

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 625 614**

②1 N° d'enregistrement national :

**88 17007**

⑤1 Int Cl<sup>4</sup> : H 01 L 39/12; C 04 B 35/00 // H 01 B 12/06;  
H 01 F 5/08.

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22 décembre 1988.

③0 Priorité : US. 22 mai 1987, n° 053 058 et 23 novembre 1987, n° 123 929.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 7 juillet 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :  
Demande résultant de la division du brevet n° 88 06703.

⑦1 Demandeur(s) : MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY. — US.

⑦2 Inventeur(s) : Yet-Ming Chiang.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Pellicules minces d'oxydes supraconducteurs.

⑤7 L'invention a pour objet des pellicules minces d'oxydes supraconducteurs, comprenant notamment La, Sr, Cu, O ou Y, Ba, Cu, O, ayant une épaisseur dans le domaine de 0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure entièrement dense.  
Application à l'élaboration de composants supraconducteurs.

FR 2 625 614 - A1

## PELLICULES MINCES D'OXYDES SUPRACONDUCTEURS

La présente invention se rapporte à des pellicules minces d'oxydes supraconducteurs.

5 Les supraconducteurs sont des matériaux ayant une résistance sensiblement égale à zéro vis-à-vis du flux d'électrons au-dessous d'une certaine température critique. On sait que certains oxydes métalliques présentent une supraconductivité à haute température,  
10 c'est-à-dire à des températures critiques supérieures à 30°K. Parmi ceux-ci, on peut citer  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ , où M est un cation alcalino-terreux (par exemple Ba, Sr, Ca) et dans lequel la température critique peut être supérieure à 35°K, et  $\text{NBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , où N peut être Y, La, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, etc. et dans lequel la  
15 température critique peut être supérieure à 90°K. Il est souhaitable de fournir ces oxydes en une pellicule ou en un revêtement mince qui soit entièrement dense, d'une microstructure contrôlée et d'une composition très homogène pour satisfaire aux exigences rigoureuses de dispositifs électroniques tels que des microbandes, des dispositifs de jonction Josephson, des interféromètres quantiques supraconducteurs (SQUID) et des revêtements supraconducteurs sur un matériau de support tel qu'un  
20 fil, une tôle ou une bobine dans l'élaboration d'un composant supraconducteur.

Selon l'invention, on obtient des pellicules minces d'oxydes supraconducteurs en réalisant une solution de liquide organique contenant les constituants  
30 cationiques de la pellicule d'oxyde. Ce liquide contient un acide organique tel que de l'acide citrique, de l'acide lactique ou de l'acide glycolique capables de former un chélate avec les constituants cationiques métalliques et un alcool tel que de l'éthylène-glycol ou  
35 du glycérol capable de polymériser le chélate acide. Le

résultat est une solution organique contenant les ions métalliques intimement mélangés et chélatés. On forme la solution en une pellicule liquide qui est séchée puis chauffée pour donner lieu à un polymère ou une résine organique solide. Le polymère ou la résine solide est cuit (pyrolysé) dans une atmosphère oxydante pour obtenir l'oxyde supraconducteur. La pellicule peut être indépendante ou supportée par un substrat (par substrat, on entend toute forme de support telle que des rubans, feuilles, fils, tubes, bobines, etc.) et a une épaisseur pouvant être inférieure à 1 micron.

Dans un mode de réalisation préféré, des composés cationiques tels que  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ , sont dissous dans de l'éthylène-glycol et de l'acide citrique. Les métaux eux-mêmes (La, Sr, Cu, Y, Ba, etc) peuvent être directement dissous dans l'éthylène-glycol et l'acide citrique. Le liquide obtenu est revêtu par filage ou centrifugation sur un substrat plat ou revêtu par immersion ou par pulvérisation sur un fil, une bobine, une feuille ou tôle, une maille ou d'autres formes, et on le laisse sécher. Le polymère solide est cuit dans un environnement oxydant laissant la pellicule d'oxydes supraconducteurs. Dans un autre mode de réalisation, on obtient une pellicule indépendante en immergeant une armature de fils ou treillis métalliques dans la solution liquide, puis on la fait lentement sécher pour obtenir une pellicule solide. En variante, on peut étaler une pellicule sur un substrat sur lequel il n'adhère pas, puis le séparer lorsqu'il est sec pour produire une pellicule indépendante.

