THESE

présentée par

Redha SALMI

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR
DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I
SPÉCIALITÉ PHYSIQUE

DISPOSITIF DE MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE DE PETITS ECHANTILLONS. APPLICATION A L'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

DATE DE SOUTENANCE : **le 09 Novembre 1993**

COMPOSITION DU JURY : **G. CHOUTEAU** (Président)
B. SALCE
H. TACHOIRE
J. CHAUSSY
P. GANDIT

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

A mes parents,
à mon frère,
et à Christiana

Remerciements

Cette thèse a été préparée au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CNRS - Grenoble) sous la direction de Jacques CHAUSSY que je remercie de m'avoir guidé et aidé durant ces trois années de travail.

Je remercie Monsieur G. CHOUTEAU d'avoir accepté la présidence du jury de cette thèse, ainsi que MM. B. SALCE et H. TACHOIRE d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie Monsieur P. MONCEAU directeur du CRTBT pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier P. GANDIT pour son aide et pour l'intérêt qu'il a eu pour mon travail.

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans la précieuse contribution et le savoir faire de tout le personnel technique, je remercie particulièrement B. PICOT, J. GENESTE, L. PERLI et P. BROSSE-MARRON.

Je tiens particulièrement à remercier:

P. LEJAY pour m'avoir fabriqué des échantillons de grande qualité.

A. SULPICE pour ses mesures d'aimantation.

P. AMIOT pour ses conseils en matière de gravure chimique.

J. ODIN pour ses conseils en "communication" et pour mon initiation au monde des réseaux informatiques.

B. WAKSMANN pour avoir toujours été disponible pour m'aider à résoudre les problèmes informatiques.

Tout le personnel du secrétariat pour avoir toujours été serviable.

Je remercie vivement tous mes amis thésards et chercheurs et plus particulièrement ceux du premier étage.

Et enfin mes amis Katharina et Jan Jaap.

SOMMAIRE

Chapitre I: INRODUCTION 1

BIBLIOGRAPHIE 5

Chapitre II: TECHNIQUE EXPERIMENTALE 6

II.1 - PRINCIPE DE MESURE 7

II.2 - APPLICATION A LA MESURE DE PETITS ECHANTILLONS 11
- II.2.1 - Porte-échantillon 11
- II.2.2 - Chauffages et thermomètres 16
- II.2.3 - Conductivité du porte-échantillon 18

II.3 - CONDITIONS SUR LA FREQUENCE DE TRAVAIL 19

II.4 - CONCLUSION 22

BIBLIOGRAPHIE 23

Chapitre III: FABRICATION DU PORTE-ECHANTILLON 24

INTRODUCTION 25

III.1 - TECHNIQUES DE FABRICATION 26
- III.1.1 - Techniques de dépôt de couches minces 26
- III.1.2 - Techniques de micro-lithographie optique 29
- III.1.3 - Techniques de gravure ionique 35

III.2 - CHOIX DU THERMOMETRE 38
- III.2.1 - Coefficient de température du thermomètre 39
- III.2.2 - Adhérence mécanique 42

III.3 - CHOIX DE L'ELEMENT DE CHAUFFAGE 43
- III.3.1 - "Inox" 44
- III.3.2 - Tungstène-titane 45
- III.3.3 - Cupronickel 46

III.4 - PROCEDE DE FABRICATION 47
III.4.1 - Préparation de la pièce 47
III.4.2 - Traitement thermique de séchage 49
III.4.3 - Thermomètres et chauffages 50
III.4.4 - Attaque chimique du cuivre 54
III.4.5 - Isotherme 58

III.5 - CONDUCTANCES THERMIQUES 62
III.5.1 - Conductance thermomètre - porte-échantillon 62
III.5.2 - Conductance chauffage - porte-échantillon 64
III.5.3 - Conductance échantillon - porte-échantillon 65
III.5.4 - Conductance porte-échantillon - ligne de base 65

III.6 - ESTIMATION DES DIFFERENTS FACTEURS 69
III.6.1 - Capacité calorifique 69
III.6.2 - Constantes de temps thermique 70
III.6.3 - Pertes par rayonnement thermique 73
III.6.4 - Terme additif 74
III.6.6 - Vibrations 74

III.7 - CONCLUSION 75

BIBLIOGRAPHIE 76

Chapitre IV: DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL 77

IV.1 - CRYOSTAT 78

IV.2 - CALORIMETRE 80
IV.2.1 - Le premier support 80
IV.2.2 - Le second support 84

IV.3 - ELECTRONIQUE 87
IV.3.1 - Principe de mesure 87
IV.3.2 - Chaîne de mesure 91
IV.3.3 - Procédure de mesure 99
IV.3.4 - Performances 104

IV.4 - CONCLUSION 111

Chapitre V: MESURE D'UN MONOCRISTAL D'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 112

V.1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS 113
V.1.1 - Propriétés de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$: 113
V.1.2 - Méthode de croissance des monocristaux 116
V.1.3 - Préparation et positionnement d'un cristal 119
V.1.4 - Caractérisation des échantillons 121

V.2 - MESURE DE LA CHALEUR SPECIFIQUE D'UN MONOCRISTAL D'Y1Ba2Cu3O7-δ 124
V.2.1 - Mesure de la chaleur spécifique d'un monocristal 124
V.2.3 - Extration de la contribution électronique 126
V.2.3 - Résultats dans la littérature 130
V.2.3 - Discussion des résultats 134

V.3 - CONCLUSION 135

BIBLIOGRAPHIE 137

CONCLUSION 138

CHAPITRE I

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'étude des propriétés thermodynamiques, en particulier la chaleur spécifique est un moyen précieux permettant de comprendre le comportement des nouveaux supraconducteurs à haute température critique (SHT_c), de plus la chaleur spécifique est une très bonne sonde de masse.

Les (SHT_c) présentent à la température critique un saut de chaleur spécifique qui est une caractéristique des transitions du second ordre. Le saut de la chaleur spécifique électronique à la transition supraconductrice de ces matériaux représente environ 1% de la chaleur spécifique totale, ce terme nous renseigne sur la nature du couplage électronique.

Pour étudier le saut de chaleur spécifique des SHT_c, il faut disposer d'échantillons de parfaite qualité présentant peu de défauts structurels et ayant une composition homogène en oxygène. A l'heure actuelle seuls des monocristaux de très petites masses (< 100 μg) peuvent présenter de telles qualités.

Plusieurs travaux ont été publiés sur la chaleur spécifique des SHT_c près de la transition, l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ est le supraconducteur qui a été le plus étudié, nous trouvons dans la littérature beaucoup de résultats sur des céramiques d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ mais très peu sur des monocristaux de grande qualité, seul le groupe de l'université d'Urbana a publié des résultats sur des monocristaux de faible masse.

Les résultats obtenus par les différents groupes restent peu concluants, en effet les amplitudes du saut de chaleur spécifique mesurées sont très différentes, de plus aucune mesure n'a pu déterminer la valeur du rapport $\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$ qui d'après la théorie de BCS nous permet de déterminer la nature du couplage électronique, il reste aussi a comprendre le rôle que joue la composition en oxygène des échantillons dans la détermination des propriétés supraconductrices ainsi que le comportement de la chaleur spécifique sous champ magnétique.

Notre objectif était donc de réaliser un dispositif expérimental permettant de mesurer la chaleur spécifique de cristaux supraconducteurs de masses inférieures à 100 µg avec une grande résolution (>0.01%), pour atteindre cet objectif la procédure suivie a été :

1) Réalisation d'un porte-échantillon de faible chaleur spécifique.

