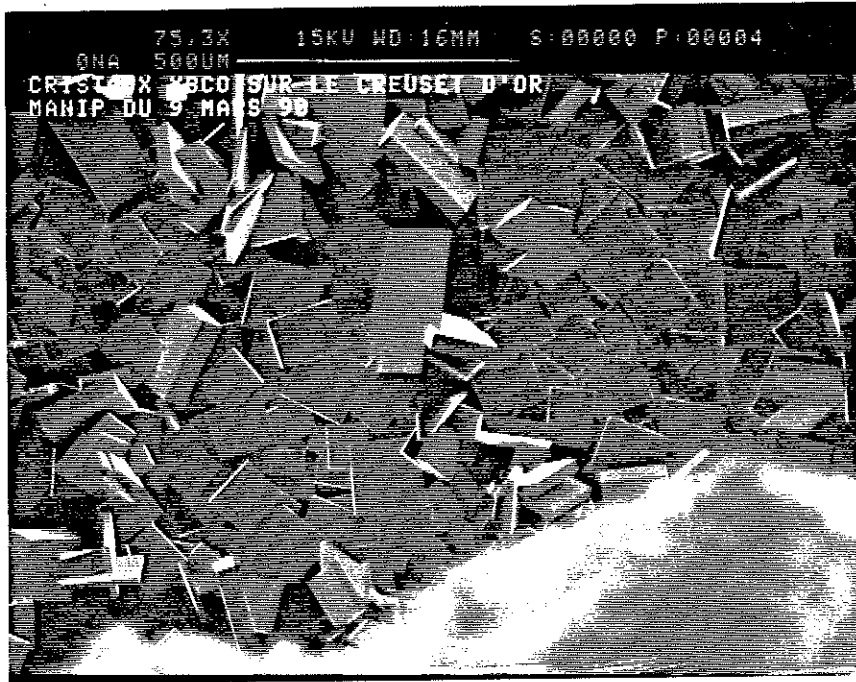
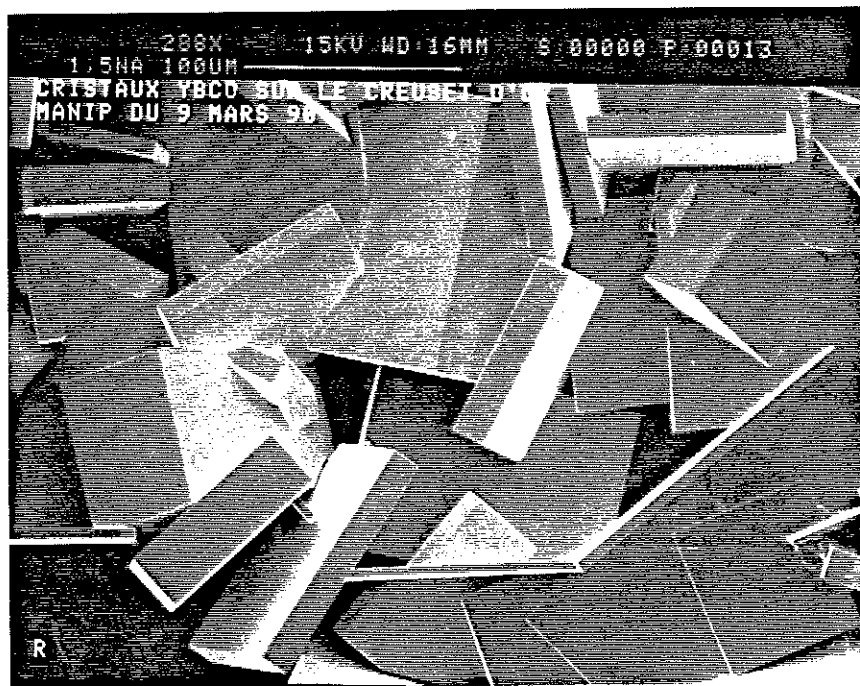


Photo d'un "grand" cristal collé sur le flux (dimension typique 1mm). L'axe c est perpendiculaire à la page.



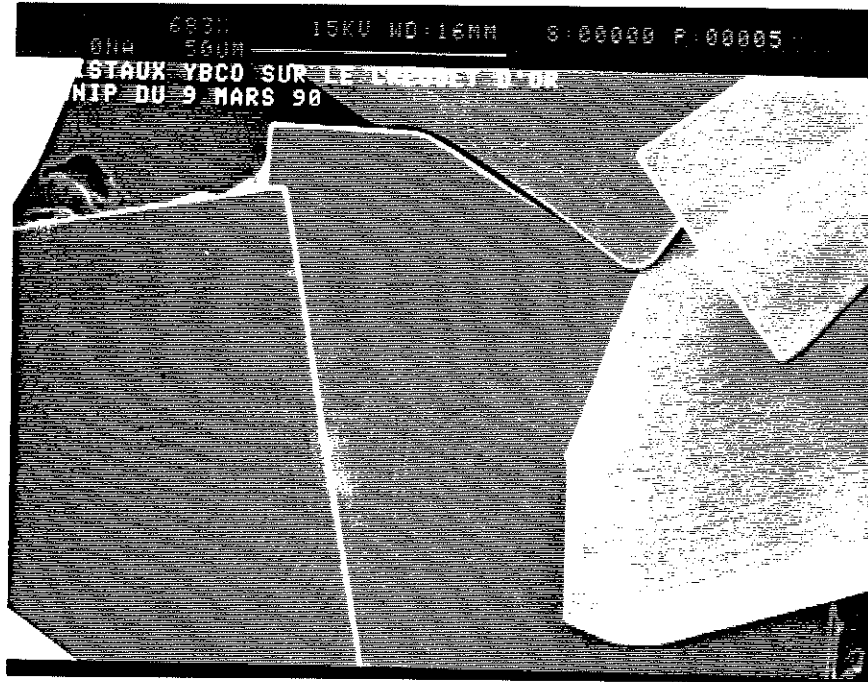
500  $\mu$ m

*Cristaux de la nuit du 8/4/98*

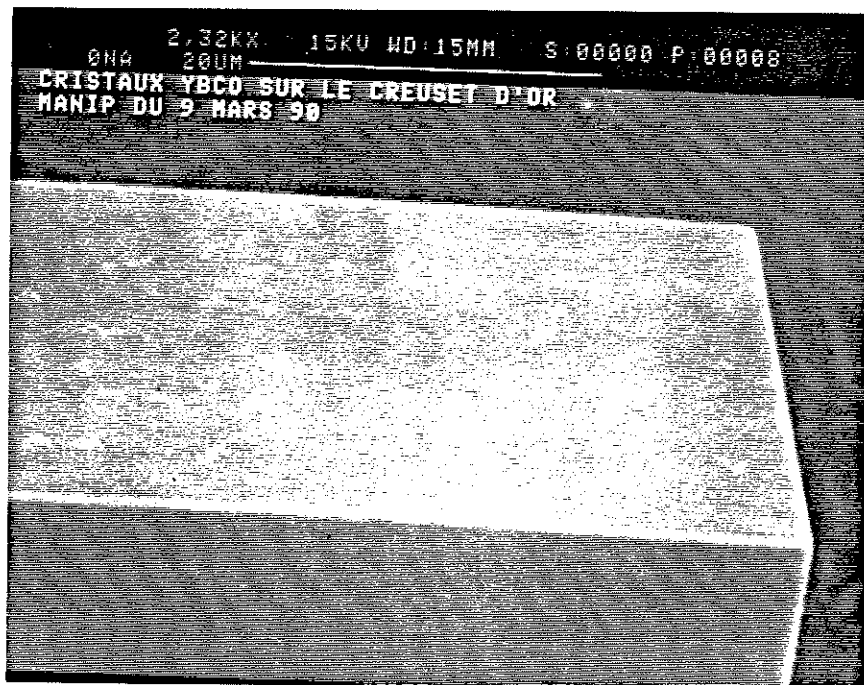


100  $\mu$ m

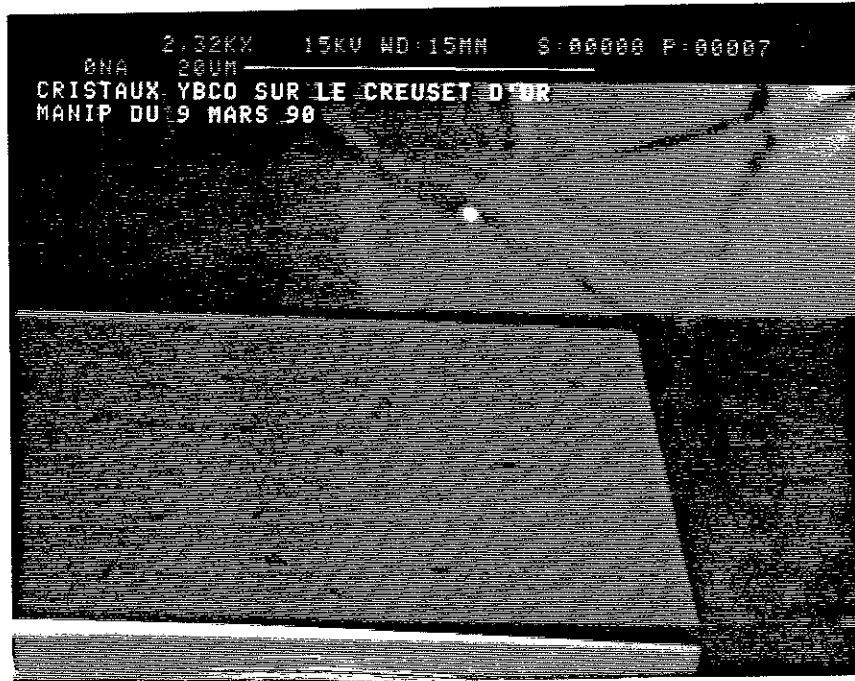
Photos des "petits" cristaux (taille typique 0.1mm) collés sur le flux.



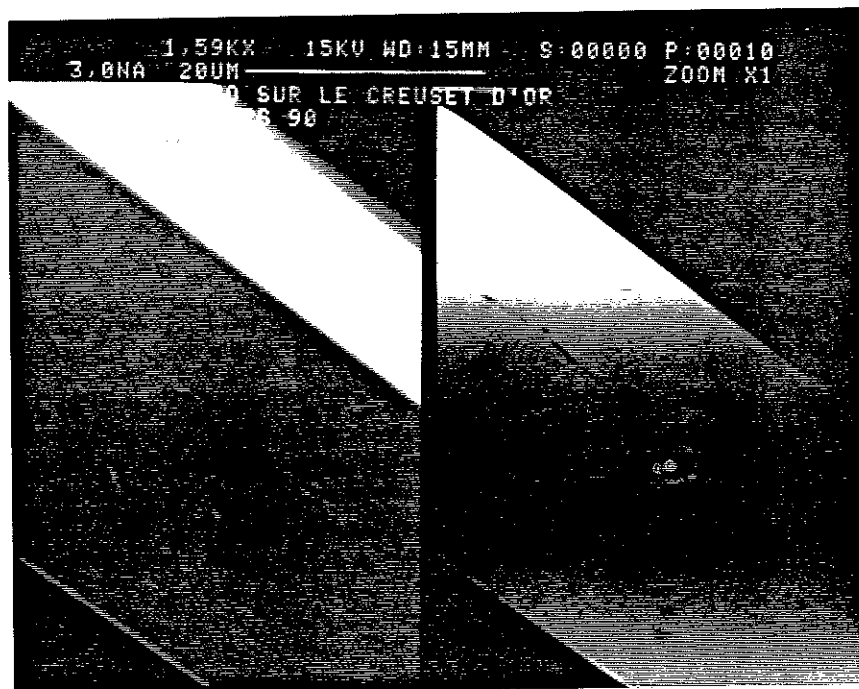
Photos de cristaux avec marches de croissance visibles sur la surface ab. Ces cristaux ont poussé autour d'une dislocation vis.



Détail de la marche du cristal (qui contient l'axe c) montrant la très bonne définition des différentes faces cristallographiques. Ce cristal a poussé ainsi et il n'y pas besoin de le découper.



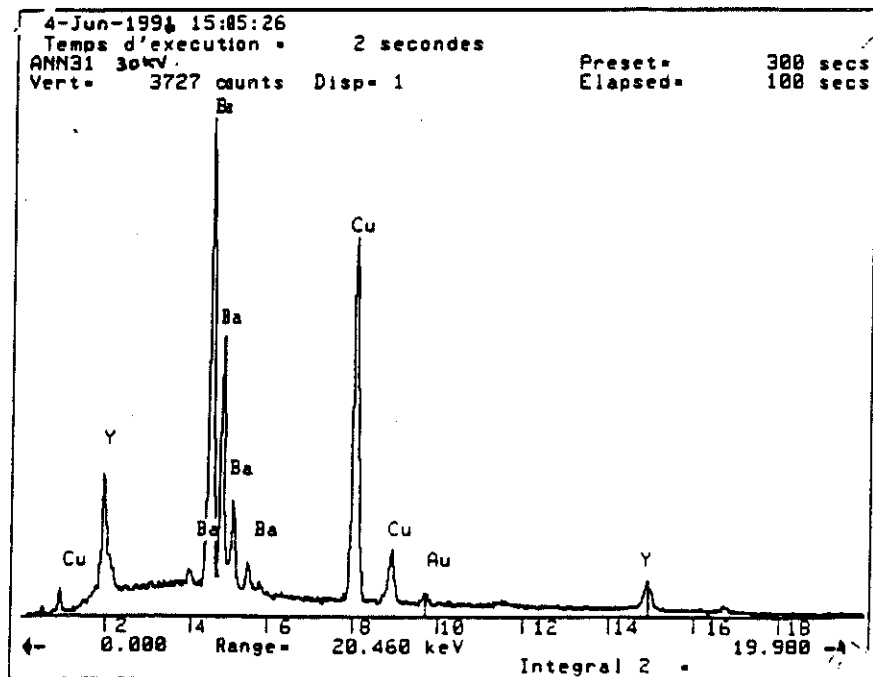
Petits défauts (peut-être résidus de flux) visibles uniquement sur la face qui contient l'axe c.