Les pellicules minces qui sont ainsi synthétisées présentent des microstructures et des propriétés uniques. Des pellicules très minces (épaisseur à partir de quelques centaines d'Angströms jusqu'à une épaisseur supérieure à 1 micron), cependant entièrement denses

peuvent être obtenues en une seule étape de revêtement et de cuisson. Des pellicules ayant des épaisseurs situées dans le domaine de 0,02 à 1,5 microns ou plus avec des microstructures entièrement denses peuvent être  
5 obtenues grâce aux procédés conformes à la présente invention. La microstructure granulaire initiale est, très uniforme et fine et comporte des granulométries individuelles d'un demi-micron ou moins. Grâce à des traitements thermiques subséquents, et en ayant recours  
10 à des substrats cristallins spécifiques, on peut maîtriser la granulométrie et la morphologie de son orientation par rapport au substrat sur une vaste plage jusqu'à et y compris des pellicules sensiblement monocristallines. Les pellicules sont, qui plus est,  
15 supraconductrices avec des propriétés supérieures pour les mêmes compositions lorsqu'on les prépare en masse, grâce au contrôle pouvant être exercé sur la microstructure et sur la composition.

Ce procédé de réalisation des pellicules minces  
20 d'oxydes supraconducteurs selon l'invention présente plusieurs avantages par rapport aux procédés de traitement de pellicules minces électroniques sous vide, classiques telles que le dépôt par métallisation sous vide, le dépôt par faisceau d'électrons et l'épitaxie par  
25 faisceau moléculaire. Le présent procédé est plus simple, beaucoup plus économique et il est possible de réaliser une plus vaste gamme de compositions de pellicule, c'est-à-dire que l'on peut facilement incorporer dans la pellicule de nombreux constituants cationiques  
30 différents. De plus, pour une composition donnée, la concentration de chaque constituant peut être contrôlée avec précision (à une précision supérieure à 1 %). Les pellicules produites par le procédé décrit ici sont extrêmement homogènes et il est possible d'exercer un  
35 meilleur contrôle sur la composition de la pellicule et sur la microstructure que ce n'est le cas avec d'autres

techniques. De même, des supports qui ne sont pas plats, tels que des fils ainsi que des formes plus complexes, peuvent être revêtus d'une manière uniforme.

Ce procédé est également avantageux comparé aux  
5 procédés chimiques de préparation de pellicules minces  
céramiques tels que les techniques de précipitation ou  
les techniques dites sol-gel. Ce procédé est un système  
fermé en ce sens que tous les constituants cationiques  
dans le liquide organique sont incorporés dans la pelli-  
10 cule solide. Ce procédé n'est par conséquent pas aussi  
sensible à la chimie en solution, étant donné qu'il  
n'existe pas d'étapes de précipitation au cours desquel-  
les il faille contrôler la vitesse de dépôt de chaque  
constituant cationique souhaité hors de la solution li-  
15 quide ainsi que la forme physique du précipitant. L'ho-  
mogénéité et le contrôle exact de la composition sont  
par conséquent supérieurs étant donné que la précipi-  
tation préférentielle ou incomplète d'un constituant  
particulier hors de la solution ne peut avoir lieu. En  
20 outre, étant donné que le précurseur de polymère ne  
cristallise pas lors du séchage ou du chauffage, con-  
trairement à certains précurseurs organométalliques, un  
fractionnement de composition et une rupture de la mor-  
phologie de la pellicule ne se produisent pas. On peut  
25 incorporer dans la pellicule mince une très vaste gamme  
de constituants cationiques étant donné qu'ils sont so-  
lubles dans la solution organique acide et dans le poly-  
mère subséquent. La formation d'une pellicule mince est  
également plus simple étant donné que dans le présent  
30 procédé la solution organique mouille et revêt facile-  
ment une variété de matériaux de support, et étant donné  
que la pellicule liquide est directement transformée en  
la pellicule supraconductrice solide lors de la cuisson,  
sans qu'il faille procéder à une première précipitation  
35 d'un précurseur solide à partir d'une solution liquide  
sur le substrat.