2) Mise au point et optimisation d'un dispositif électronique de mesure.

3) Application à la mesure d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Il existe deux méthodes principales pour la mesure de la chaleur spécifique de petits échantillons, la méthode de relaxation [1] et la méthode alternative [2]. La première méthode est moins exigeante sur la qualité des différents couplages thermique, mais présente certains inconvénients :

- Exige des temps de mesure élevés
- Elle est très sensible aux conditions initiales et finales de température.
- Elle ne permet pas de moyenner les signaux obtenus.

C'est la méthode alternative [2] qui à été choisie pour la mesure de la chaleur spécifique de petits cristaux parce qu'elle présente plusieurs avantages :

- Elle est bien adaptée pour la mesure de la chaleur spécifique d'échantillons de masses inférieurs à 100 µg.
- Elle permet de moyenner le signal ce qui améliore le rapport signal sur bruit.
- Elle très sensible aux variations relatives de la chaleur spécifique, elle permet d'atteindre une résolution supérieure à 0.01%.

Dans le second chapitre de ce mémoire, nous décrivons le principe de la mesure alternative de la chaleur spécifique, et comment ce principe peut être adapté à la mesure de petits échantillons.

Le troisième chapitre décrit en détail les techniques utilisées ainsi que le procédé de fabrication du porte-échantillon.

Dans le quatrième chapitre nous décrivons le dispositif expérimental, la procédure de mesure et les performances obtenues.

Le dernier chapitre est consacré à l'application de cette technique pour la mesure de la chaleur spécifique d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Bibliographie du chapitre I

1. R. Bachmann *et al*, *Rev. Sci. Ins.* **43**, 205 (1972).

2. P. F. Sullivan *et al*, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).

CHAPITRE II

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

II.1 - PRINCIPE DE MESURE

Pour mesurer la chaleur spécifique de monocristaux de faibles masses, nous avons choisis la méthode alternative qui est la plus adaptée à nos échantillons. Cette méthode a été décrite par Sullivan et Seidel [2]. Dans ce qui suit, nous allons étudier les différents échanges thermiques mis en jeu lors de la mesure de la capacité calorifique des échantillons.

Prenons le cas simple d'un échantillon de capacité calorifique C_e couplé a un bain thermique de température T_b fixe par une liaison thermique de conductance K_e (Fig. 1).

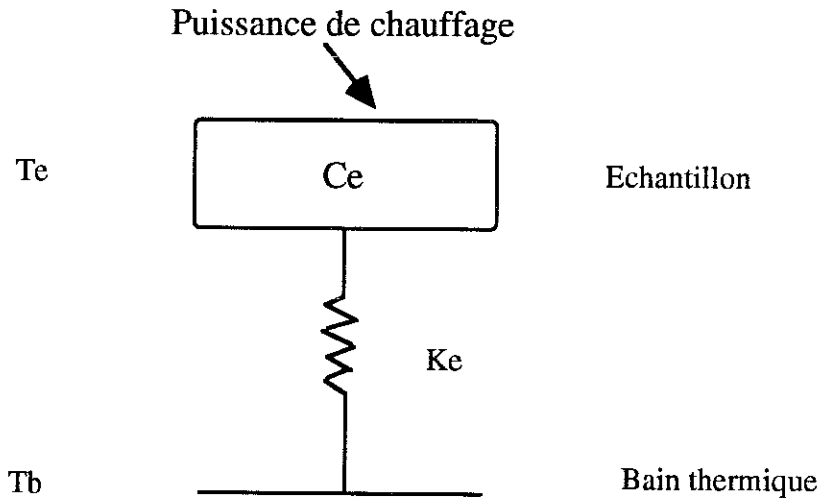


Figure 1

Pour moduler la température de l'échantillon, nous injectons un courant alternatif à une pulsation $\frac{\omega}{2}$ dans une résistance de chauffage placée sur l'échantillon.

L'expression du courant étant de la forme :

$$I(t)=I_m \cos(\frac{\omega}{2} t) \qquad (1)$$

La puissance thermique est alors égale à :

$$P = P_o[1 + \cos(\omega t)] \qquad (2)$$

Avec :

$$P_o = R\, I_o^2 \qquad (3)$$

I_o étant la valeur du courant efficace : $I_o = \frac{I_m}{\sqrt{2}}$

Dans le cas où l'échantillon a une conductivité infinie, le bilan énergétique du système s'écrit :

$$\boxed{C_e \frac{dT_e}{dt} = P_o[1 + \cos(\omega t)] - K_e(Te - Tb)} \qquad (4)$$

Une solution de cette équation différentielle du premier ordre est de la forme :

$$\boxed{Te = Tb + \Delta Te + \delta\, Te \cos(\omega\tau - \phi)} \qquad (5)$$

On distingue dans cette équation deux termes :

- Une composante continue ΔT_e qui représente l'élévation continue de température de l'échantillon par rapport à la ligne de base thermalisée à T_b.

- Et une composante alternative $\delta T_e \cos(\omega\tau - \phi)$, où δT_e est l'amplitude de la modulation de température de l'échantillon.

Remplaçons T_e par son expression dans l'équation (4), on obtient :

$$\begin{cases} P_o = K_e\, \Delta T_e \\ - C_e\, \omega\, \delta\, T_e \sin(\omega\tau - \phi) = P_o \cos(\omega t) - K_e\, \delta\, T_e \cos(\omega\tau - \phi) \end{cases} \qquad (6)$$

En identifiant les coefficients de cos(ωt) et de sin(ωt) entre eux, nous trouvons :

$$\begin{cases} C_e\,\omega\,\delta\;T_e\cos\phi = K_e\,\delta\,T_e\sin\phi \\ P_o = K_e\,\delta\,T_e\cos\phi + C_e\,\omega\,\delta\;T_e\sin\phi \end{cases} \qquad (7,8)$$

Nous en déduisons :

$$\operatorname{tg}\phi = \omega\tau_e \qquad (9)$$

τ_e étant la constante de temps thermique du système :

$$\tau_e = \frac{C_e}{K_e} \qquad (10)$$

Ainsi que :

$$\boxed{\Delta T_e = \frac{P_o}{K_e}} \qquad (11)$$

A partir de l'équation (10) on trouve l'amplitude de la modulation de température :

$$\boxed{\delta T_e = \frac{P_o}{C_e\omega\sqrt{1+\frac{1}{(\omega\tau_e)^2}}}} \qquad (12)$$

La température de l'échantillon s'écrit donc :

$$\boxed{T_e = T_b + \frac{P_o}{K_e} + \frac{P_o\cos(\omega\tau - \phi)}{C_e\omega\sqrt{1+\frac{1}{(\omega\tau_e)^2}}}} \qquad (13)$$

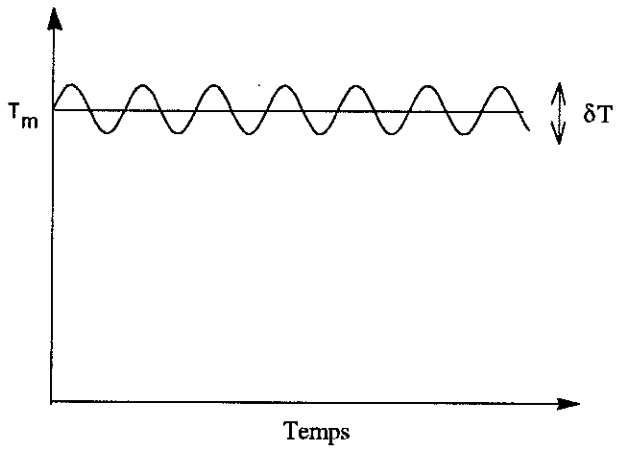
• $T_b + \frac{P_o}{K_e}$ représente la température moyenne T_m