Autre détail d'une marche avec une cassure le long de l'axe c. Ce cristal n'ayant pas été enlevé du flux, la cassure est probablement due à des contraintes pendant la croissance.



Le spectre en énergie nous renseigne sur les différents éléments présents dans ces cristaux:



Nous observons les raies caractéristiques de l'Yttrium, du Barium et du Cuivre, mais aussi une raie de faible intensité correspondant à la présence d'Or dans nos cristaux. L'absence de tout autre élément étranger prouve la pureté chimique des cristaux obtenus.

L'oxygène présent dans ce matériau n'est pas détectable par ce type de mesure.

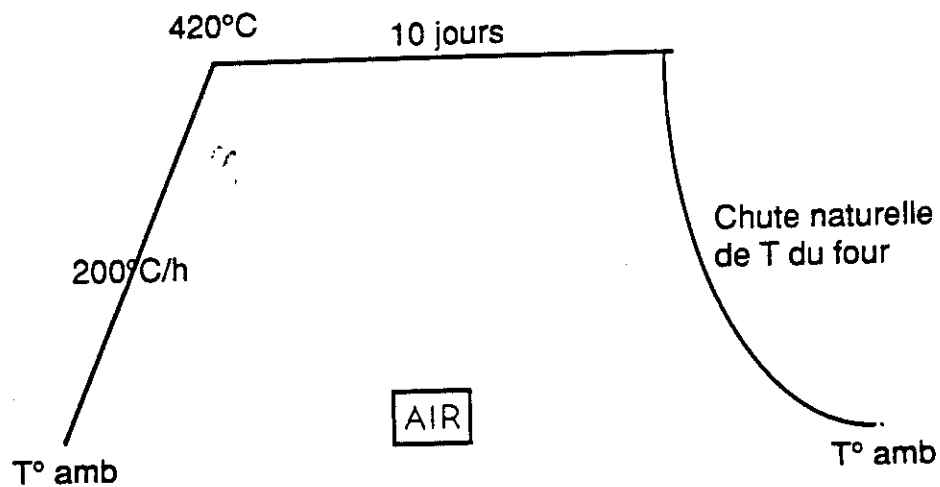
Les analyses quantitatives de ces cristaux conduisent à la formulation suivante:



Ces résultats sont néanmoins à prendre avec réserve, dans la mesure où ils sont obtenus sans référence à des standards de composition et où l'atome d'oxygène ( $O_{7-x}$ ) n'est pas pris en compte. Un dosage identique, réalisé sur le flux, montre l'absence d'Yttrium ce qui prouve que la cristallisation de la phase  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  a été complète.

### 3. Oxygénation des monocristaux $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ :

Ces cristaux ont été synthétisés sous air et refroidis assez rapidement depuis les hautes températures. Leur composition en oxygène n'est pas maximale. Une oxygénation complémentaire est nécessaire afin de combler le déficit. Le traitement thermique appliqué est le suivant:



La température de  $420^\circ\text{C}$  est la température pour laquelle la prise en Oxygène est maximale. La durée importante est nécessaire dans la mesure où, d'une part, le processus est gêné par des phénomènes de diffusion atomique et d'autre part, parce que cette diffusion n'est réellement efficace que dans l'épaisseur très faible des cristaux. Une diffusion à travers les plans Cu-O est peu probable.



**ANNEXE II: MONTAGES EXPERIMENTAUX**

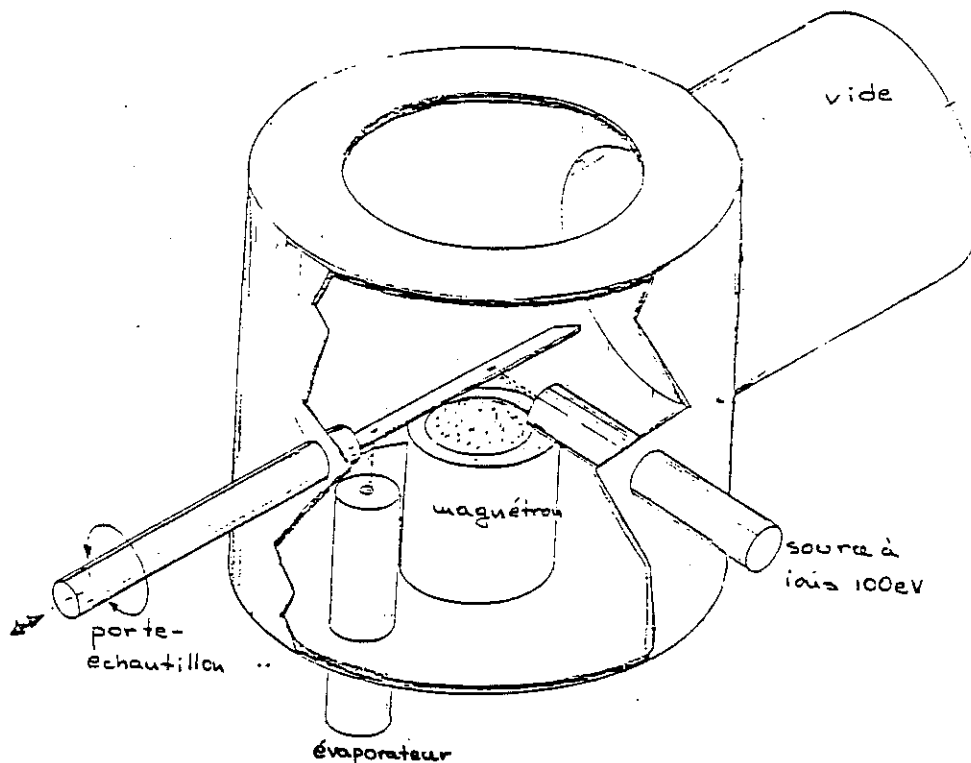


## 1. Système de dépôts sous vide

Nous avons utilisé un système de dépôt par pulvérisation magnétron fabriqué au laboratoire auquel nous avons rajouté divers dispositifs spécifiques aux besoins des contacts sur monocristaux. Ces derniers sont:

- pièges à azote liquide
- rehaussement magnétron
- implantation de deux petites sources à ions (B11 et Riber)
- implantation grosse source à ions(Veeco)
- implantation évaporateur
- porte-substrat en argent
- sas d'introduction
- installation de la rampe des gaz

Une vue d'ensemble est montrée à la figure suivante:



Vue d'ensemble du système de dépôts sous vide avec le magnétron, l'évaporateur, le canon à ions et le porte-échantillon tournant. Les trois premiers dispositifs sont équipés d'un cache de protection qui ouvre uniquement pendant leur fonctionnement.

Ce système permet d'effectuer à la fois des dépôts par pulvérisation magnétron ou par évaporation, de réaliser des décapages ioniques "in situ" et d'effectuer des "flash" de température du substrat jusqu'à 400°C sous O<sub>2</sub> pendant une durée de 3 min. Le positionnement des différents dispositifs dans l'enceinte a été optimisé de manière à permettre le maximum d'opérations simultanées. Le porte-échantillon est monté sur un presse-étoupe et peut avancer pour présenter le substrat successivement devant l'évaporateur, le canon à ions et le magnétron.

Le schéma du circuit de pompage est montré à la figure suivante:

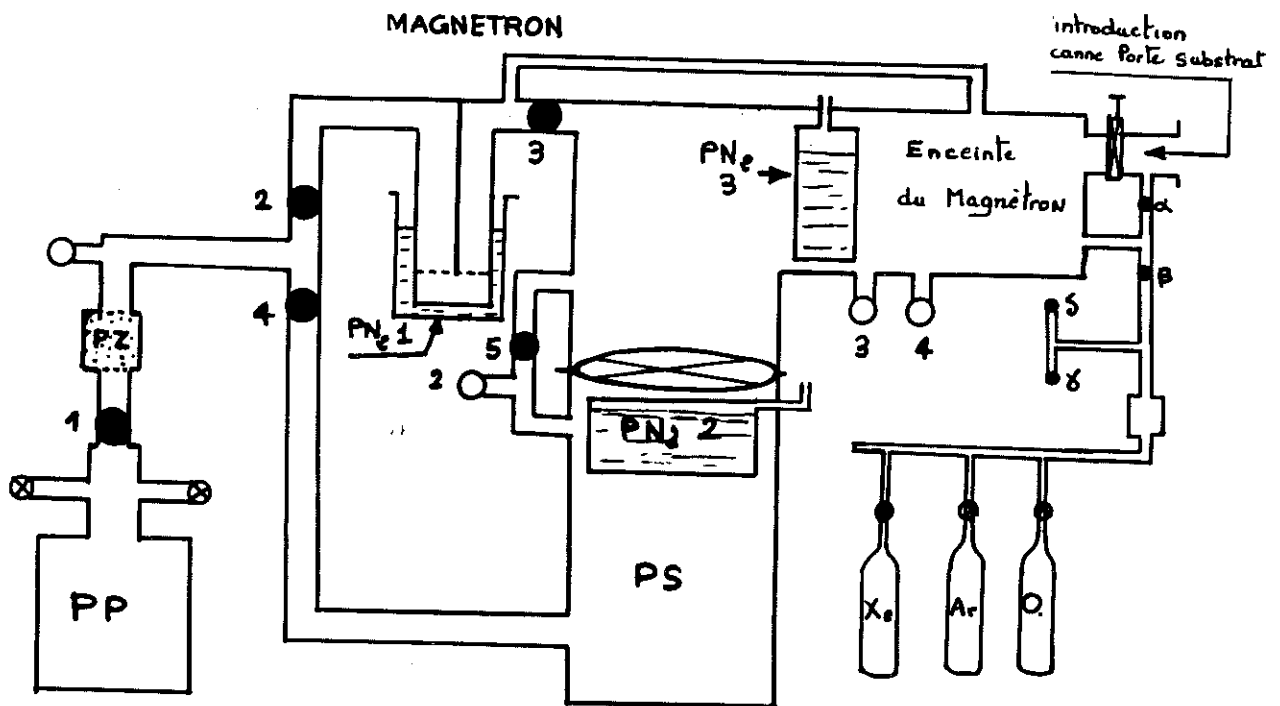


Schéma du circuit de pompage.

Trois pièges à azote liquide (PN<sub>2</sub> 1, 2 et 3 de la figure) et un piège à zéolithe (PZ) ont été installés, pour piéger l'huile retrodiffusée par les pompes. Le premier piège à azote liquide se trouve devant la pompe primaire et est refroidit uniquement pendant le prévidage primaire de l'enceinte. Le

deuxième piège se trouve devant la pompe secondaire et reste froid pendant le fonctionnement de la pompe (autonomie de 24h). Le troisième piège est installé à l'intérieur de l'enceinte près du porte-échantillon, et il est maintenu froid pendant le pompage secondaire de l'enceinte (autonomie 12h). Le piège à zéolithe se trouve devant la pompe primaire et fonctionne en permanence. L'installation de tous ces pièges a éliminé les problèmes de pollution du vide par des composés organiques qui subissent du "cracking" pendant le fonctionnement de la haute tension dans l'enceinte.

Pour accélérer les manipulations nous avons installé un SAS avec une vanne à tiroir qui permet l'introduction rapide (3 min) de l'échantillon dans l'enceinte, maintenue sous vide secondaire (vide limite:  $5 \times 10^{-8}$  Torr). Une rampe de gaz avec prévidage indépendant permet l'introduction rapide de différents gaz dans l'enceinte (Argon, Oxygène et Xenon). Le contrôle de la pression s'effectue à l'aide des microvannes. Pour obtenir les pressions élevées nécessaires pour le fonctionnement du magnétron on utilise un étranglement du pompage secondaire.

#### Porte-substrat en argent

Nous avons besoin d'un porte-échantillon qui pourrait fournir à la fois:

- un contrôle précis de la température
- une possibilité d'orientation du substrat
- des recuits sous atmosphère d'oxygène
- un refroidissement rapide

et qui ne soit pas polluant pour le vide lors des hautes températures.

Dans ce but, nous avons réalisé un porte-substrat en argent, à partir d'une plaque d'argent d'épaisseur 2mm. L'argent pur ne se détériore pas pendant les recuits sous oxygène car l'oxyde d'argent (formé à haute température) est instable à température ambiante. La température maximum d'opération de ce porte-échantillon est de 600°C, car au delà la tension de vapeur devient importante et on risque d'évaporer l'argent. Les dimensions du porte-échantillon sont de  $5 \times 4 \times 0.2$  cm<sup>3</sup>. Sa faible masse fait que sa réponse thermique est très rapide. Il est isolé thermiquement de la canne-support par des tubes fins en inox.