La souplesse de la composition du procédé décrit ci-dessus permet également la formation d'une pellicule dans laquelle la phase supraconductrice est finement mélangée avec une phase métallique séparée qui est noble par rapport à l'oxyde supraconducteur. En d'autres termes, ceci signifie que l'on peut empêcher la phase métallique de s'oxyder aux températures et atmosphères auxquelles est formé l'oxyde supraconducteur. Ce mélange peut être formé de manière que la phase supraconductrice soit continue et que la phase métallique soit discrète, ou vice versa, ou telle que les deux phases soient interconnectées. Les avantages inhérents au fait de disposer d'un mélange conjoint d'une phase métallique et du supraconducteur comprennent : 1) des propriétés mécaniques améliorées telles que la résistance et la dureté de la pellicule ; 2) une plus grande facilité pour former des contacts électriques à faible résistance sur la pellicule, étant donné que la phase métallique entre en contact avec la pellicule intérieurement sur une surface totale plus large ; 3) une meilleure adhérence de la pellicule sur un substrat ; et 4) des propriétés CA de la pellicule en raison de la nature filiforme fine du supraconducteur. Ces pellicules et revêtements de supraconducteur-phase métallique peuvent être formés en dissolvant dans le précurseur de polymère un précurseur pour le composant métallique noble tel qu'un oxyde, un carbonate, un hydroxyde, un acétate ou un citrate. Ils peuvent également être formés en ajoutant le métal noble au précurseur de polymère supraconducteur sous forme d'une poudre fine, ou d'une suspension colloïdale ou d'un sol. Ces métaux nobles comprennent l'or, l'argent, le platine, l'irridium et le rhodium mais n'y sont pas limités.

La souplesse des compositions qui peuvent être

ainsi synthétisées permet également de former des couches multiples de différentes compositions. Ces couches multiples peuvent être formées par une nouvelle application d'une solution polymère après chaque cuisson de la couche sous-jacente. La séquence des couches pouvant être formée est complètement générale et elle peut par exemple être constituée par des couches de compositions supraconductrices différentes, ou en faisant alterner des couches d'oxydes non supraconducteurs et des couches d'oxydes supraconducteurs. Une application importante réside dans la formation de barrières ou de couches d'adhérence d'un autre oxyde entre l'oxyde supraconducteur et le substrat. Un exemple concerne le revêtement du substrat en utilisant un précurseur de  $\text{SrTiO}_3$  dans l'éthylène-glycol-acide citrique qui est cuit pour former une pellicule mince dense de  $\text{SrTiO}_3$  sur laquelle on forme la pellicule mince supraconductrice. Cette couche de jonction en  $\text{SrTiO}_3$  inhibe les réactions éventuelles entre l'oxyde supraconducteur et le substrat et favorise une bonne adhérence.

Le précurseur polymère peut également être utilisé pour revêtir un substrat sur lequel on a déposé un métal noble, par exemple conformément aux procédés de métallisation ou d'évaporation sous vide. Le métal noble peut servir de barrière pour empêcher les réactions entre le substrat et la pellicule, ou pour favoriser une meilleure adhérence du film, ou pour faciliter la réalisation de contacts électriques à faible résistance sur la pellicule.

- la figure 1 est une photomicrographie au microscope électronique à balayage d'une couche mince supraconductrice indépendante de  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  ayant une température critique supérieure à  $30^\circ\text{K}$  ;

- la figure 2 est une photomicrographie au microscope électronique à balayage d'une couche mince supraconductrice dense de  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  ayant une

température critique supérieure à  $30^{\circ}\text{K}$  formée sur un substrat d'oxyde d'aluminium polycristallin ;

- la figure 3 est une photomicrographie d'une pellicule plus épaisse du matériau de la figure 2 qui n'est pas entièrement dense mais est également supraconducteur ;

- la figure 4 est une photomicrographie d'une pellicule de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  supraconductrice dense ayant une température critique supérieure à  $90^{\circ}\text{K}$  formée sur un substrat amorphe de  $\text{SiO}_2$  ;

- la figure 5 est une photomicrographie du matériau de la figure 4 formé sur un substrat monocristallin de  $\text{MgO}$  ;

- la figure 6 est une photomicrographie d'une pellicule du matériau de la figure 4 ayant une épaisseur supérieure à 0,5 micron qui est dense et continue, formée sur un substrat de  $\text{SrTiO}_3$  monocristallin ayant une orientation de surface [001] ; et

- la figure 7 est une représentation d'une analyse par diffraction aux rayons X de la pellicule de la figure 6, dans laquelle les lignes de diffraction montrent que la pellicule est d'abord dans la phase souhaitée  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  et ensuite orientée de façon sensiblement épitaxiale de sorte que la direction [001] de la pellicule est parallèle à la direction [001] du substrat.

On va maintenant décrire les modes de réalisation préférés de l'invention au moyen des exemples suivants.