Si le produit $(\omega\tau_e)^2$ est très grand devant 1, alors l'amplitude de l'oscillation de température peut s'écrire :

$$\delta T_e = \frac{P_o}{C_e \omega}$$

Connaissant la puissance de chauffage alternatif, la pulsation ω et en mesurant l'amplitude de l'oscillation de la température, nous pouvons en déduire la chaleur spécifique de l'échantillon.

$$\boxed{C_e = \frac{P_o}{\delta T_e \omega}}$$



L'oscillation de la température de l'échantillon

Il faut aussi noter que l'élévation de la température continue ΔT_e et l'amplitude de l'oscillation de température δT_e sont liées par la relation suivante :

$$\boxed{\omega\tau_e = \frac{\Delta T_e}{\delta T_e}}$$

Par conséquent, à une température moyenne fixée, un produit $\omega\tau_e$ trop grand risque d'atténuer l'oscillation de température. Il faut donc faire un compromis entre les deux.

II.2 - APPLICATION A LA MESURE DE PETITS ÉCHANTILLONS

En réalité l'échantillon doit être fixé sur un porte-échantillon qui comporte des éléments de chauffage et des thermomètres. Cela modifie l'équation de base (13). Afin de simplifier le problème, nous allons nous rapprocher du cas réel par étapes.

II.2.1 - Porte-échantillon

Notre échantillon est fixé sur un support qui est couplé à un bain thermique T_b avec une conductance K_b, la conductance thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon est K_e.

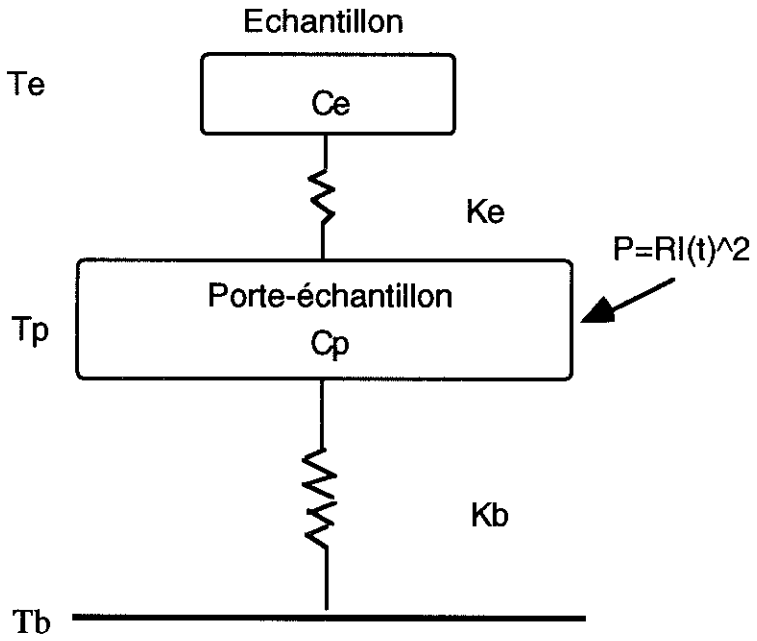


Figure 2

Nous allons pour des raisons de formulation, adopter la notation exponentielle, puis nous nous intéresserons en fin de calcul, à la partie réelle de nos équations.

Le courant de chauffage a pour expression dans ce cas :

$$\boxed{I(t) = I_m e^{i\frac{\omega}{2}t}} \qquad (14)$$

La puissance dissipée s'écrit :

$$\boxed{P = R I_o^2[1 + e^{i\omega t}]} \qquad (15)$$

Le bilan thermique s'écrit alors :

$$\begin{cases} C_p \dfrac{dT_p}{dt} = P_o [1 + e^{i\omega t}] - K_b(T_p - T_b) - K_e(T_p - T_e) \\ C_e \dfrac{dT_e}{dt} = K_e(T_p - T_e) \end{cases} \qquad 16;(17))$$

Nous pouvons essayer des solutions de la forme :

$$\begin{cases} T_p = T_b + \Delta T_p + \delta T_p e^{i(\omega t - \varphi + \Delta\varphi)} & (18) \\ T_e = T_b + \Delta T_e + \delta T_e e^{i(\omega t - \varphi)} & (19) \end{cases}$$

Où :

ΔT_e Élévation continue de la température de l'échantillon par rapport à la température de la ligne de base.

ΔT_p Élévation continue de la température du porte-échantillon par rapport à la température de la ligne de base.

δT_e Amplitude de la modulation de température de l'échantillon.

δT_p Amplitude de la modulation de température du porte-échantillon.

φ Déphasage de la modulation de température de l'échantillon et du porte-échantillon par rapport à la puissance de chauffage.

$\Delta\varphi$ Déphasage supplémentaire entre le porte-échantillon et l'échantillon.

La résolution de l'équation (17) en prenant les solutions (18) et (19) donne :

$$\begin{cases} \Delta T_p = \Delta T_e & (20) \\ (K_c + i\,\omega\, C)\,\delta\ T_e = K_c\,\delta\ T_p\, e^{i\Delta\varphi} & (21) \end{cases}$$

L'équation (20) suggère que l'écart de température continue entre le porte-échantillon et la ligne de base et l'écart de température continue entre l'échantillon et la ligne de base sont identiques.

En séparant les parties réelles des parties imaginaires on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\delta T_e}{\delta T_p} = \cos(\Delta\varphi) & (22) \\ tg\Delta\varphi = \omega\tau_e & (23) \end{cases}$$

Les oscillations de température δT_e et δT_p sont décalées l'une par rapport à l'autre de $\Delta\varphi$. Avec :

$$\boxed{\tau_e = \frac{C_e}{K_e}}$$

τ_e représente la constante thermique de l'échantillon par rapport au porte-échantillon.

En remplaçant les solutions proposées dans le système d'équations (16) et (17), en les ajoutant puis en séparant les parties réelles des parties imaginaires, nous obtenons :

$$\boxed{\Delta T_p = \frac{P_o}{K_b}} \qquad (24)$$

Ainsi que le système d'équations suivant :

$$\begin{cases} -\omega^2\, C_p\, \tau_e\, \delta T_e = P_o \cos\varphi - K_p\, \delta\, T_e & (25) \\ \omega\,(Cp + Ce)\,\delta T_e = P_o \sin\varphi - \omega\, K_b\, \tau_e\, \delta T_e & (26) \end{cases}$$

Nous posons les conventions suivantes :

$\mathbf{C = C_p + C_e}$ Chaleur spécifique de l'ensemble échantillon et porte échantillon

$\tau = \frac{C}{K_b}$ Constante spécifique de l'ensemble échantillon et porte-échantillon

$\tau_e = \frac{C_e}{K_e}$ Constante de temps thermique de l'échantillon

$\tau_p \quad \frac{C_p}{K_p}$ Constante de temps thermique du porte-échantillon

Le système d'équations (25) et (26) devient :

$$\begin{cases} P_o \cos\varphi = K_b (1 - \omega^2 \tau_p \tau_e) \delta T_e & (27) \\ P_o \sin\varphi = \omega K_b (\tau + \tau_e) \delta T_e & (28) \end{cases}$$

d'où :

$$\boxed{tg\varphi = \frac{\omega(\tau + \tau_e)}{1 - \omega^2 \tau_p \tau_e}} \qquad (29)$$