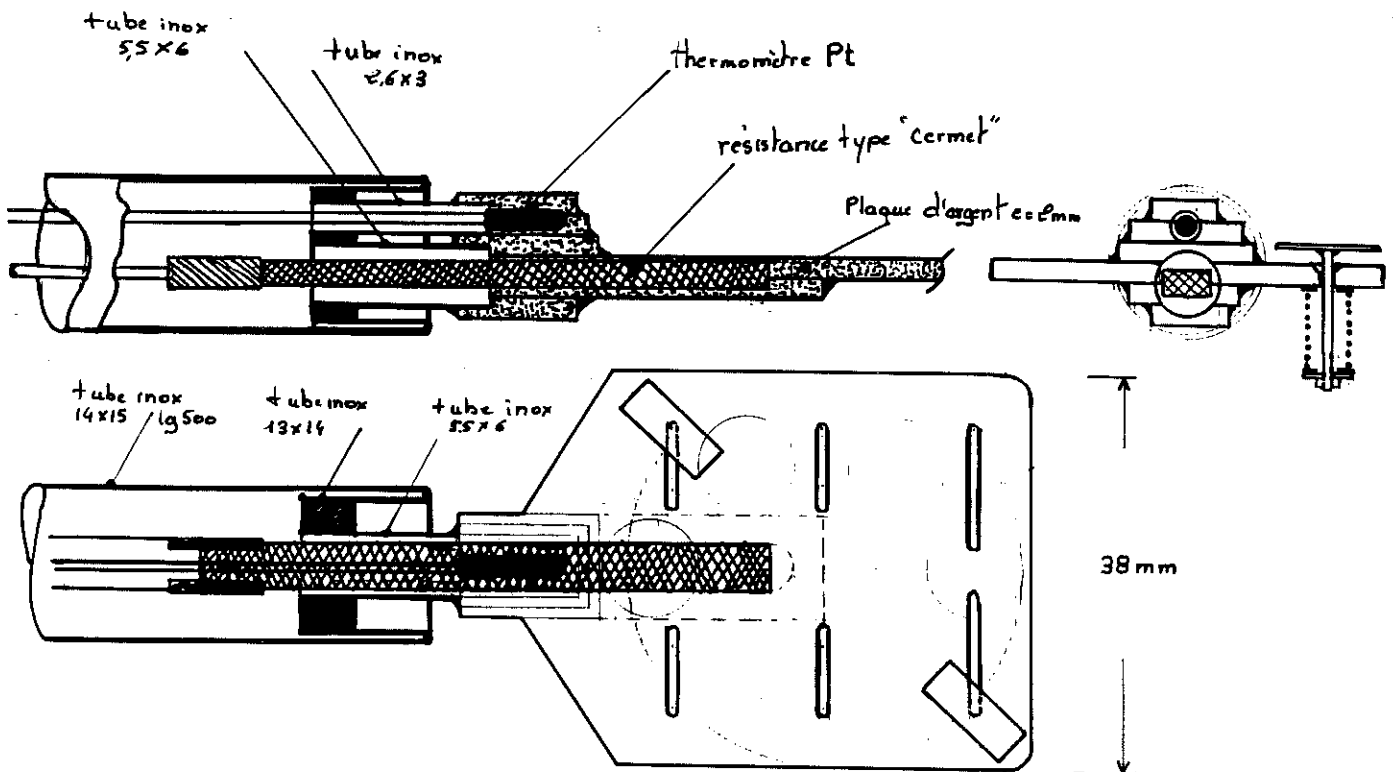


Schéma du porte-échantillon en argent.

L'originalité de ce porte-substrat repose surtout au fait que l'élément chauffant et le thermomètre sont logés à l'intérieur du corps en argent et ne sont pas en contact avec le vide. Il a fallu pour cela réaliser des petits logements à l'intérieur du porte-échantillon qui ont nécessité des soudures très fines (étanches) sur 6 pièces à la fois (voir figure). On élimine ainsi la pollution par dégazage de l'élément chauffant, les problèmes de métallisation des connexions électriques et un éventuel passage tournant des fils. Un refroidissement rapide est fourni par une amenée d'air comprimé à l'intérieur du porte-substrat.

La température est contrôlée par un régulateur standard de commerce, avec une précision  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . La durée totale d'un cycle thermique  $T_{\text{ambiante}} \rightarrow 400^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$  est de 3 min, grâce au système de refroidissement et la faible inertie thermique.

## Evaporateur

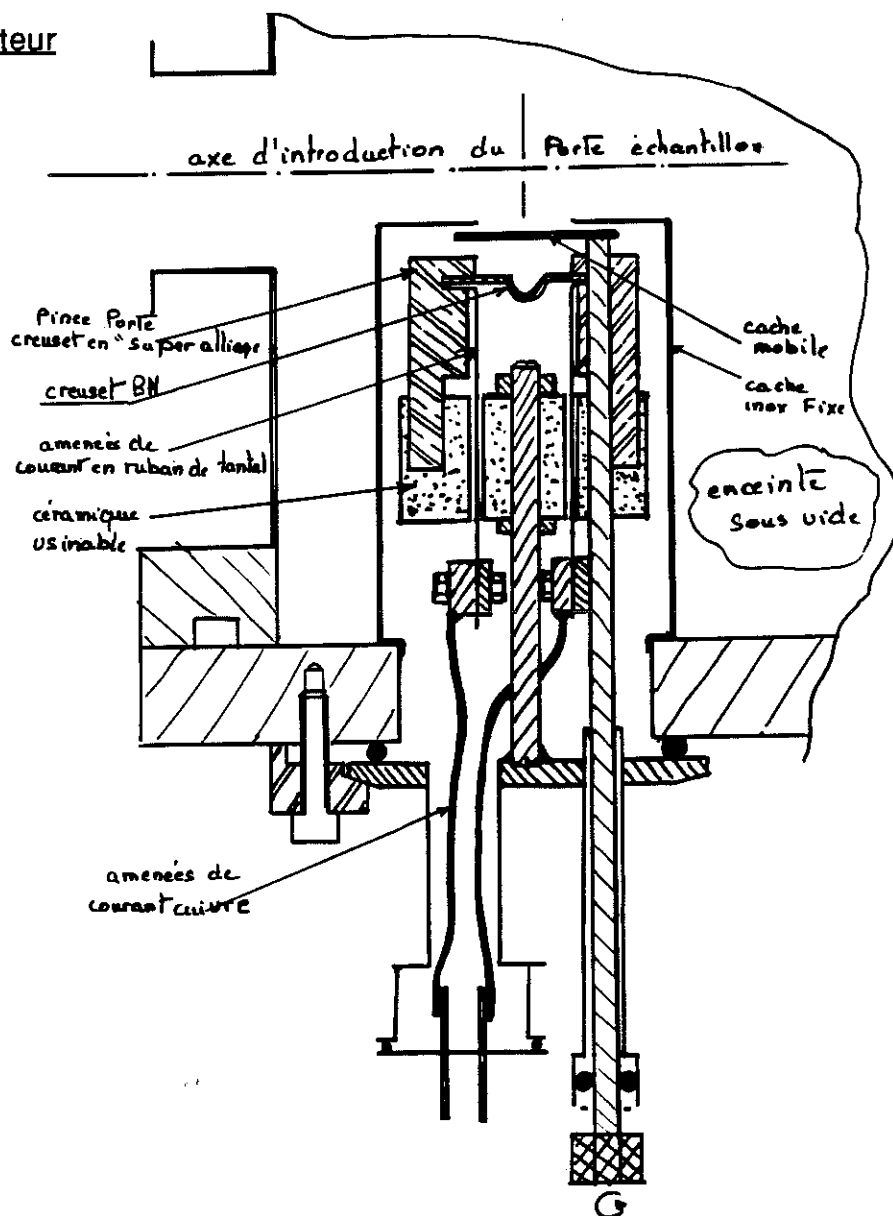
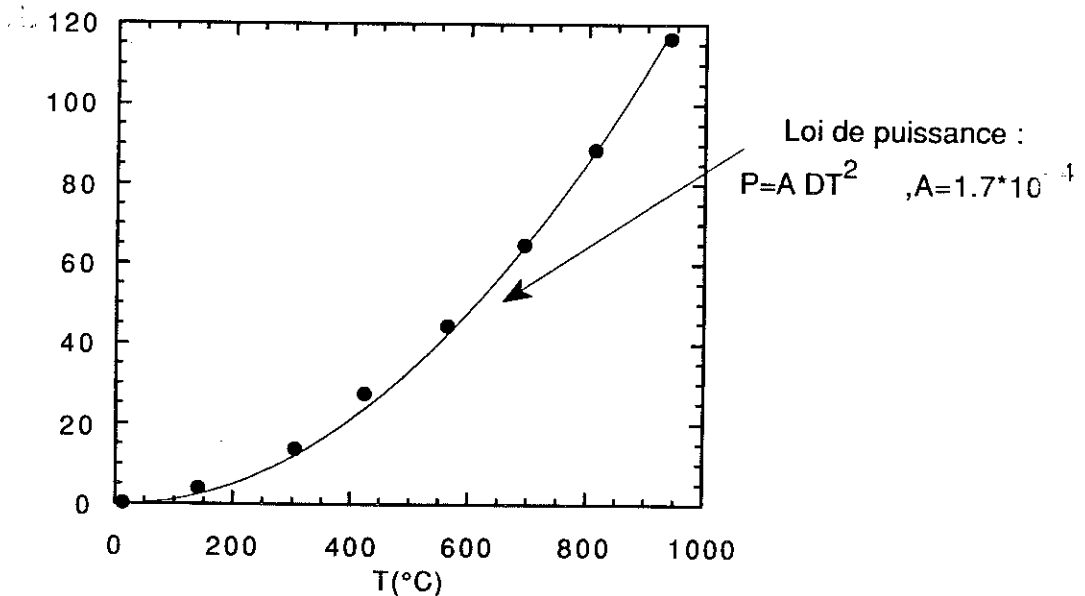


Schéma de l'évaporateur

Le creuset de l'évaporateur est en Nitrure de Bore, avec un élément chauffant incorporé en graphite. Le Nitrure de Bore est très stable chimiquement, ainsi la pollution du métal à évaporer est minimale. De surcroît, le métal ne mouille pas le creuset. Avec cet évaporateur nous avons obtenu des dépôts de haute pureté (p.e. couche mince d'Ag, ép. 2000Å, RRR=40). Les amenées de courant ne sont pas refroidies car elles sont réalisées en superalliage qui garde ses propriétés mécaniques à hautes températures. L'ensemble de l'évaporateur est logé dans un cache cylindrique de diamètre 60mm et hauteur 80mm. La petitesse du montage a permis son implantation dans la même enceinte que le magnétron.



Courbe de température de l'évaporateur en fonction de la puissance fournie. La température est mesurée par un thermomètre en Pt logé dans le creuset en BN. La température du métal à évaporer est plus élevée de  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

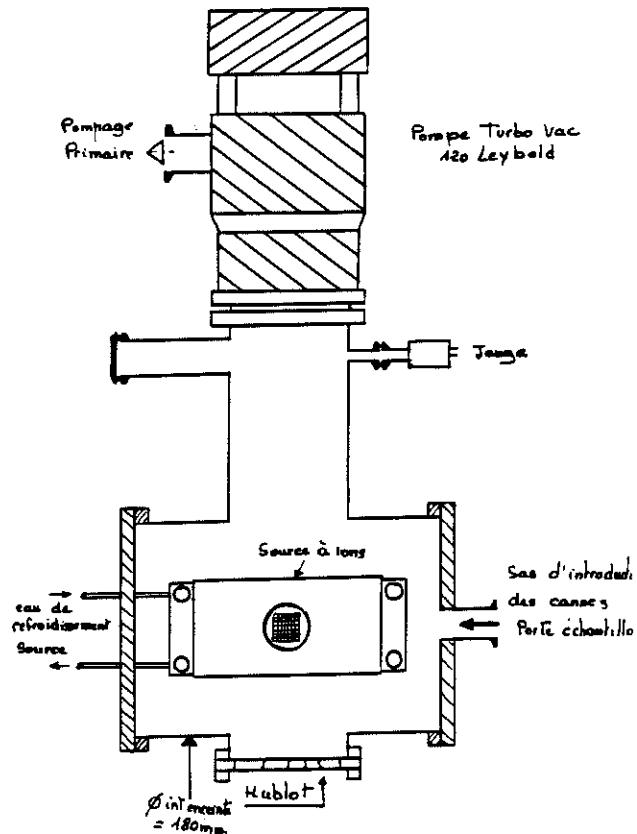
### Remarque conclusive

L'ensemble de ces montages compose un système très performant, souple et rapide qui nous a permis de comprendre et de résoudre les différents problèmes liés aux contacts par lithographie sur les monocristaux YBaCuO.