### 30 Solution organique :

On a préparé des solutions mères individuelles d'acide citrique et d'éthylène-glycol ayant un pH de 1 à 3, dans lesquelles  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  et  $\text{BaCO}_3$  ont été chacun dissous séparément. D'autres alcoxydes, hydroxydes, carbonates et oxydes de cations de terres rares ou alcalino-terreux ou de cations de métaux de

transition sont solubles de façon similaire. D'autres formes de Cu tels que carbonate de Cu, hydroxyde de Cu et  $\text{Cu}_2\text{O}$  sont également solubles. Toutefois, les nitrates des métaux ne sont préférés étant donné que lors du chauffage le dégagement de gaz  $\text{NO}_x$  provoque une formation de bulles et une rupture de la pellicule avant d'avoir formé une résine dure. Les métaux eux-mêmes peuvent également être directement dissous. Lorsque les métaux sont dissous directement, l'oxygène pour former les pellicules d'oxydes supraconducteurs provient de la solution ou de l'environnement oxydant pendant la cuisson. Ces solutions mères individuelles sont alors mélangées dans les proportions requises pour obtenir les compositions finales souhaitées. En variante, la totalité des cations ou des composés cationiques nécessaires pour une composition souhaitée peut être simultanément dissoute dans une seule charge d'acide citrique et d'éthylène-glycol.

20                    E X E M P L E I : La-Sr-Cu-O

A) 500 ml d'éthylène-glycol  
400 g de monohydrate d'acide citrique  
20 g de  $\text{La}_2\text{O}_3$

25

B) 500 ml d'éthylène-glycol  
400 g de monohydrate d'acide citrique  
20 g de  $\text{CuO}$

30

C)  $\text{SrCO}_3$

On titre les solutions mères (A) et (B) pour déterminer la concentration exacte de La et de Cu par unité de volume ou par unité de poids de la solution puis des quantités pesées des solutions sont mélangées dans les proportions souhaitées, et l'on ajoute du  $\text{SrCO}_3$  dans

35

la quantité appropriée pour obtenir une composition finale (après cuisson) de  $\text{La}_{1,825}\text{Sr}_{0,175}\text{CuO}_{4-y}$ . Dans un exemple, on titre la solution (A) après chauffage et mélange pour avoir une concentration de La de  $1,64 \times 10^{-4}$  mole de La/ml, et (B) présente  $1,75 \times 10^{-4}$  mole de Cu/ml, et un mélange de 145 ml de (A), 75 ml de (B) et 0,3372 g de  $\text{SrCO}_3$  donne une solution pouvant former environ 5 g de  $\text{La}_{1,825}\text{Sr}_{0,175}\text{CuO}_{4-y}$ . On chauffe le mélange jusqu'à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$  sous agitation afin de dissoudre le  $\text{SrCO}_3$  et l'on mélange de façon homogène.

#### EXEMPLE II : Y-Ba-Cu-O

Dans la solution (A) ci-dessus, on remplace le  $\text{La}_2\text{O}_3$  par  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Après titrage, on la mélange avec la solution (B) dans la quantité mesurée appropriée, et l'on ajoute le poids approprié de  $\text{BaCO}_3$  afin d'obtenir un mélange liquide homogène comme ci-dessus lequel, lorsqu'il est pyrolysé, fournit une composition de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Dans un exemple, on titre la solution (A) pour avoir  $1,80 \times 10^{-4}$  mole de Y/g, (B) pour avoir  $1,20 \times 10^{-4}$  mole de Cu/g, de sorte qu'un mélange de 49,45 g de solution (A), 187,57 g de (B), et 2,960 g de  $\text{BaCO}_3$  fournisse une solution à partir de laquelle on puisse réaliser environ 5 g de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

#### EXEMPLE III : Y-Ba-Cu-O

On procède à la fusion de 200 g de monohydrate d'acide citrique sous agitation à une température de  $100-150^\circ\text{C}$ . Dans cette solution acide, on dissout 8,468 g de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et 29,720 g de  $\text{BaCO}_3$  sous agitation continue. On peut ajouter de l'eau en petites quantités pour compenser l'eau qui se serait évaporée. Ensuite, on ajoute 25,788 g de  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  sous agitation, en maintenant la température à une valeur non supérieure à  $80^\circ\text{C}$ . On obtient une solution bleue foncée transparente qui peut