En éliminant φ du système d'équation (27) et (28), nous obtenons l'amplitude de modulation de température de l'échantillon :

$$\delta T_e = \frac{P_o}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2} + \omega^2\tau_e^2\left(\frac{C_p}{C}\right)^2 + \frac{\tau_e^2}{\tau^2}\left(1 + \frac{2K_e}{K_b}\right)}} \qquad (30)$$

La température de l'échantillon s'écrit donc :

$$T_e = T_b + \frac{P_o}{K_e} + \frac{P_o \cos(\omega t - \varphi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2} + \omega^2\tau^2 \left(\frac{C_p}{C}\right)^2 + \frac{\tau_e^2}{\tau^2}\left(1 + \frac{2K_e}{K_b}\right)}} \qquad (31)$$

La température de l'échantillon est décalée de la ligne de base d'une quantité continue égale à $\frac{P_o}{K_e}$ à laquelle se rajoute une composante alternative δT_e de fréquence double de celle du courant de chauffage.

S'il existe entre l'échantillon et le porte-échantillon un très bon couplage thermique.

$$\tau_e << \tau \qquad (32)$$

Alors, nous pouvons écrire :

$$T_e = T_b + \frac{P_o}{K_e} + \frac{P_o \cos(\omega\tau - \varphi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2\tau^2} + (\omega\tau_e\alpha)^2}} \qquad (33)$$

Où :

$$\alpha = \frac{C_p}{C} \qquad (34)$$

Si $\alpha = 1$, le déphasage φ de la composante alternative de la température peut s'écrire comme la somme de deux phases φ_p et φ_e [4].

$$\begin{cases} \text{tg } \varphi_e = \omega\tau_e \\ \text{tg } \varphi_p = \omega\tau_p \end{cases} \qquad (35)$$

Comme

$$\text{tg}\varphi = \frac{\omega\tau_p + \omega\tau_e}{1 - \omega^2\tau_e\tau_p} \qquad (36)$$

Alors, nous pouvons écrire :

$$\varphi = \varphi_e + \varphi_p \qquad (37)$$

II.2.2 - Chauffages et thermomètres

Nous avons considéré précédemment d'une part que le couplage entre le porte-échantillon et le chauffage était idéal, d'autre part que sa capacité calorifique était nulle. En réalité, ce n'est pas le cas. L'élément de chauffage a une chaleur spécifique C_h et est couplé thermiquement au porte-échantillon avec une conductance thermique de K_h. Pour mesurer la température de l'échantillon on utilise un thermomètre de chaleur spécifique C_{th} couplé thermiquement au porte-échantillon avec une conductance thermique K_{th}.

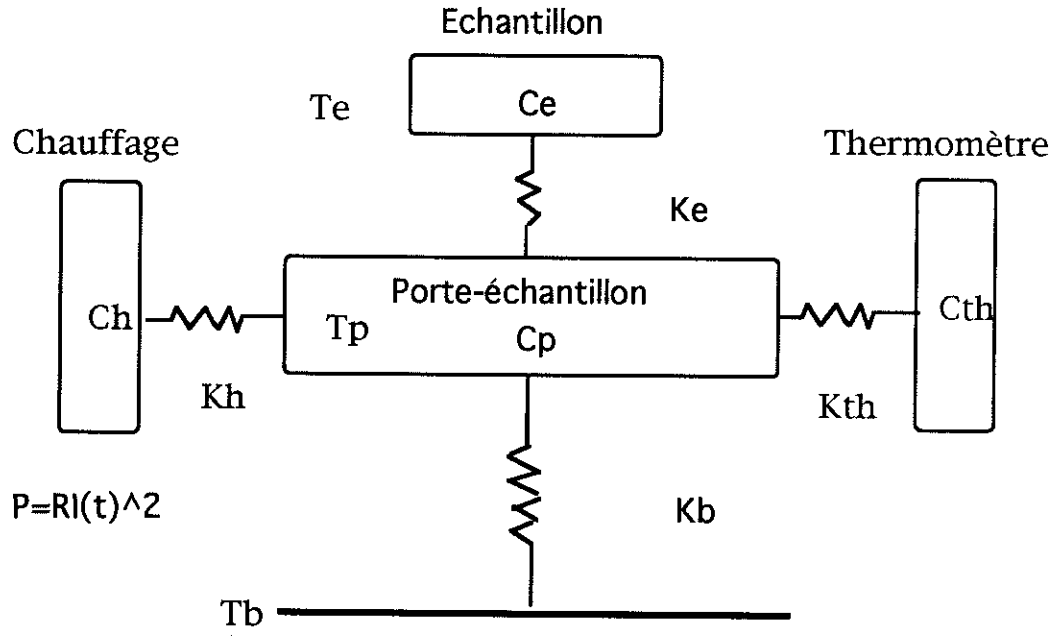


Figure 4

Ecrivons le bilan thermique de ce système pour déterminer la température de chaque élément :

$$\begin{cases} C_h \dfrac{dT_h}{dt} = P_o(1+e^{i\omega t}) - K_h(T_h-T_p) \\ C_p \dfrac{dT_p}{dt} = K_h(T_h-T_p) - K_b(T_p-T_b) - K_{th}(T_p-T_{th}) - K_e(T_p-T_e) \\ C_{th} \dfrac{dT_{th}}{dt} = K_{th}(T_p-T_{th}) \\ C_e \dfrac{dT_e}{dt} = K_c(T_p-T_e) \end{cases} \qquad (38)$$

Les solutions de ce système d'équation différentielle du premier ordre s'écrivent :

$$\begin{cases} T_h = T_b+T_{ho} + \delta\, T_h\, e^{i(\omega t-\varphi_h)} \\ T_{th} = T_b+T_{tho} + \delta\, T_{th}\, e^{i(\omega t-\varphi_{th})} \\ T_p = T_b+T_{po} + \delta\, T_p\, e^{i(\omega t-\varphi_p)} \\ T_e = T_b +T_{e_o} +\delta\, T_e\, e^{i(\omega t-\varphi_e)} \end{cases} \qquad (39)$$

La résolution de ce système d'équation se fait de la même façon que dans les cas précédents, sachant que les constantes de temps thermiques de l'échantillon, des chauffages et des thermomètres sont très petites devant celles de l'ensemble.

$$\tau_e \ll \tau$$

$$\tau_h \ll \tau$$

$$\tau_{th} \ll \tau$$

Sachant que la chaleur spécifique des thermomètres et des chauffages est plus petite que celles de l'ensemble, nous obtenons l'expression de la variation de la température de l'échantillon au cours du temps.

$$T_{th} = T_b + \frac{P_o}{K_b} + \frac{P_o \cos(\omega t - \phi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega\tau)^2} + \omega^2 (\tau_e^2 + \tau_{th}^2 + \tau_h^2)}} \qquad (40)$$

Avec :

$$C = C_e + C_{th} + C_h + C_p$$

$$\tau_e = \frac{C_e}{K_c}$$

$$\tau = \frac{C}{K_b}$$

$$\tau_{th} = \frac{C_{th}}{K_{th}}$$

$$\tau_h = \frac{C_h}{K_h}$$

Et :

$$\varphi \approx \arcsin \left[1 + \left[\frac{1}{\omega\tau} - \omega(\tau_{th} + \tau_h + \tau_e) \right]^2 \right]^{-1/2}$$

On pose :

$$\tau_i^{\,2} = \tau_h^2 + \tau_{th}^2 + \tau_e^2$$

II.2.3 - Conductivité du porte-échantillon

Nous avons considéré jusqu'à présent que la conductivité du porte-échantillon était infinie; en réalité ce n'est pas le cas, le porte-échantillon a une conductivité finie. Il en est de même pour l'échantillon.