## 2. Usineur à ions

Pour profiter des avantages de la gravure ionique nous avons réalisé un ensemble à part, destiné uniquement à la gravure ionique. Cet ensemble est petit et léger car toute la place disponible est destinée à la source à ions. Ainsi, les temps de pompage sont très rapides (15 min) et l'usineur est d'utilisation très simple. L'enceinte est liée à la rampe des gaz du magnétron. La source à ions installée dans cette enceinte est une source réf. Ion Tech B11 (4kV), dont l'intérieur est revêtu de graphite. La réalisation de l'usineur a nécessité l'appareillage suivant:

- enceinte avec pompe turbo et hublot de contrôle
- source à ions à plaque graphite
- porte-échantillon à cuivre refroidit par circulation eau
- sas d'introduction



Vue d'ensemble de l'usineur à ions

L'ensemble du montage mesure 27x60 cm. Le volume de l'enceinte est d'environ 7 l. Le contrôle de fin de gravure se fait visuellement à travers le hublot qui est à la même hauteur que le porte-substrat. Le porte-substrat est refroidi à l'eau pour éviter la détérioration des résines pendant la gravure ionique. Le sas d'introduction permet le changement rapide d'échantillon (~3min).

### 3. Mini-fours

Pour effectuer des recuits des contacts sur cristaux sous atmosphère contrôlée (vide ou Oxygène) nous avons besoin d'un dispositif rapide, qui permet des essais dans un temps court. Les fours classiques ne sont pas adaptés, car ils ont une inertie thermique très grande (durée classique d'un recuit ~ une journée). De surcroît, le volume des cristaux est démesurément petit devant un grand four. Pour cela nous avons réalisé au laboratoire deux mini-fours à réponse très rapide et avec une atmosphère contrôlée très propre.

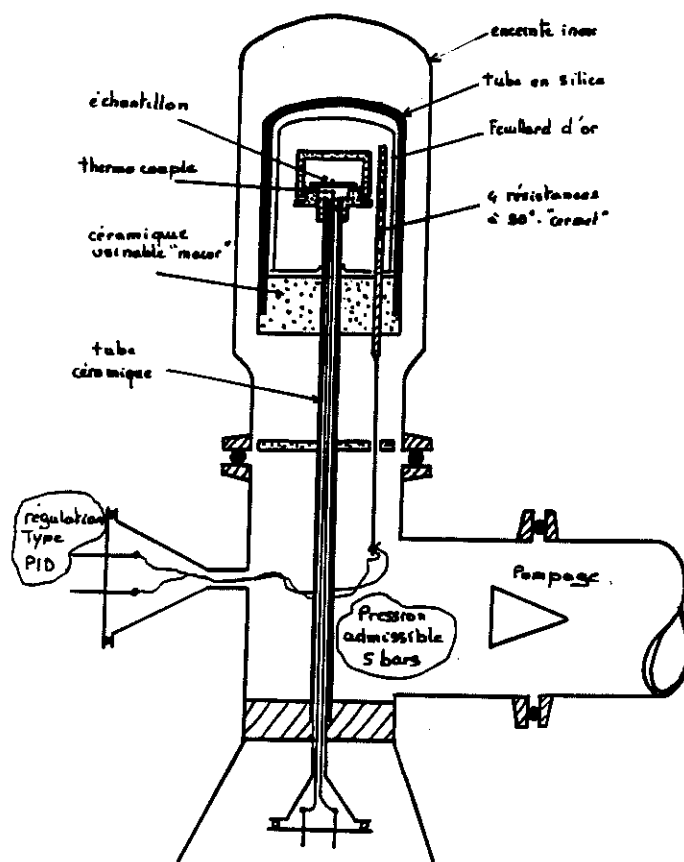
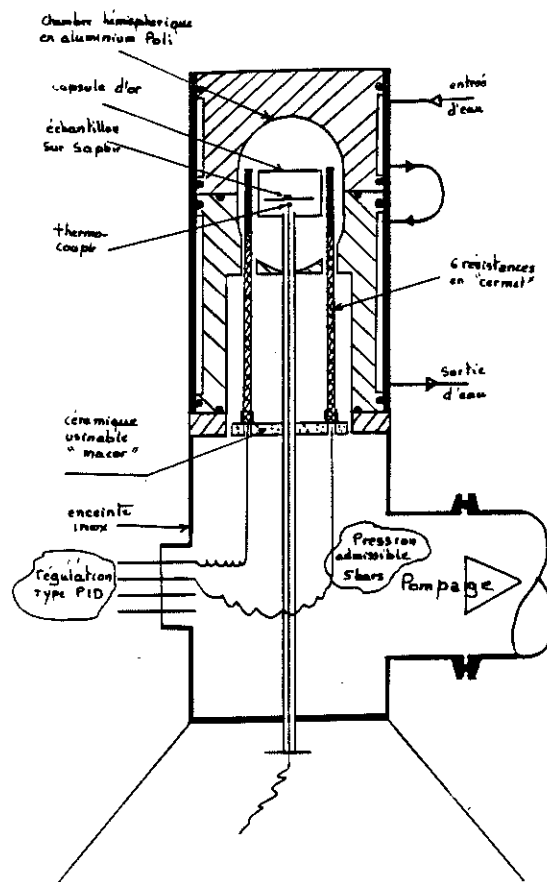
Four à céramique et revêtement en or.

Schéma du four à céramique et revêtement en or.

La partie centrale du four est en céramique usinée haute température (noire), sur laquelle est posée une plaquette de saphir (diamètre 13 mm). Les cristaux sont posés sur la plaquette. Un capôt également en céramique usinée protège les échantillons. Les 4 éléments chauffants (en Nitrure de Silicium réf. Kyocera SN heater) sont disposés à l'extérieur du capôt; un thermocouple est introduit à l'intérieur, juste en dessous du saphir. La partie centrale repose sur une pièce en céramique usinée (blanche) fermée par un capôt en silice. A l'intérieur de ce capôt nous avons roulé une feuille à haute réflectivité (or, épaisseur 0.1mm) pour homogénéiser la température du four. L'ensemble est logé dans une enceinte étanche en inox, avec une sortie de pompage. Un système de bulle à bulle est installé à l'extérieur du four pour contrôler le flux du gaz. Ce mini-four mesure 4.5x19 cm<sup>2</sup>, est très léger et peut être posé sur une table.

Sa réponse thermique n'a pas été aussi rapide que voulu, car le refroidissement se fait uniquement par rayonnement qui est long (~1h). De surcroît, les connexions électriques des fils chauffent légèrement, avec risque de polluer l'atmosphère du four. Ceci peut avoir une importance cruciale en ce qui concerne les recuits des contacts, qui sont extrêmement fragiles. L'idéal serait de chauffer uniquement la partie centrale, pour éviter tout dégazage et pollution par les parties environnantes. Pour cela nous avons réalisé un nouveau four, dont les parties extérieures sont refroidites à l'eau.

### Four à refroidissement à eau.



Vue d'ensemble du four refroidit à l'eau

Ce four mesure en tout  $6.5 \times 20 \text{ cm}^2$ . Il est composé de deux morceaux d'aluminium massifs usinés, liés de manière amovible et étanche. A l'intérieur du corps en aluminium se trouve une petite enceinte en forme d'oeuf, dont les parois sont très finement polies et donc très réfléchissantes. L'eau circule dans la partie en aluminium, en refroidissant les parois. La partie chauffante se trouve à l'intérieur de l'oeuf et est composée d'un support en or, un chapeau en or et une plaquette de saphir posée sur le support en or. Les cristaux sont

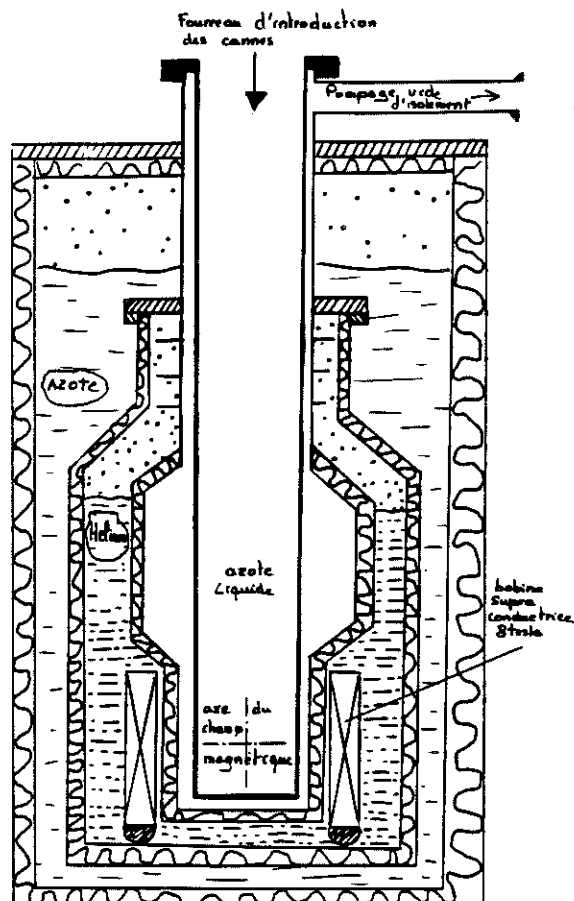
posés sur la plaquette en saphir. Le thermocouple est posé juste en dessous de la plaquette, et les 6 éléments chauffants sont disposés à l'extérieur du chapeau en or. Le capôt en or sert à créer une isotherme autour des cristaux. La partie chauffée contient uniquement de l'or et du saphir (pas de céramique) en assurant ainsi une propreté extrême pendant le recuit.

Le grand avantage de ce four est son atmosphère très pure, car on évite entièrement le dégazage des parties environnantes qui sont froides. De surcroît, le refroidissement par eau fait que la durée d'un cycle thermique peut être très courte:  $T_{\text{ambiante}} \rightarrow 400^{\circ}\text{C} \rightarrow T_{\text{ambiante}}$  en 2 min. Ceci nous a permis d'effectuer des essais à temps variables en éliminant tous les problèmes de pollution des contacts.

#### 4. Cannes de mesure

##### Vase de champ

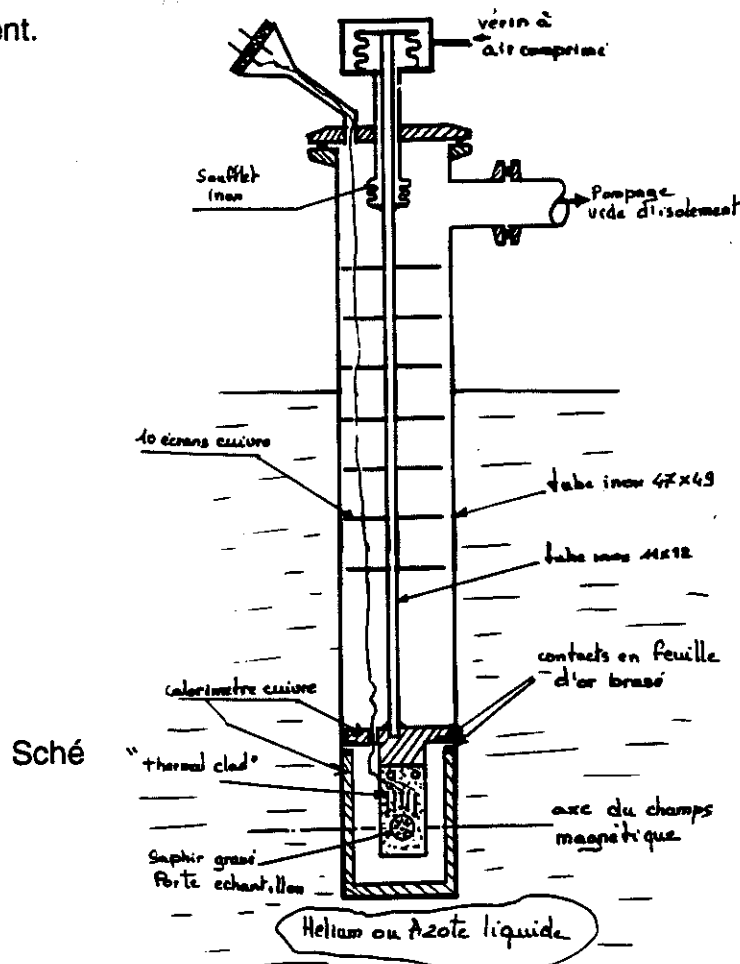
Pour effectuer nos mesures de résistivité sous champ magnétique nous avons utilisé un vase fabriqué au laboratoire. Ce vase est équipé d'une bobine supraconductrice à NbTi avec champ maximum de 8T à 4.2 K. Nous avons modifié ce vase de manière à utiliser l'azote liquide comme source froide.



Le trou de champ a un diamètre de 59 mm. Nous avons installé à l'intérieur un tube fermé en inox (diamètre interne 56mm), avec un vide d'isolement entre ce tube et les parois du trou de champ. Ce tube est rempli d'azote liquide, dans lequel on trempe la canne de mesure. Le vase interne, dans lequel se trouve la bobine supraconductrice, est rempli d'hélium liquide.