alors être soit utilisée telle qu'elle, soit mélangée avec de l'éthylène-glycol. Des proportions d'une à deux moles d'éthylène-glycol par mole d'acide citrique se révèlent appropriées. La solution sans addition d'éthylène-glycol présente une concentration de 2,31 moles par litre de cations totaux (correspondant à 0,385 mole de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  par litre, 4,04 % en volume de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  par litre, et 16,48 % en poids de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ). Des additions d'éthylène-glycol diluent la solution de façon proportionnée. Pour un mélange contenant 2 moles d'éthylène-glycol par mole d'acide citrique, le revêtement par filage ou centrifugation à des épaisseurs de pellicules polymères d'environ  $2,54 \cdot 10^{-5} \text{ m}$  (0,001") donne lieu après cuisson à une pellicule supraconductrice continue dense d'une épaisseur d'environ 0,7 micron comme celle présentée à la figure 6.

Formation d'une pellicule polymère :

La solution organique de citrate, lors du chauffage jusqu'à environ 100-200°C, évapore le solvant et devient plus visqueuse pour finalement donner une résine ou polymère solide. Cette pellicule polymère de citrate, qu'elle ait été déposée sur un substrat ou qu'elle soit indépendante, perd du carbone lors de la cuisson dans une atmosphère oxydante (pyrolyse) et devient un oxyde supraconducteur. Une cuisson type est 1/2 heure à 800°C pour  $\text{La}_{1,825}\text{Sr}_{0,175}\text{CuO}_{4-y}$  et à 900°C pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , après quoi la pellicule est soit refroidie lentement à une vitesse de 100°C/heure ou moins, jusqu'à la température ambiante, dans une atmosphère d'air ou d'oxygène soit refroidie rapidement, puis réchauffée à une température de 200-500°C à l'air ou à l'oxygène pour oxyder la pellicule entièrement. Etant donné que des matières organiques et des solvants se dégagent lors de la cuisson, il est évident que la vitesse de chauffage doit être suffisamment lente pour que le dégagement gazeux ne soit pas suffisamment violent pour rompre la pellicule.

En pratique, une vitesse de chauffage inférieure à 40°C/heure jusqu'à une vitesse de chauffage supérieure à 500°C s'avère appropriée, après quoi on peut augmenter la vitesse de chauffage.

5

#### EXEMPLE I

On peut réaliser la pellicule sous forme indépendante en utilisant une ossature de support pour obtenir une pellicule liquide en trempant par exemple une  
10 armature de fils ou treillis métalliques puis en faisant lentement sécher la pellicule de façon à obtenir une pellicule polymère solide. Lorsque la cuisson est achevée, on obtient la pellicule mince supraconductrice.

15

#### EXEMPLE II

En variante, on peut étaler une pellicule sur un substrat sur lequel elle n'adhère pas et la séparer lorsqu'elle est sèche.

20

#### EXEMPLE III

Une pellicule portée par un substrat (adhésive) est réalisée en revêtant un substrat qui peut être plat ou de configuration plus complexe avec le liquide citraté, en séchant et en cuisant. L'immersion d'un substrat  
25 dans le liquide ne donne généralement pas une pellicule polymère aussi uniforme et mince que le revêtement par filage ou le revêtement par pulvérisation, mais peut néanmoins être pratiquée. Le revêtement par filage au cours duquel le substrat est filé à vitesse élevée tandis  
30 que l'on applique le liquide fournit des revêtements très uniformes et constitue actuellement le procédé préféré de revêtement des substrats plats. Le liquide peut également être pulvérisé sur le substrat pour un revêtement uniforme. Le séchage des pellicules revêtues par  
35 filage peut être accompli en filant pendant des durées prolongées à l'air ou en chauffant le substrat et la

pellicule tout en filant ou en chauffant le substrat et la pellicule après filage. Des pellicules plus minces peuvent être préparées par filage à vitesse plus élevée tout en procédant au revêtement, ou en diluant le liquide de citraté à l'aide d'un solvant approprié tel que de l'eau ou de l'éthylène-glycol.

Le substrat peut également être constitué par un fil ou une fibre auquel cas, on forme un revêtement supraconducteur dense et continu sur le fil pour fournir un fil ou un autre composant supraconducteur. On peut également mettre en oeuvre en tant que substrat un ruban, une bobine, un tube ou une autre configuration complexe. Le revêtement par filage n'est pas applicable à ces formes de substrat, en revanche les revêtements par immersion et par pulvérisation conviennent.