Dans ce cas, l'onde thermique met un certain à se propager dans le matériau, deux termes correctifs doivent être rajoutés à l'expression de la température du thermomètre [3, 4], un des termes est indépendant de la

fréquence. Pour des raisons de simplicité nous n'incluons que les termes dus au porte-échantilon.

$$T_{th} = T_b + \frac{P_o}{K_b} + \frac{P_o \cos(\omega t - \varphi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega \tau)^2} + \omega^2 \tau_i^2 + \omega^2 \tau_{int}^2 + \left(\frac{2K_e}{K_b}\right)^2}} \quad (41)$$

Avec:

K_p la conductance thermique du porte-échantillon.

τ_{int} étant le temps de diffusivité interne du porte-échantillon :

$$\tau_{int} = \frac{L^2}{\sqrt{90}\, D}$$

D étant la diffusivité thermique du porte-échantillon :

$$D = \frac{k}{c\,\rho}$$

k, ρ et c sont respectivement la conductivité thermique, la masse volumique, et la chaleur spécifique par unité de masse du porte-échantillon. Il en est de même pour l'échantillon.

II.3 - CONDITIONS SUR LA FRÉQUENCE DE TRAVAIL

Finalement l'expression de la température du thermomètre s'écrit:

$$T_{th} = T_b + \frac{P_o}{K_b} + \frac{P_o \cos(\omega t - \varphi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega \tau)^2} + \omega^2(\tau_e^2 + \tau_{th}^2 + \tau_h^2) + \omega^2 \tau_{int}^2 + \left(\frac{2K_e}{K_b}\right)^2}} \quad (42)$$

La figure 5 représente l'évolution de l'amplitude de la modulation de température en fonction de la fréquence de travail. Pour des raisons de

simplicité de l'écriture de l'équation (42), nous remplaçons l'ensemble des constantes de temps du chauffage, de l'échantillon et du thermomètre par une seul constante τ_i, telle que :

$$\tau_i = \sqrt{\tau_e^2 + \tau_{th}^2 + \tau_h^2 + \tau_{int}^2}$$

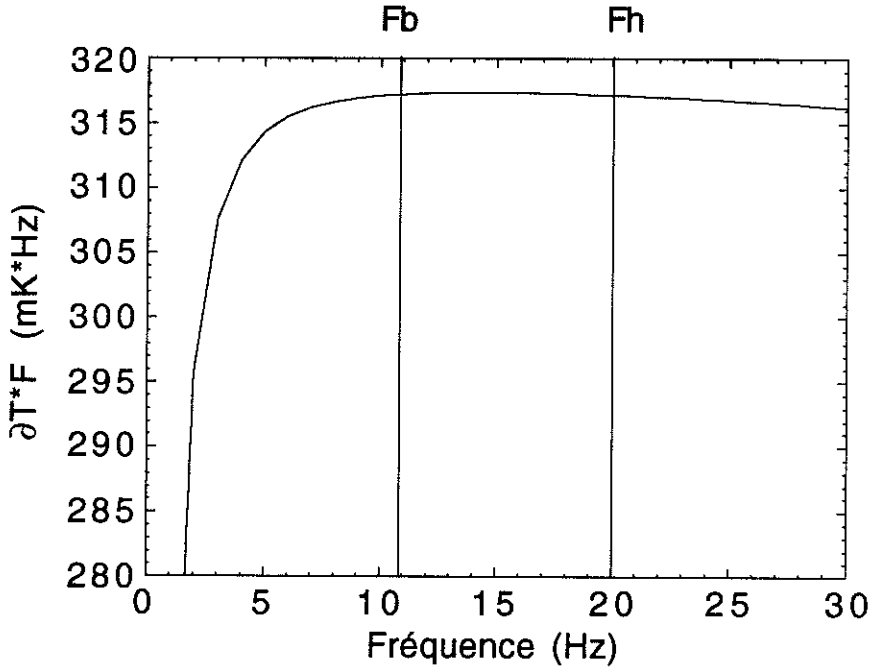


Figure 5

On voit apparaître sur la figure 5 deux fréquences de coupures F_b et F_h. C'est la constante de temps thermique globale τ qui détermine la fréquence de coupure basse F_b, si τ augmente la fréquence de coupure F_b tend vers les basses fréquences. Physiquement, ceci s'explique par le fait que si la fréquence de travail est plus basse que F_b, le système ne sera plus "adiabatique".

Par contre, c'est la constante de temps τ_i qui détermine la fréquence de coupure haute F_h, si τ_i augmente la fréquence F_h tend vers les basses fréquences. Physiquement ceci s'explique par le fait que si le thermomètre, l'élément de chauffage et l'échantillon sont mal couplés thermiquement au porte-échantillon (faible τ_i) ils ne pourrons pas suivre l'oscillation de température à des fréquences supérieures à F_h.

Ce sont ces deux fréquences de coupure qui déterminent la fréquence de travail f.

On comprend maintenant que si le système satisfait aux conditions suivantes :

$$(\omega \tau_i)^2 << 1$$
et
$$(\omega \tau)^2 >> 1$$

En d'autres termes si la fréquence de travail f se situe dans la zone en plateau (figure 5) entres les fréquences F_b et F_h, alors l'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon peut se réécrire :

$$\boxed{\delta T = \frac{P_o}{C\,\omega}}$$

Pour avoir une grande zone en plateau $[F_b,F_h]$ donc une plage de fréquence de travail importante, il faut d'une part que la constante de temps thermique globale τ soit grande et d'autre part que le couplage thermique des éléments de chauffage, des thermomètres et de l'échantillon au porte-échantillon soit très bon (τ_i petit).

Pour que les termes $(\omega \tau)^2$ et $(\omega \tau_i)^2$ soient négligeables devant 1, on peut fixer une fréquence de travail tel que :

$$\omega \tau_i \approx \frac{1}{30}$$
et
$$\omega \tau \approx 30$$

Dans ce cas, connaissant la puissance de chauffage alternative et la fréquence de travail, on peut avoir accès à la chaleur spécifique C de l'ensemble échantillon et porte-échantillon en mesurant l'amplitude de l'oscillation de température.

$$\boxed{C = \frac{P_o}{\delta T\,\omega}}$$

Notons aussi que l'élévation de température continue ΔT est reliée à la modulation de température δT par l'expression :

$$\omega \tau = \frac{\Delta T}{\delta T}$$

Pour pouvoir maîtriser indépendamment la modulation de température δT et l'élévation de la température moyenne ΔT, nous disposons de deux chauffages, l'un pour moduler la température de l'échantillon et l'autre pour atteindre la température moyenne.

L'équation (42) devient alors :

$$T_{th} = T_b + \frac{P_{dc}}{K_b} + \frac{P_o}{K_b} + \frac{P_o \cos(\omega t - \varphi)}{C\omega \sqrt{1 + \frac{1}{(\omega \tau)^2} + (\omega^2 \tau_i)^2 + \left(\frac{2K_e}{K_b}\right)^2}}$$

P_{dc} étant la puissance de chauffage continue.