### Canne de mesure avec contact thermique par pression

Cette canne a un diamètre extérieur de 50mm. L'étanchéité se fait en haut de la canne par un joint torique. L'ensemble de la canne, fermée et vidée, peut plonger directement dans l'hélium liquide ou l'azote liquide. La prise de froid se fait en bas. La partie basse de la canne, sur une longueur de 110mm, est faite en cuivre soudé sur l'inox de la partie supérieure. Le contact thermique entre la partie mobile, introduite à l'intérieur de la canne, et la partie fixe se fait par l'application d'une pression qui fait plaquer deux pièces en cuivre (voir schéma). Les parties de cuivre sur lesquelles la pression est appliquée ont une surface de  $3.2\text{cm}^2$  (diamètre  $47.5\text{mm} \times 43\text{mm}$ ) et sont recouvertes d'une feuille d'or d'épaisseur  $0.3\text{mm}$  soudée sur le cuivre. On rassure ainsi un excellent contact thermique or-or (de l'ordre de  $1\text{Watt/K}$  pour une pression appliquée de 6 bar). La pression est transmise avec un vérin. La partie mobile est poussée en déformant un soufflet souple en inox. Ce soufflet, soudé sur la partie immobile, fournit l'étanchéité nécessaire pour le mouvement.





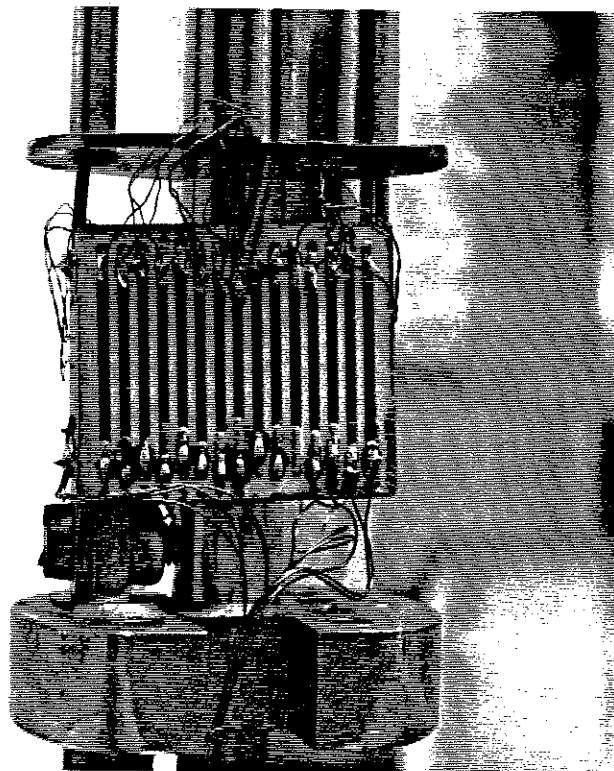


Photo des masses thermiques en thermal clad qui servent pour la thermalisation des fils de mesure

Porte-échantillon en céramique dorée+saphir gravé.

Nous avons utilisé comme porte-échantillon une plaquette de saphir de diamètre 9.5mm et ép.0.5mm, gravée double face (voir p. IV-21). Cette plaquette est posée sur une pièce en céramique dorée et gravée qui sert de relais électrique et thermique.

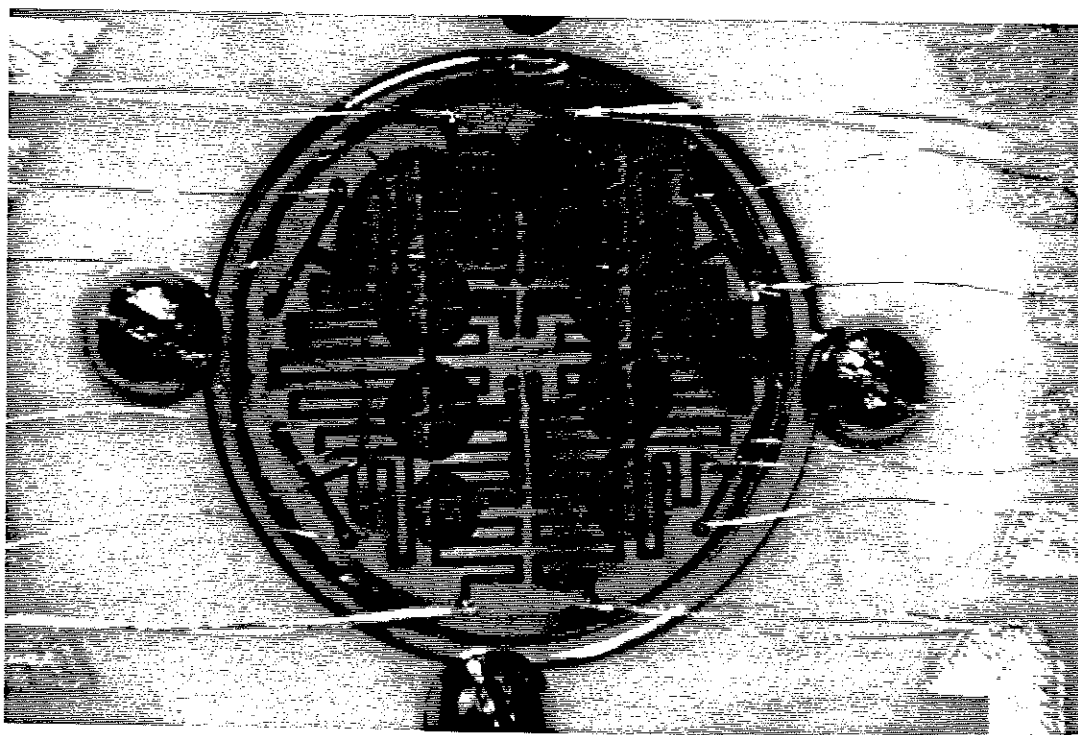
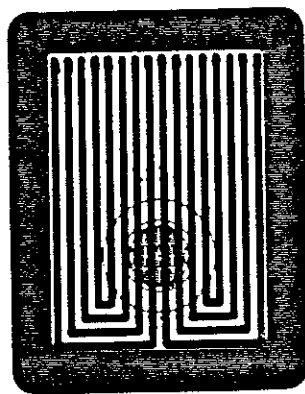


Photo de la pièce en céramique.



Motif des connexions électriques de la pièce en céramique.

Cette céramique est montée sur un support en cuivre vissé sur la source froide de la canne. Les fils de descente sont soudés sur des connecteurs classiques. La céramique est usinée aux ultrasons pour créer un trou avec un épaulement de 0.5mm, sur le quel vient se loger le saphir. Ce dernier est tenu mécaniquement par des petites vis en inox ( $\phi$  0.5). Les connexions entre le saphir et la céramique sont effectuées par microsoudure de fils en or ( $\phi$  17 $\mu$ m) des deux faces de la céramique. Les mêmes fils assurent la connexion thermique. La température du saphir est régulée tandis

que la température de la céramique est constante et égale à celle de la source froide.

La masse de la plaquette en saphir est de 0.2g et sa capacité calorifique à 300K est de 0.15J/K ( $V=1 \times 1 \times 0.05 \text{cm}^3$  et  $c_{p,300K}=0.77 \text{J/gK}$ ). Une puissance de 0.7W est nécessaire pour monter sa température de 60K à 300K. L'intégrale thermique (théorique) des 23 fils d'or qui connectent le saphir à la céramique ( $\phi=17 \mu\text{m}$ ,  $L=7 \text{mm}$ ) est de 0.06W. Ce chiffre étant plus petit que la puissance mesurée, on déduit que le serrage par les vis en inox contribue une partie importante du couplage thermique.

La constante de temps de la réponse thermique du saphir est très rapide, à cause de sa faible masse. Nous avons mesuré  $\tau=40''$  à 100K.

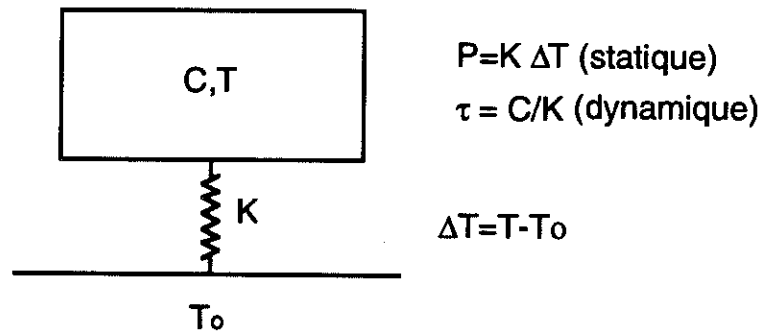


Schéma thermique du saphir régulé en température.

#### Porte-échantillon tournant en cuivre.

Le principal avantage du porte-échantillon en saphir est sa réponse thermique, qui est très rapide car les éléments chauffants et les thermomètres sont directement évaporés. Ses inconvénients sont les suivants:

- Chaque cristal nécessite un différent porte-échantillon. Ainsi les thermomètres ne sont jamais les mêmes et chaque fois il faut les étalonner.
- La reproductibilité d'un thermomètre en couche mince d'or n'est pas assurée à 10mK près entre deux expériences sur le même échantillon.
- La fuite thermique est répartie tout autour du saphir; cependant la puissance thermique n'est pas injectée au centre. Ainsi le flux de chaleur n'est pas homogène, résultant à des gradients de température sur la plaquette qui peuvent changer d'une manipulation à une autre.

Pour ces raisons nous avons réalisé un autre porte-échantillon en cuivre, sur lequel nous avons attaché de manière permanente deux thermomètres en platine et un élément chauffant. Le saphir avec le cristal est fixée sur le porte-échantillon par des vis. Un changement d'échantillon nécessite simplement un changement du saphir et la partie contrôle de température reste interchangeable.

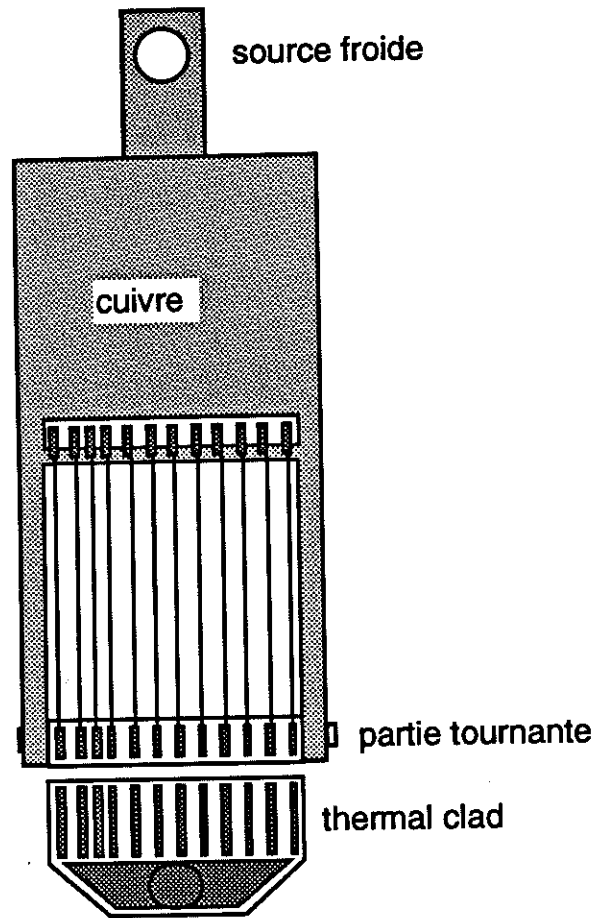
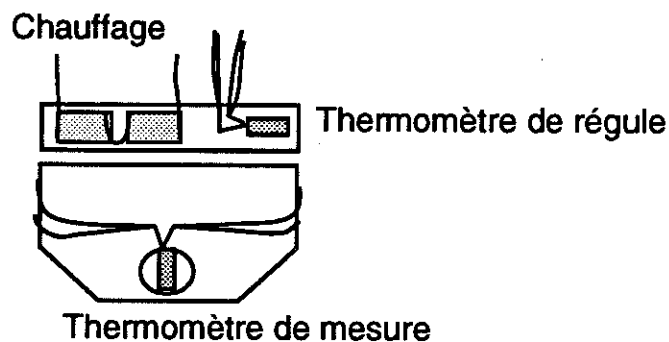
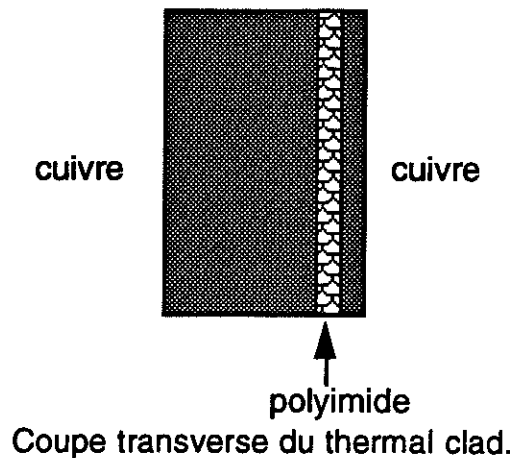


Schéma du porte-échantillon en cuivre (face avant)

Le porte-échantillon est composé de 3 parties: le cadre en cuivre qui vient se serrer sur la source froide de la canne; la partie tournante avec des connecteurs soudés; la partie qui porte le saphir et vient s'emboîter sur les connecteurs de la partie tournante. Les deux dernières parties sont en thermal clad. Le thermal clad est une feuille de cuivre d'épaisseur 2mm avec une couche épaisse de cuivre (50 $\mu$ m) isolée de la masse par 100 $\mu$ m de

polyimide. On peut aisément souder sur la couche de cuivre, en assurant à la fois une isolation électrique et un excellent contact thermique.