#### E X E M P L E   I V

Un fil ou une fibre revêtus peuvent être réalisés en faisant passer un fil continu à travers la solution polymère ou en revêtant le fil par pulvérisation, suivie du séchage et de la cuisson. Les fils métalliques ainsi que les fibres non métalliques telles que les fibres de verre ou des fibres de carbure de silicium (Nicalon) ou des fibres d'alumine ou des filaments de carbure de silicium déposé en phase gazeuse par procédé chimique (procédé CVD) conviennent au revêtement. De même, on peut utiliser en tant que substrat du carbone revêtu de carbure de silicium.

La formation de la pellicule polymère mince est facilitée par l'utilisation d'un matériau de substrat qui est mouillé ou partiellement mouillé par le liquide de citraté. Les substrats céramiques pouvant être utilisés comprennent  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ . Les pellicules sont moins susceptibles de se fissurer lors du refroidissement aux températures où elles sont supraconductrices lorsque le coefficient de

dilatation thermique du substrat est relativement élevée comme c'est le cas pour  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{ZrO}_2$ . On peut également utiliser des substrats métalliques y compris le cuivre, le fer, l'acier inoxydable, le nickel, le platine, le cobalt, l'or, le tantale et leurs alliages.

On peut utiliser des matériaux de substrat monocristallins pour induire une orientation cristalline préférée dans la pellicule mince et/ou une orientation et une granulométrie préférées lorsque la pellicule est polycristalline. Si on le souhaite, on peut également réaliser une pellicule de porosité variable et de plus grande épaisseur. Ces caractéristiques sont contrôlées en faisant varier la teneur en cations dans la solution organique, l'épaisseur de la pellicule polymère, les conditions de cuisson et d'autres paramètres de traitement. On peut également répéter le procédé pour former des épaisseurs de couches ou pour combler les porosités dans la pellicule.

La figure 1 montre une pellicule mince indépendante de composition  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  qui est très homogène comme cela a été déterminé par l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie au microscope électronique à balayage, a une épaisseur uniforme (environ 0,5 micron) pour la totalité de la pellicule, une granulométrie uniforme d'environ 0,5 micron et dont les mesures sur des échantillons en masse ou en vrac ont montré la supraconductivité. La pellicule a l'épaisseur d'un grain ; c'est-à-dire que les grains pénètrent à travers la pellicule. La figure 2 montre une pellicule mince similaire de  $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-y}$  formée sur un substrat d'oxyde d'aluminium polycristallin dans lequel une pellicule continue mince (environ 0,1 micron) revêt les grains individuels d'oxyde d'aluminium. Cette pellicule est également complètement dense, sauf aux endroits où

des fissures se sont produites entre les grains. La figure 3 montre une pellicule plus épaisse du même matériau qui n'est pas entièrement dense mais relativement poreuse, obtenue à partir d'un revêtement en pellicule polymère plus épais. La figure 4 montre une pellicule de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formée sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  amorphe, qui est complètement continue et très lisse. La figure 5 montre la pellicule mince de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formée sur un substrat monocristallin de  $\text{MgO}$  dans lequel un petit défaut dans une portion plus épaisse de la pellicule fait apparaître une certaine fissuration, tandis que la région de pellicule contiguë est mince, continue et lisse. La figure 6 montre la pellicule de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  formée sur du  $\text{SrTiO}_3$  monocristallin d'une orientation de surface [001]. Cette pellicule a une épaisseur supérieure à 0,5 micron et elle est entièrement dense et continue. La figure 7 montre la représentation d'une analyse par diffraction aux rayons X de la pellicule et du substrat de la figure 6. Les lignes de diffraction sont identifiées comme n'appartenant qu'au substrat de  $\text{SrTiO}_3$  et à la phase de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . L'absence d'autre impureté ou de phases non stoechiométriques montre que la composition de la pellicule est telle que souhaitée. La résistance des lignes (00h) des lignes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  montre que la pellicule est sensiblement épitaxiale par rapport au substrat, de sorte que les directions [001] de la pellicule et du substrat sont alignées parallèlement.