II.4 - CONCLUSION

Moyennant certaines conditions sur les fréquences de travail et en disposant de thermomètres ayant des temps de réponse assez rapide, la méthode alternative doit nous permettre théoriquement de connaître la chaleur spécifique de petits cristaux de masses inférieurs à 100 µg avec une grande résolution. Nous verrons dans les chapitres suivants qu'il faut aussi satisfaire d'autres conditions:

- porte-échantillon de faible chaleur spécifique
- grande stabilité de la température moyenne...

Bibliographie du chapitre II

1. R. Bachmann *et al*, *Rev. Sci. Ins.* **43**, 205 (1972).

2. P. F. Sullivan *et al*, *Phys. Rev.* **173**, 679 (1968).

3. P. Gandit, Thèse de Doctorat d'état (UJF, Grenoble, 1992)

4. F. Terki, Thèse de Doctorat (UJF, Grenoble, 1993)

CHAPITRE III

FABRICATION DU PORTE-ECHANTILLON

INTRODUCTION

Le porte-échantillon à réaliser doit satisfaire les conditions citées dans le chapitre précédent à savoir :

1- Porte-échantillon de faible capacité calorifique

2- Bon couplage thermique des chauffages et des thermomètres.

Ces deux conditions nous ont conduit à réaliser le porte-échantillon sous la forme d'une membrane fine (5µm) en polymère suspendue en peau de tambour sur une rondelle en cuivre (figure 1).

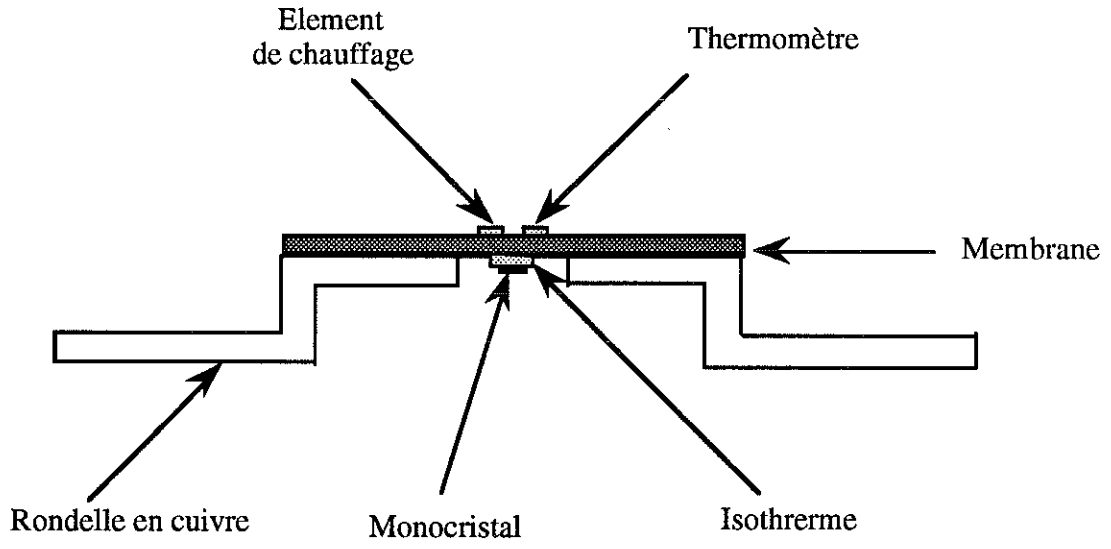


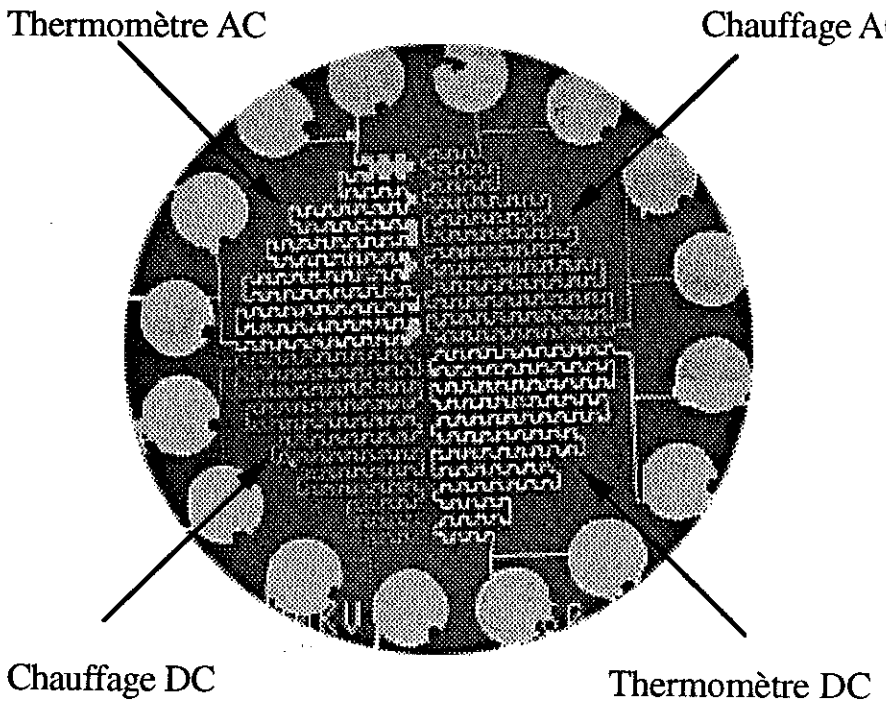
Figure1
Porte-échantillon

Au centre d'une des faces de cette membrane, nous déposons quatre éléments résistifs en couche mince dont :

• Deux chauffages, l'un servira à fixer la température continue moyenne, l'autre permettra de moduler la température.

• Deux thermomètres l'un permettant de mesurer la température moyenne (DC) et l'autre de mesurer la modulation de température (AC).

Sur l'autre face on définit une isotherme qui détermine la zone oscillant en température.



Isotherme de ∅ = 1.4 mm
au centre de la membrane

III.1 - TECHNIQUES DE FABRICATION

Pour fabriquer le porte-échantillon précédemment décrit, nous disposons de techniques de micro-lithographie, de gravure, de dépôt de couches minces.

III.1.1 - Techniques de dépôt de couches minces

Nous disposons au laboratoire de deux techniques de dépôts de couches minces, l'évaporation sous vide et la pulvérisation magnétron.

a) Dépôt par évaporation sous vide

L'évaporation sous vide P = 10^{-7} Torr est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à évaporer sur le substrat à recouvrir.

L'évaporation est une technique de dépôt très directive, l'effet d'ombrage est très important, c'est aussi une technique très "propre", les couches obtenues sont de bonnes qualités .

Afin d'éviter la contamination des couches minces nous avons décidé de placer un petit évaporateur dans l'enceinte à vide de pulvérisation magnétron, ce qui nous permet de faire plusieurs dépôts successifs sur le même substrat *in-situ*.

Le creuset que nous avons utilisé est constitué d'un film de graphite recouvert de nitrure de bore sous forme d'une nacelle. Il présente plusieurs qualités, dont une grande pureté, il est inerte chimiquement, dégaze très peu, et a une grande durée de vie. De plus le métal a évaporer ne mouille pas le creuset, nous obtenons ainsi des couches minces de très grande pureté.