Face arrière du porte-échantillon (partie contrôle de la température).

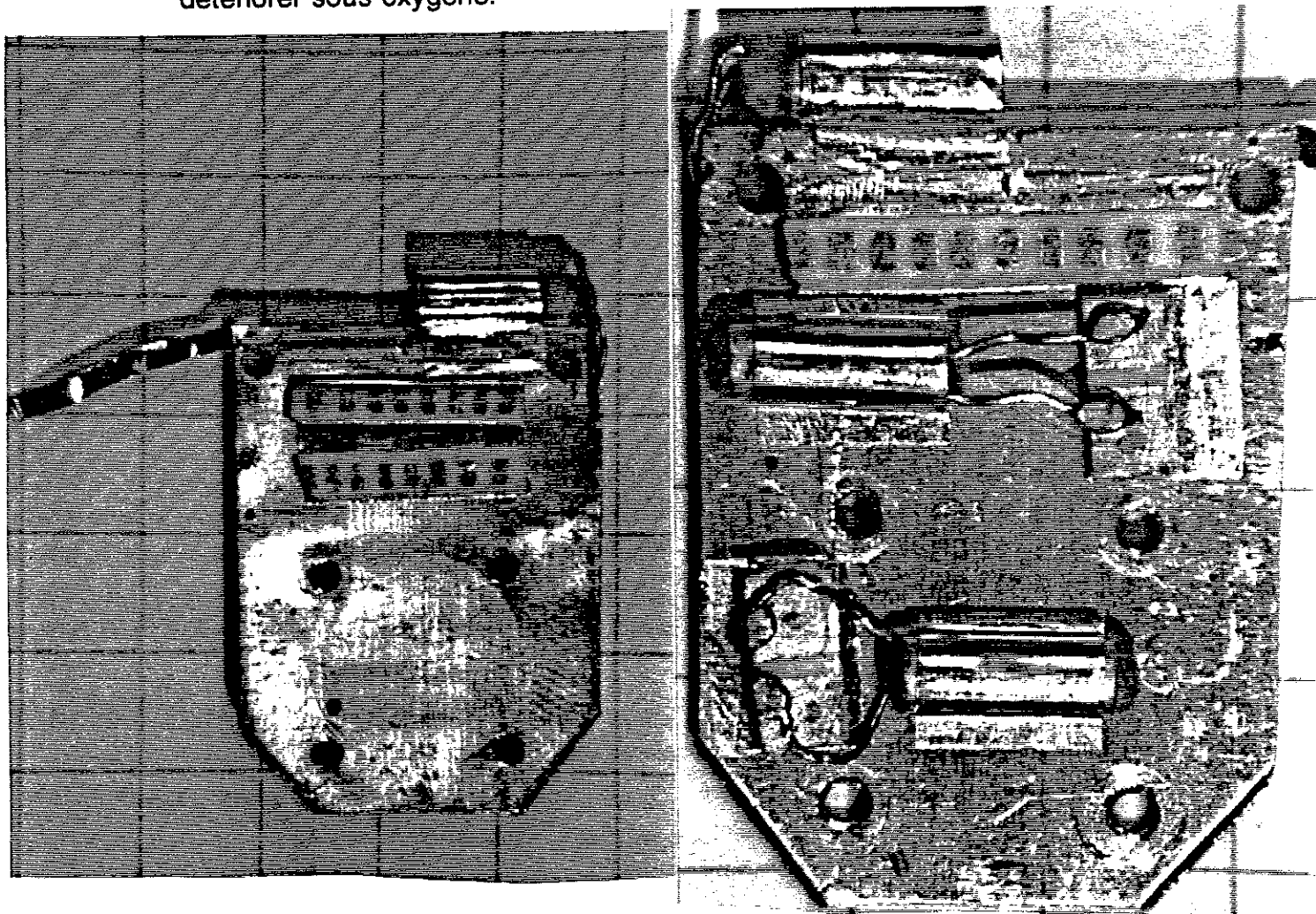
La puissance thermique est fournie sur la partie tournante. Le thermomètre de régulation PID est disposé également sur cette partie. La partie qui porte l'échantillon est couplée thermiquement sur la partie tournante par les connecteurs. Une feuille de cuivre supplémentaire, soudée sur les deux côtés au métal de Wood, améliore d'avantage le couplage thermique. Le deuxième thermomètre est disposé juste derrière l'échantillon et nous permet de mesurer sa température sans interférer avec le circuit de régulation PID. Les thermomètres en platine sont logés dans des petits tubes en cuivre soudés sur le porte-échantillon.

Ce porte-échantillon nous a permis de travailler avec une résolution de température de 1mK et une très bonne reproductibilité. Sa réponse thermique est assez rapide, de l'ordre de 60" à 100K. La masse totale du cuivre régulé

est 20g. Le même porte-échantillon peut basculer dans le champ pour mesurer la résistivité selon différentes directions du champ magnétique appliqué.

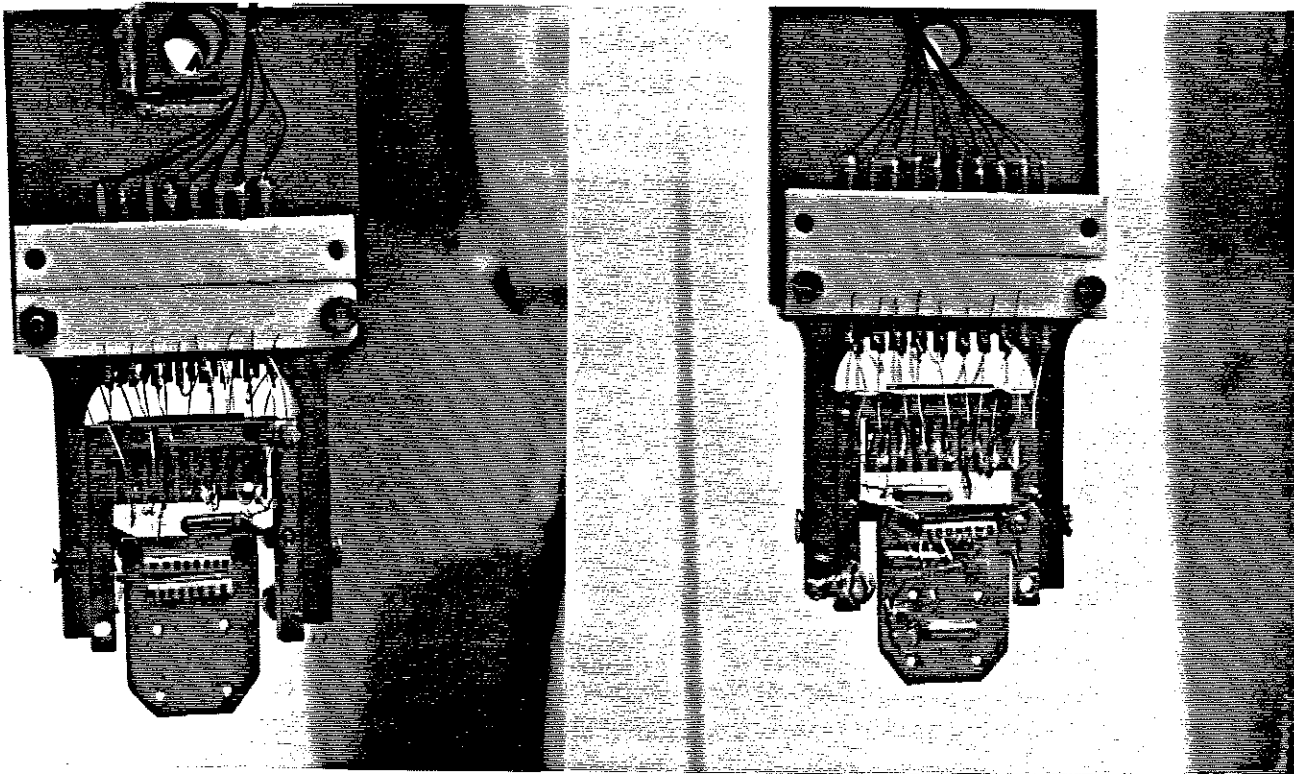
Porte-échantillon en or.

Les recuits du cristal "in situ" ont nécessité la réalisation d'un nouveau porte-échantillon qui puisse supporter des hautes températures (600°C) sous atmosphère d'oxygène. Le matériau choisi est l'or. Une isolation thermique entre ce porte-échantillon (qui sert aussi de four) et le reste de la canne est nécessaire pour éviter l'échauffement des parties en cuivre qui risquent de se détériorer sous oxygène.



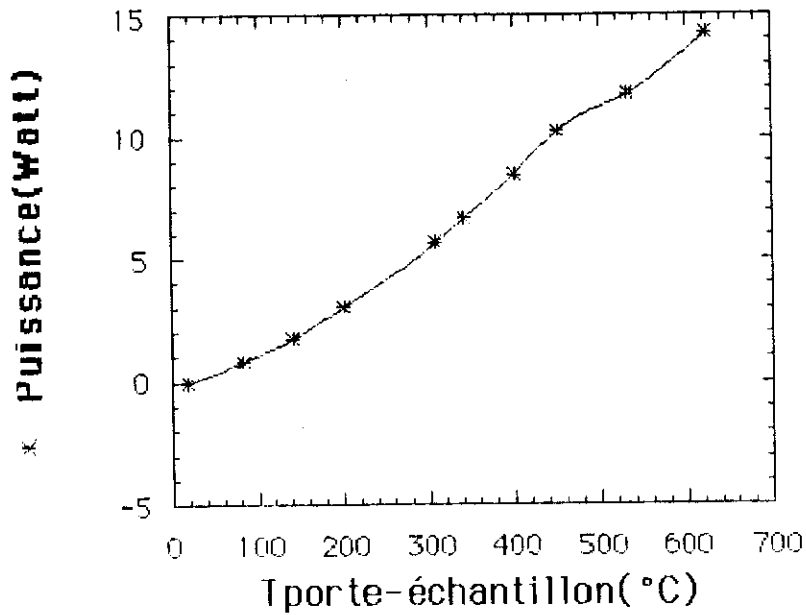
(a) face avant du porte-échantillon en or. On voit la trace circulaire du saphir qui porte le cristal et les barrettes de céramique dorée soudées sur la pièce massive. (b) face arrière. On voit les trois thermomètres en platine enveloppés par une feuille d'or, soudés sur la pièce massive.

La difficulté de réalisation de ce porte-échantillon est l'assemblage de tous les éléments sans utiliser d' autre matériau que l'or. A ce but nous avons fait des soudures uniquement par diffusion or-or, avec application d'une pression à haute température (900°C). Les relais électriques sont en céramique dorée et gravée, soudée par diffusion or-or sur sa phase arrière. Deux petites boules en or sont soudées sur les extrémités des fils de platine et en suite plaquées sur les relais en céramique.



Vue d'ensemble du porte-échantillon en or monté sur le cadre en cuivre: (a) face avant (b) face arrière

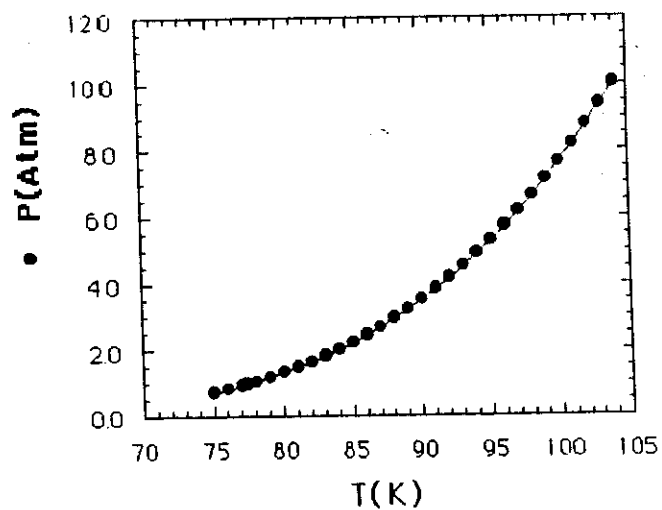
L'isolation thermique du porte-échantillon est fournie par deux vis inox de diamètre 0.5mm et longueur 10mm. La masse totale d'or réglée en température est de 3g. La réponse thermique est de l'ordre de 2min à 300K, qui est acceptable. Ce porte-échantillon peut également basculer dans le champ. La puissance nécessaire pour monter à 600°C est environ 15W. Nous nous sommes servis des résistances en platine comme éléments chauffants. Le courant maximum qu'on puisse passer dans la résistance de platine sans risque de détérioration est de l'ordre de 140mA.



Puissance fournie en fonction de la température du porte-échantillon.

Canne de régulation de température par la tension de vapeurs d'un liquide.

Pour les mesures sous fort champ magnétique nous avons besoin d'une sonde de température dont les caractéristiques ne varient pas avec le champ. Ceci est impératif lorsque on veut effectuer des mesures à champ variable et température fixe. A ce but nous avons réalisé une canne de mesure avec condensation d'un liquide à l'intérieur de la canne. L'échantillon trempe dans le liquide, dont la température est régulée en contrôlant sa tension de vapeurs.