#### E X E M P L E V

On revêt d'abord un substrat, plat ou d'une autre configuration, d'un précurseur de  $\text{SrTiO}_3$  citraté qui est réalisé comme suit. Une solution contenant :

- 1) 225 ml de titane tétra-isopropanol
- 2) 500 ml d'éthylène-glycol
- 3) 400 g de monohydrate d'acide citrique

est agitée et chauffée jusqu'à une température inférieure à 100°C jusqu'à ce que l'isopropanol présent se soit évaporé. Cette solution est dosée pour déterminer la concentration exacte de Ti par unité de volume ou unité de poids de la solution et ensuite on ajoute du  $\text{SrCO}_3$  dans la quantité appropriée pour obtenir un rapport molaire, Sr:Ti de 1:1. Cette solution citratée est utilisée pour revêtir le substrat selon l'une des manières décrites ci-dessus, puis chauffée jusqu'à 600°C à l'air ou à l'oxygène pour fournir une pellicule dense mince de  $\text{SrTiO}_3$ . Ensuite, la solution polymère qui fournit l'oxyde supraconducteur est utilisée pour revêtir la pellicule de  $\text{SrTiO}_3$ . Après cuisson une deuxième fois, une couche d'oxyde supraconducteur se forme au-dessus de la pellicule de  $\text{SrTiO}_3$ . On peut remplacer la pellicule de  $\text{SrTiO}_3$  par une pellicule de  $\text{BaTiO}_3$  en ajoutant du  $\text{BaCO}_3$  à la solution de Ti, à la place du  $\text{SrO}_3$  à la même teneur molaire.

La présente demande vise essentiellement, en tant que produits nouveaux :

- une pellicule d'oxyde supraconducteur présentant une épaisseur dans le domaine de 0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure entièrement dense ;
- une pellicule d'oxyde supraconducteur comprenant La, Sr, Cu, O, ayant une épaisseur dans le domaine de 0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure entièrement dense ; et
- une pellicule d'oxyde supraconducteur comprenant Y, Ba, Cu, O, ayant une épaisseur dans le domaine de 0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure entièrement dense.

REVENDICATIONS

1. Pellicule d'oxyde supraconducteur ayant une  
5 épaisseur dans le domaine de 0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure entièrement dense.
2. Pellicule d'oxyde supraconducteur comprenant  
La, Sr, Cu, O, ayant une épaisseur dans le domaine de  
0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure en-  
10 tièrement dense.
3. Pellicule d'oxyde supraconducteur comprenant  
Y, Ba, Cu, O, ayant une épaisseur dans le domaine de  
0,02 à 1,5 micron et présentant une microstructure  
entièrement dense..