L'évaporateur est logé dans un cache cylindrique de 60 mm de diamètre et de 80 mm de hauteur, l'ensemble est implanté dans l'enceinte à vide du dépôt par pulvérisation magnétron.

Cette technique de dépôt a été utilisée pour fabriquer les thermomètres de mesure (cf. III.2), nous avons essayé d'évaporer deux métaux nobles, l'or et l'argent de grande pureté (5N).

b) Dépôt par pulvérisation magnétron

La pulvérisation cathodique est un procédé de dépôt fonctionnant à froid. Un plasma luminescent est créé avec un gaz (Argon, Oxygène, Xénon ...) dans une enceinte. Ce plasma permet de pulvériser tous types de matériaux, simples ou composés, réfractaires ou non, alliés ou non , conducteurs ou diélectriques, qui acceptent une mise sous vide et un léger échauffement entre 60 et 70°C.

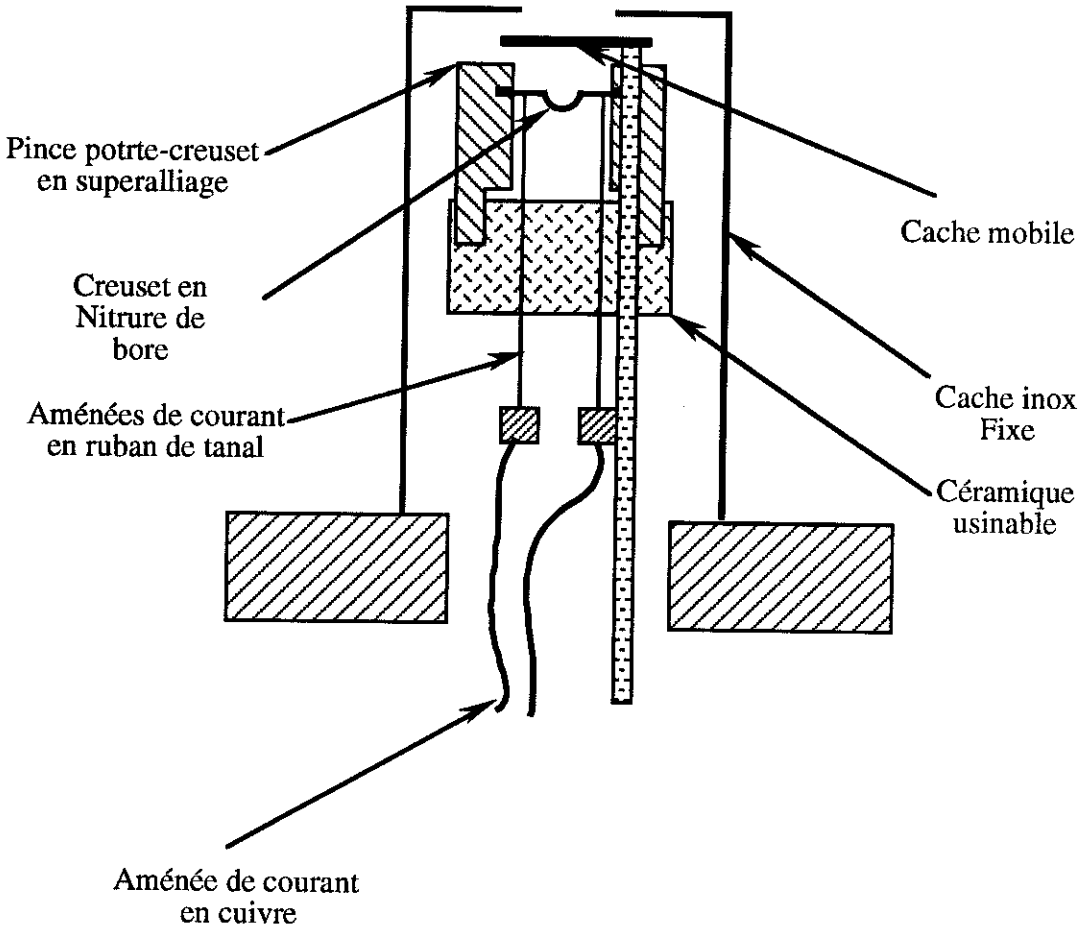


Figure 2 Évaporateur

L'installation de pulvérisation comporte trois parties :

- L'enceinte de dépôt

- Un groupe de pompage à deux étages, primaire et secondaire, permettant d'atteindre une pression résiduelle de 1 10^{-7} Torr et de pomper efficacement à basses pressions.

- Une armoire d'alimentation électrique haute tension continue (1 kV à 5 kV).

Le matériau à déposer appelé matériau cible se présente sous forme d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur . Cette cible est fixée sur une électrode refroidie qu'on porte à une tension négative de 3 à 5 kV, c'est la cathode. L'anode est disposée parallèlement à la cible à une distance de

quelques centimètres, on l'utilise aussi en la reliant à la masse comme porte-substrat. Pour améliorer le rendement de pulvérisation un champ magnétique est superposé perpendiculairement au champs électrique, c'est la pulvérisation magnétron.

Les couches obtenues par pulvérisation sont moins denses que celles obtenues par évaporation, par contre elle adhèrent beaucoup mieux sur le substrat que les couches évaporées.

Nous utilisons cette technique de dépôt pour réaliser nos éléments de chauffage, ainsi que pour déposer les sous couches d'adhérence des thermomètres.

III.1.2 - Techniques de micro-lithographie optique

La micro-lithographie optique consiste à transférer un motif sur une couche mince, il existe deux grands procédés la *gravure* et le *lift-off* . La gravure consiste à attaquer avec une solution chimique ou par bombardement ionique une couche mince, après avoir protégé avec une résine la partie de la couche mince que l'on veut garder.

Par contre le *lift-off* consiste d'abord à étaler une résine sur le substrat, d'enlever la résine suivant le motif que l'on désire obtenir, de déposer ensuite une couche mince sur le substrat, et enfin dissoudre la résine.

Nous avons choisi la gravure car c'est un procédé plus simple à mettre en œuvre, qui donne des résultats satisfaisant. Dans ce qui suit nous décrivons toutes les étapes nécessaires à la fabrication un élément résistif.

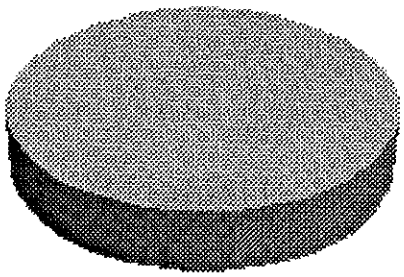
Etape 1 : Préparation du substrat

Avant l'opération de dépôt le substrat subit deux types de traitement de surface, le *nettoyage* et le *dégazage*. La propreté du substrat est très importante, car une couche aura beaucoup de mal à adhérer sur une surface sale, de plus ces impuretés changent les caractéristiques électriques de la couche.

Le nettoyage se fait en deux étapes. Le *dégraissage* par ultrasons pour l'élimination des contaminants organiques (huile, graisse, poussières...), le substrat est immergé dans un bac à ultrasons contenant du trichloréthylène ou du baltane, l'opération se faisant sous hotte.

Le *décapage* chimique en phase liquide se fait en utilisant un agent chimique dépendant du matériau à décaper, un rinçage abondant avec de l'eau déminéralisée est nécessaire. On peut aussi procéder à un nettoyage par attaque ionique.