Tension de vapeurs saturées de l'azote liquide en fonction de la température.



A partir du principe de fonctionnement les difficultés techniques sont les suivantes:

- Faible diffusivité thermique du liquide par rapport au cuivre-
- inhomogénéité éventuelle de la température du liquide.
- Stratification du liquide après application d'une surpression (la partie près de la surface s'échauffe tandis que la masse du liquide reste froide).
- Points éventuels de condensation plus haut que la surface du liquide.

La solution est d'entourer le liquide par une masse en cuivre. La puissance thermique est fournie sur la masse en cuivre. Ceci résulte à une homogénéité de température du liquide bien meilleure que si on utilise un élément chauffant plongé dans le liquide. Cependant, cet élément chauffant peut servir à la création d'une ébullition quand on a des problèmes de stratification.

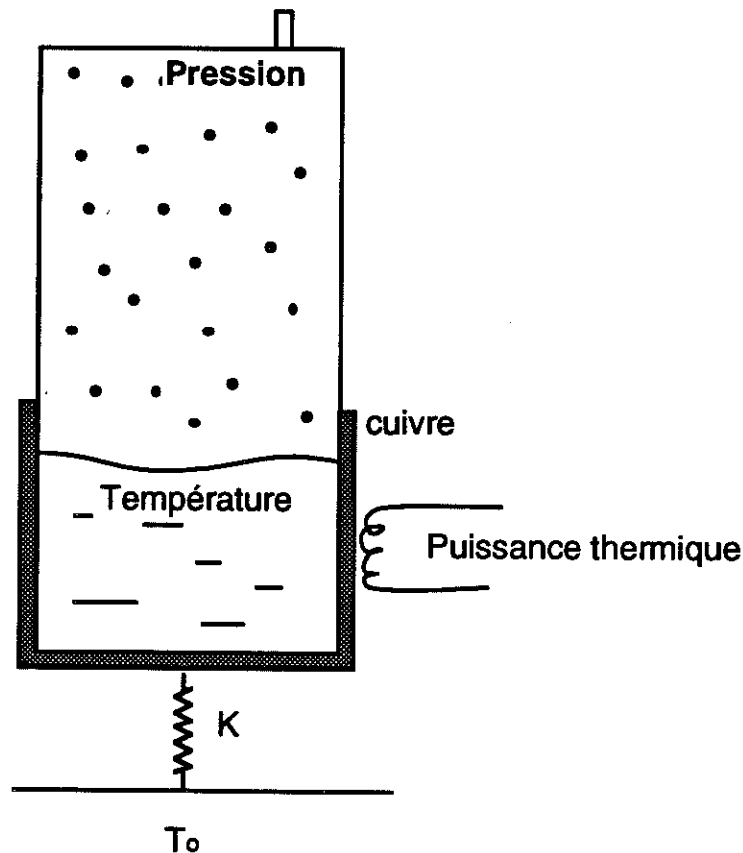


Schéma de principe de la régulation par tension de vapeurs.

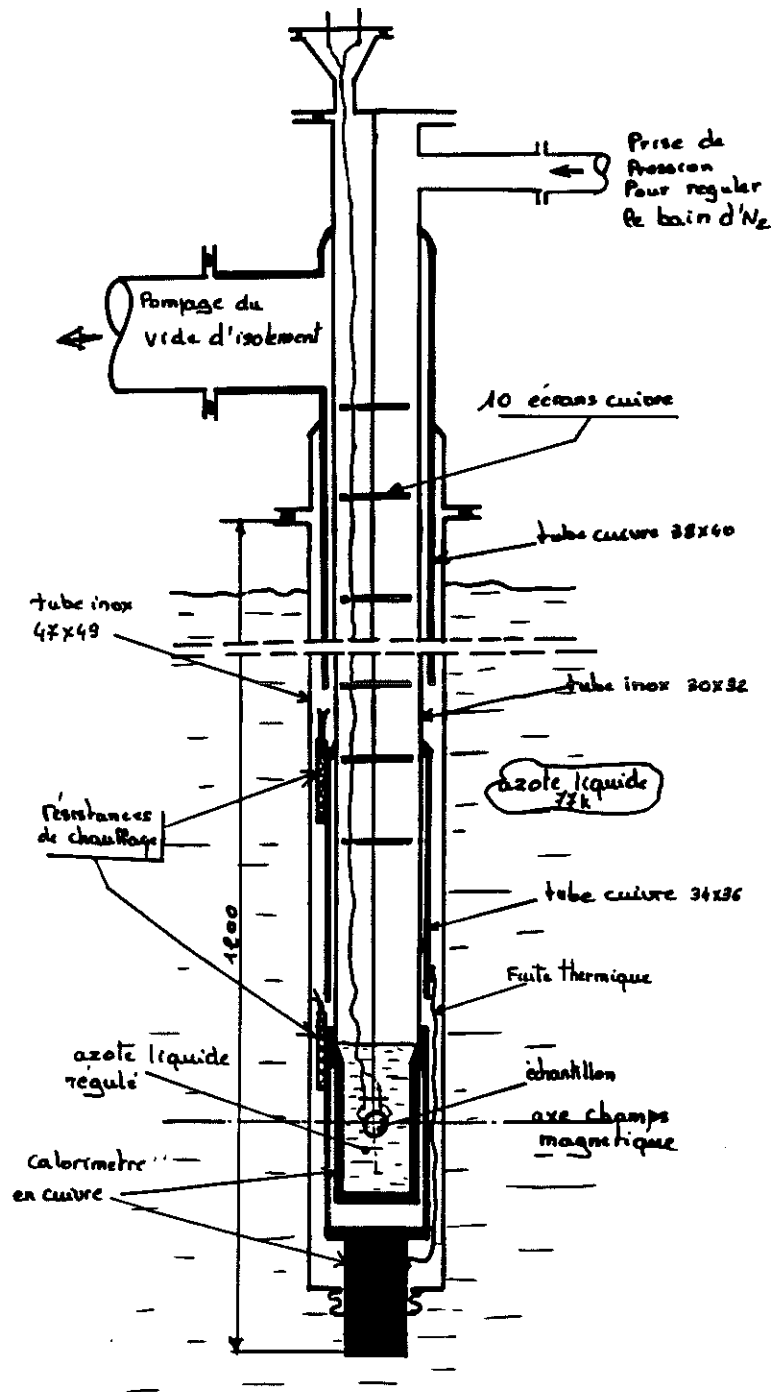


Schéma de la canne à condensation de liquide.

Pour éliminer la condensation à des points autre que la surface du liquide nous avons réalisé des écrans, soudés sur la partie en inox, qui peuvent être contrôllés en température. Les connexions des fils en haut de la canne sont en cuivre-cuivre pour éviter les forces thermoélectriques.

Avec cette canne nous avons obtenu une résolution de température meilleure que 1mK, une résolution en tension DC de 1nV et une très bonne stabilité.

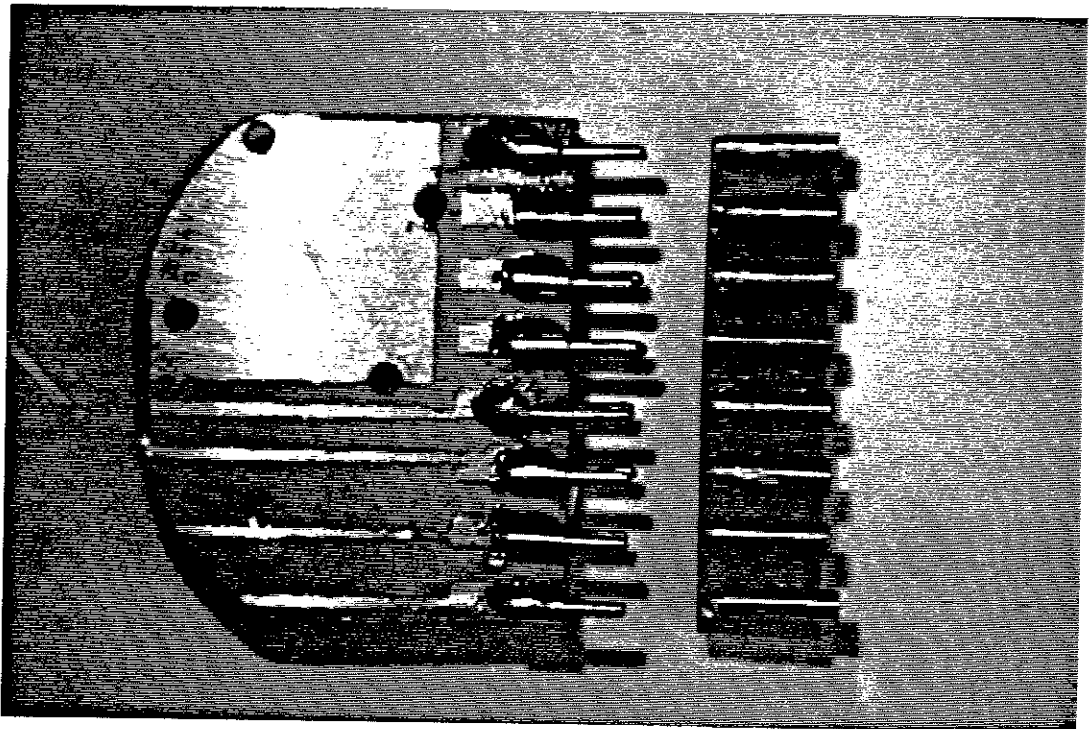


Photo du porte-échantillon pour la cane à liquide (face devant)

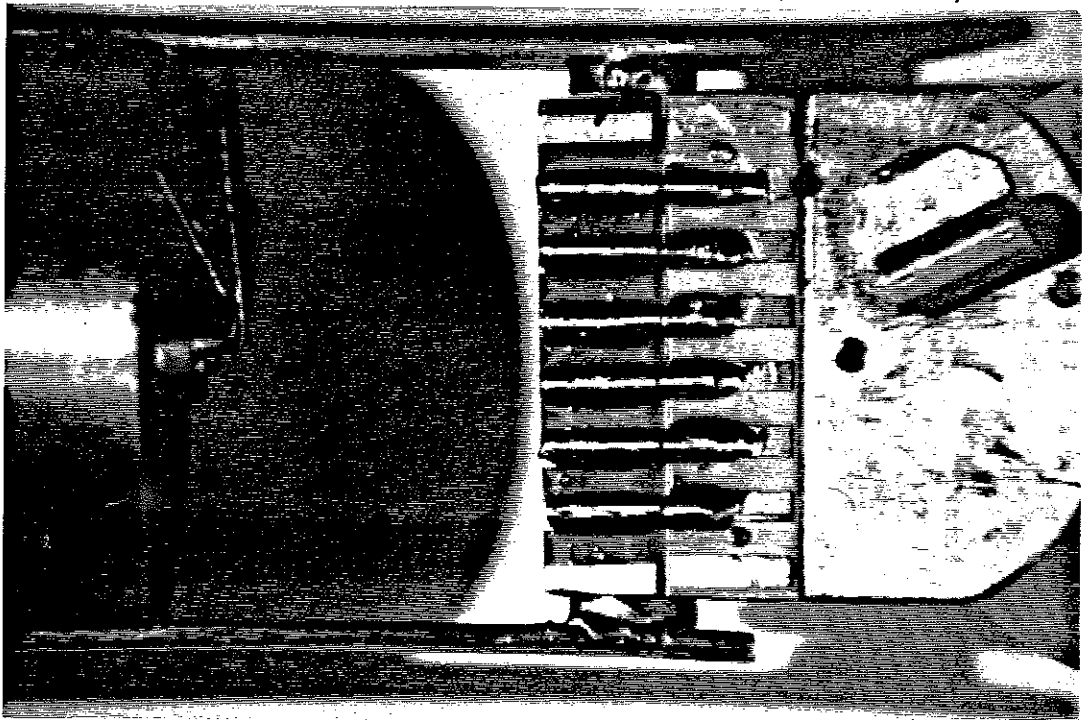


Photo du chopper immergé dans le liquide qui sert à transformer la tension DC de l'échantillon à tension AC.

Canne de mesure rapides de résistivité.

Avec cette canne on ne stabilise pas la température de l'échantillon mais on enregistre sa résistance de manière dynamique pendant le refroidissement. Pour cette raison, le porte-échantillon est couplé à la source froide avec une constante de temps élevée (30min), de manière à obtenir un refroidissement long.

Cette canne est très commode car elle nous permet d'obtenir de manière automatique une courbe  $R(T)$  entre 77-300K dans une heure. L'étanchéité de la canne est effectuée en bas avec un joint indium, d'application rapide à chaque changement d'échantillon.