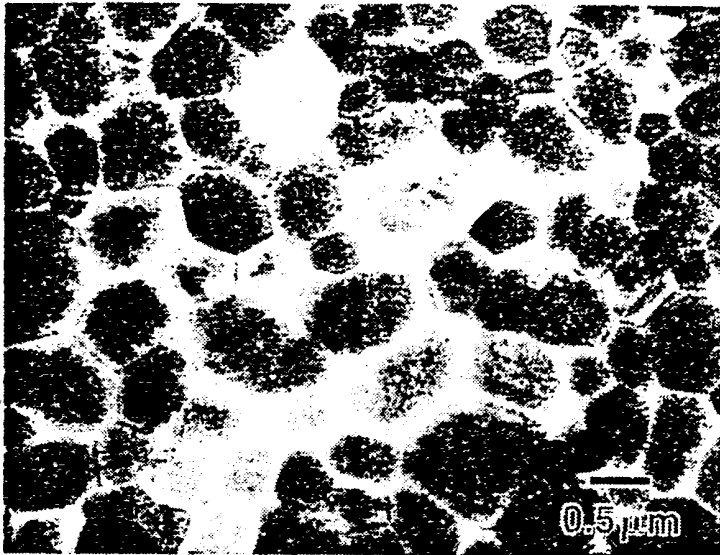


FIG. 1



FIG. 2

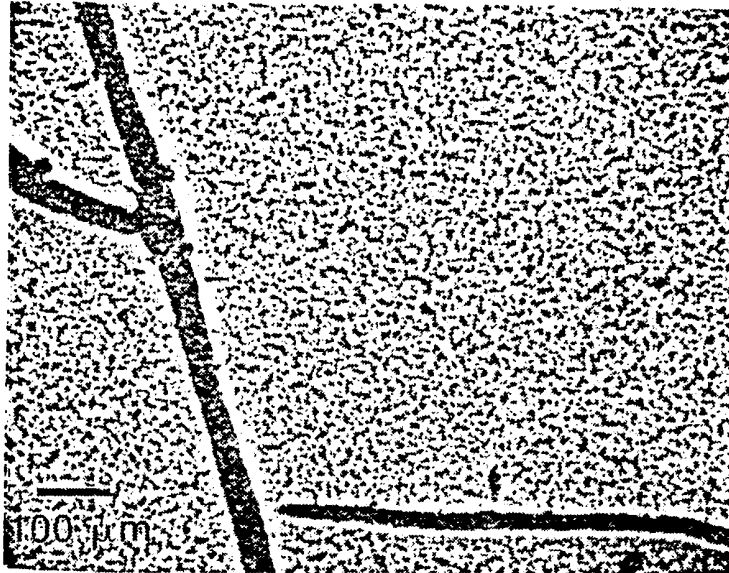


FIG. 3

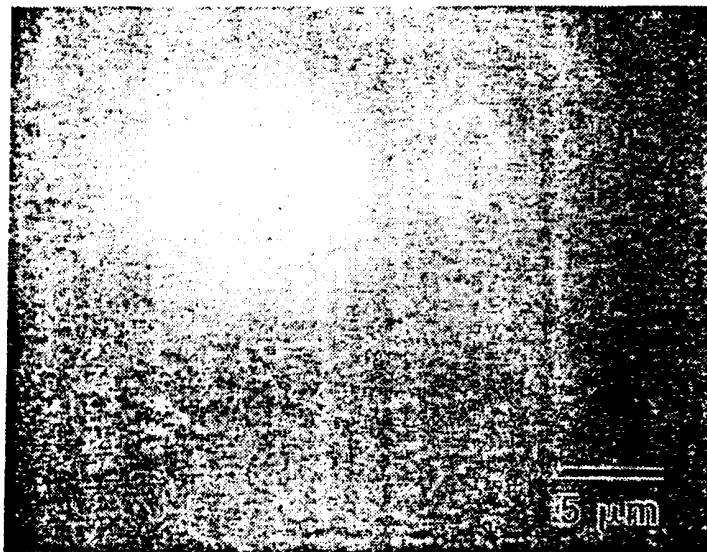


FIG. 4

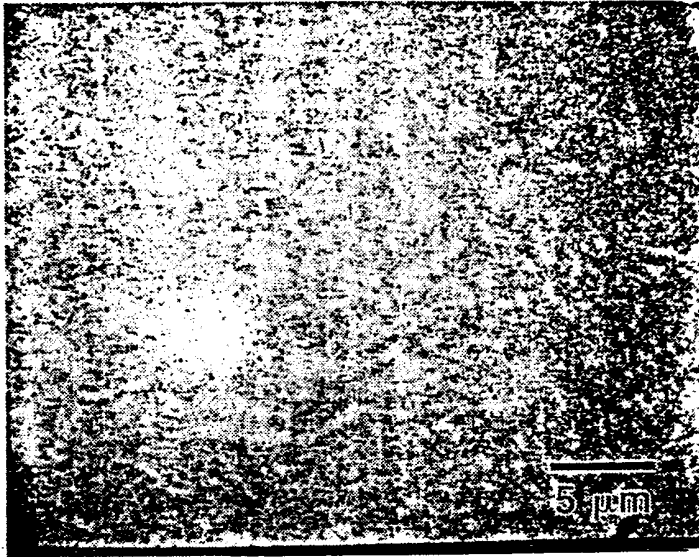


FIG. 5

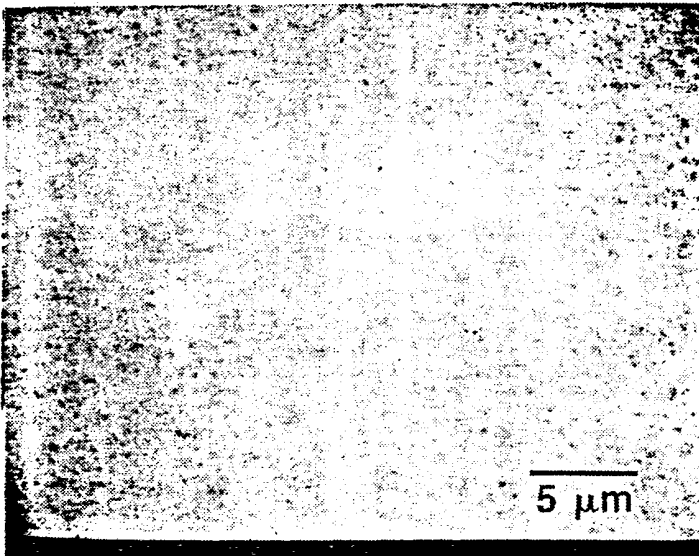


FIG. 6