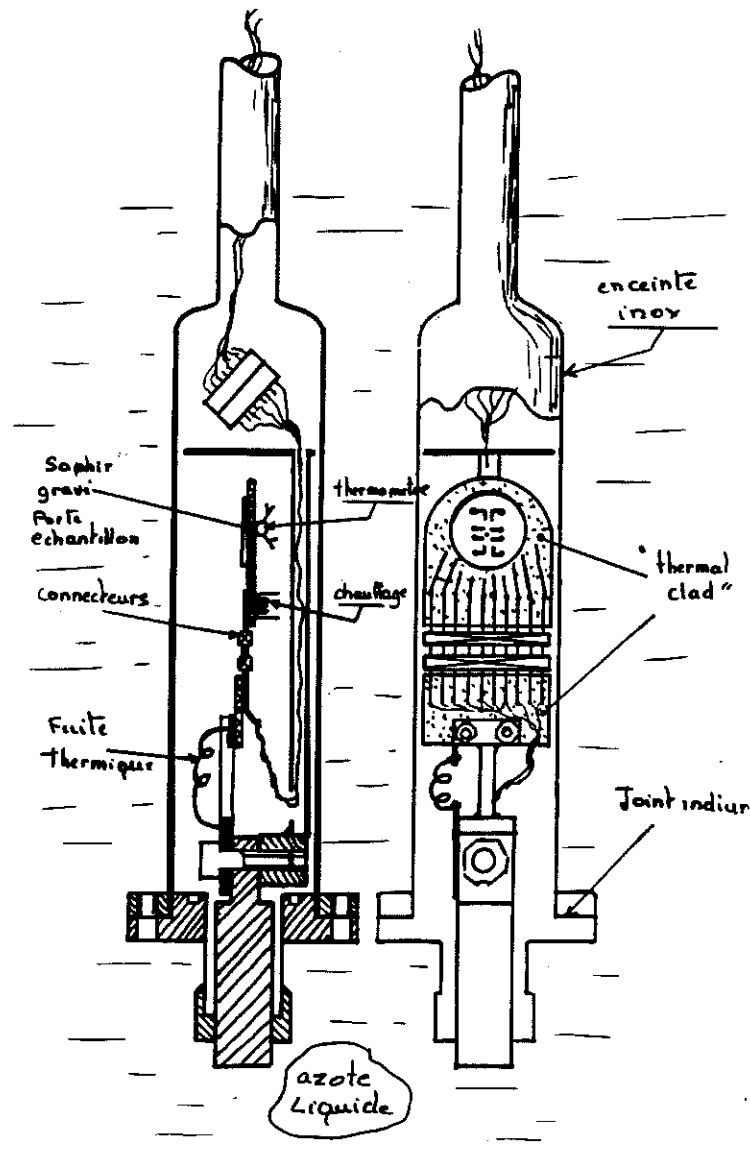


Schéma de la canne de résistivité rapide

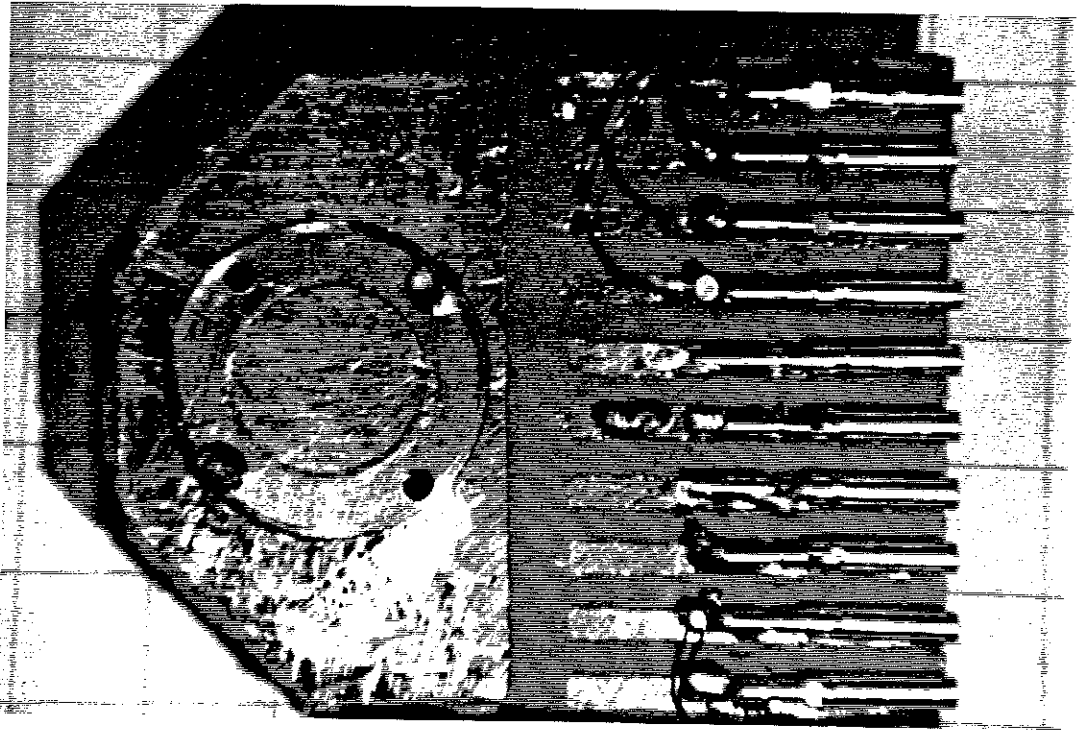
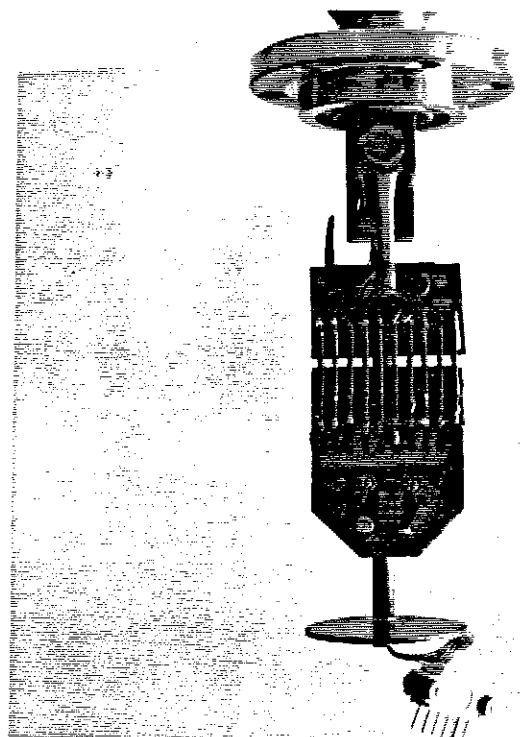
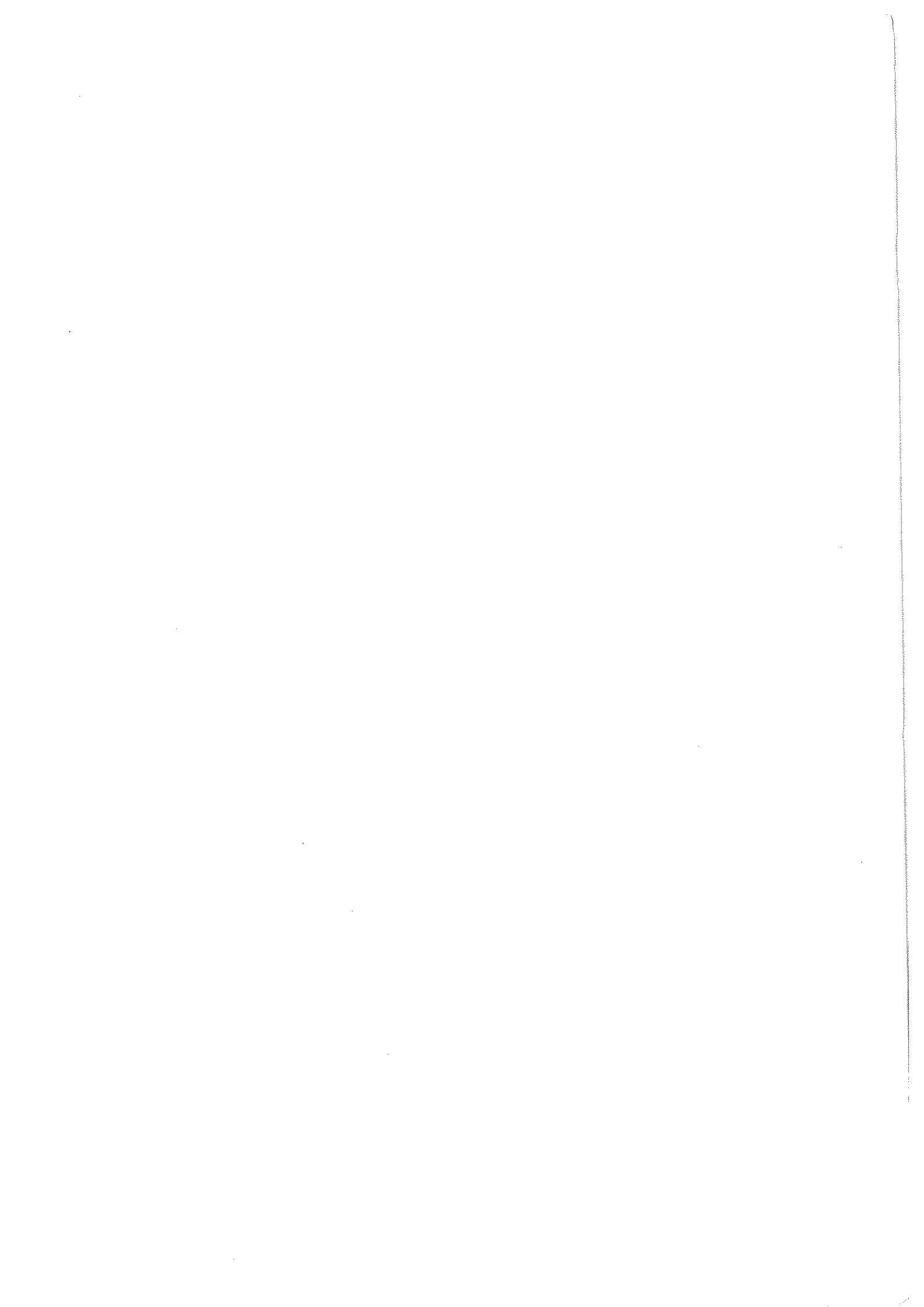


Photo du porte-échantillon canne rapide: (a) face devant (échantillon)



(b) face arrière. On voit le thermomètre en platine disposé juste derrière le cristal.





## RESUME

Ce travail est consacré à l'étude de la résistivité anisotrope de très petits monocristaux d'  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (taille typique  $100 \times 100 \times 20 \mu m^3$ ) dans l'état normal et dans l'état mixte ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ). La petite taille des monocristaux favorise une bonne homogénéité de l'oxygène à l'intérieur de l'échantillon. Nous avons développé une nouvelle technique de lithographie à trois dimensions pour réaliser des contacts ohmiques sur les 6 faces du cristal avec une résolution de  $2 \mu m$ . Cette technique nous permet d'injecter le courant électrique parallèlement à une seule direction cristallographique.

Le composé  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$  a une température critique variable ( $T_c = 60-93K$ ) selon le taux d'oxygène ( $x=0.4$  à  $x=0$ ). La résistivité longitudinale  $\rho_{ab}$  (selon les plans  $CuO_2$ ) est relativement insensible au déficit en oxygène et reste linéaire avec la température pour toute la gamme des compositions. Par contre la résistivité transverse  $\rho_c$  (à travers les plans  $CuO_2$ ) est 30-200 fois plus élevée et se montre très sensible au contenu en oxygène. Ainsi les échantillons avec un déficit en oxygène montrent un comportement de  $\rho_c$  semiconducteur. Les échantillons avec  $x=0$  montrent un comportement de  $\rho_c$  métallique. Nous avons montré que ceci peut être lié à un transfert de charge dynamique entre les plans et les chaînes, dû à l'existence d'une barrière d'énergie entre les différents états de valence chimique du Cu(1).

La transition résistive est élargie sous champ magnétique dû au mouvement des vortex sous la force de Lorentz. Cependant, à partir d'une valeur-seuil de la résistivité ( $\rho_{ij}/10$ ), nous avons observé une chute de la résistance extrêmement brutale dans un intervalle de température très étroit (20mK à 90K), accompagnée avec des effets non-ohmiques prononcés. Cette observation suggère que le mouvement des vortex est bloqué au dessous d'une température caractéristique  $T_m$ .  $T_m$  varie avec le champ, séparant le diagramme de phase (H,T) en deux régions. Nous avons montré qu'en dessous de la ligne  $T_m(H)$  il existe une loi d'échelle universelle pour la résistivité. Ceci est confirmé par des mesures de  $\rho(H)$ . Aussi nous avons trouvé des effets d'hystérésis thermique dans la région de la transition (hystérésis de 7 mK à 90K pour un champ de  $8T//ab$ ). Ces effets disparaissent quand le courant de mesure augmente, car ce dernier détruit l'état métastable. Nos résultats démontrent une transition de phase dans l'état des vortex, probablement associée à une "fusion" du cristal d'Abrikosov. Le réseau d'Abrikosov est surchauffé au dessus de  $T_m$ , probablement dû au piégeage de sa surface par des défauts planaires.

**Mots-clés:** supraconductivité haut  $T_c$ -résistivité anisotrope-lithographie à trois dimensions-mouvement des vortex-fusion du cristal d'Abrikosov-piégeage