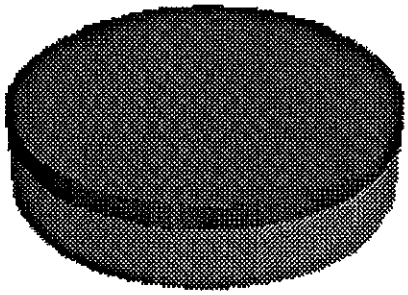
Pour faciliter le dégazage du substrat, on le chauffe à 200°C, en maintenant un pompage efficace de manière à abaisser la pression résiduelle. Ce dernier traitement doit être réalisé avant le dégazage de la source de dépôt car il peut contaminer cette dernière.



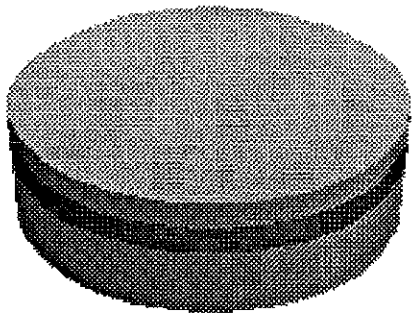
Etape 1
Préparation du substrat

<u>Etape 2</u> : Dépôt d'une couche mince

On procède au dépôt de la couche mince que l'on veut graver soit par évaporation sous vide, soit par pulvérisation magnétron.



Etape 2
Dépôt d'une couche mince



Etape 3 : Dépôt de résine

<u>Etape 3</u> : Dépôt de résine

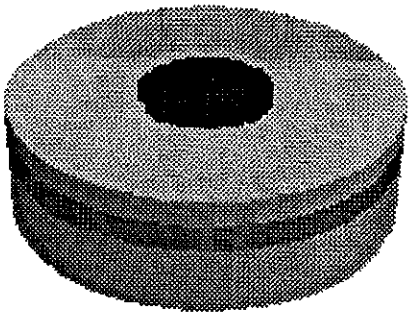
Cette étape consiste à déposer une couche de résine photosensible de 2 à 5 µm à l'aide d'une tournette. La vitesse de rotation de la tournette (entre 1000 et 5000 tpm) et la viscosité déterminent l'épaisseur de la couche de résine.

Il existe deux sorte de résines, une résine photosensible positive et une autre négative.

- <u>Résine positive</u> : si une partie de la résine positive est exposée aux radiations d'une lampe ultraviolet, seule cette partie insolée sera dissoute

dans un révélateur chimique en phase liquide, la partie non exposée ne sera pas développée.

- Résine négative : pour une résine négative, c'est l'inverse qui se produit, seul la partie non insolé sera dissoute par le révélateur. L'énergie par unité de surface nécessaire à l'insolation varie d'une résine à l'autre.



Etape 4
Insolation

Etape 4 : Insolation

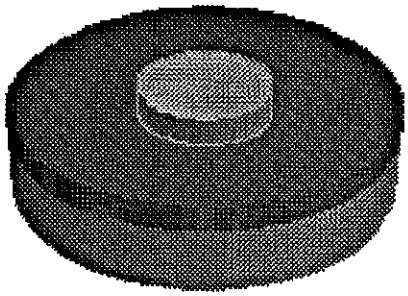
Cette étape consiste à insoler la résine avec une lampe à rayonnement ultraviolet, ou un microscope optique. Le masque que l'on veut reproduire est fabriqué avec un logiciel de dessin assisté par ordinateur (DAO).

Pour évacuer les solvants contenus dans la résine, nous procédons à un premier recuit sous air à environ 90°C avant l'insolation.

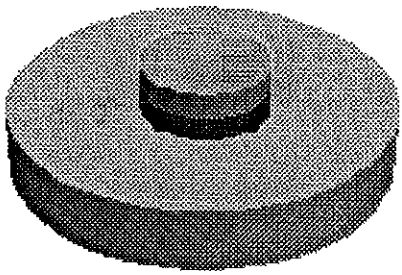
Un second recuit sous air à 120°C est nécessaire après insolation pour polymériser la résine.

Etape 5 : Développement

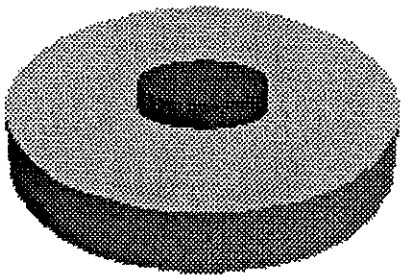
On plonge le substrat pendant quelques secondes dans une solution chimique en phase liquide. Si on utilise une résine positive, seul la partie non insolée reste après développement.



Etape 5
Développement de la résine



Etape 6
Gravure



Étape 7
nettoyage du substrat

<u>Etape 6</u> : Gravure chimique ou ionique

Cette étape consiste à graver la couche métallique, pour cela on peut utiliser soit une méthode chimique qui consiste a plonger le substrat dans une solution chimique qui dépend de la nature de la couche que l'on désire graver, soit une gravure ionique qui consiste à graver la couche en la bombardant avec des ions.

La gravure ionique n'étant pas sélective, la résine risque d'être complètement gravée au même titre que la couche mince. Pour éviter cela au augmente l'épaisseur de la résine. Le substrat doit être refroidi à l'eau car le choc des ions génère un échauffement du substrat.

La réussite de la gravure chimique dépend de la qualité de l'adhérence de la couche mince sur le substrat ; si la couche n'adhère pas bien sur le substrat, la solution chimique risque de la décoller en s'infiltrant entre elle et le substrat.

<u>Étape 7</u> : Nettoyage du substrat

Une fois la gravure terminée, il faut enlever la résine qui recouvre la couche mince, généralement la résine peut être enlevée en mettant le substrat dans un bac à ultrasons contenant de l'acétone, si la résine ne se dissout pas, nous pouvons utiliser un solvant adapté.

Après cela, il faut bien rincer le substrat pour enlever toute trace de solvants.

III.1.3 - Techniques de gravure ionique

Pour graver les couches minces, nous utilisons une méthode de gravure ionique, car elle donne des résultats plus satisfaisants que la méthode de gravure chimique.

La méthode de gravure ionique consiste à pulvériser la surface à graver avec des ions (argon, xénon ...) générés par une source ionique. Cette méthode est très directionnelle (anisotrope) mais très peu sélective, car tout matériau peut être gravé avec cette méthode, on la compare aux techniques de sablage.

Le taux de gravure ionique dépend de la densité de courant ionique, de la tension accélératrice des ions et de quatre autres facteurs principaux.

a) Nature de la couche mince à graver

La figure 3 représente le nombre d'atomes éjectés d'une couche à graver par ion incident. Il y a une grande corrélation entre les taux de gravure ionique et la nature chimique de la couche à graver, par exemple pour les métaux de transition le taux de gravure ionique est lié au taux de remplissage des couches électronique 3d, 4d, et 5d. Le carbone à le taux le plus faible avec 0.1 atome/ion(pour cette énergie d'ions), par contre l'argent à un taux de gravure de 2.7 atomes/ion.

Les alliages tels le CuNi, l'inox, le WTi, NbTi ont généralement des taux de gravure très bas, de quelques centaines d'Angströms par minute.

b) Nature du plasma

Le taux de gravure ionique dépend beaucoup du poids atomique de l'ion incident, ceci est dû au mécanisme de transfert de quantité de mouvement entre ions et atomes de la cible.

Le tableau 2 regroupe les taux de gravure ionique de différents éléments en fonction du gaz utilisé comme plasma, avec une densité de courant ionique de 1 mA/cm^2 et une énergie d'ions de 1000 eV.

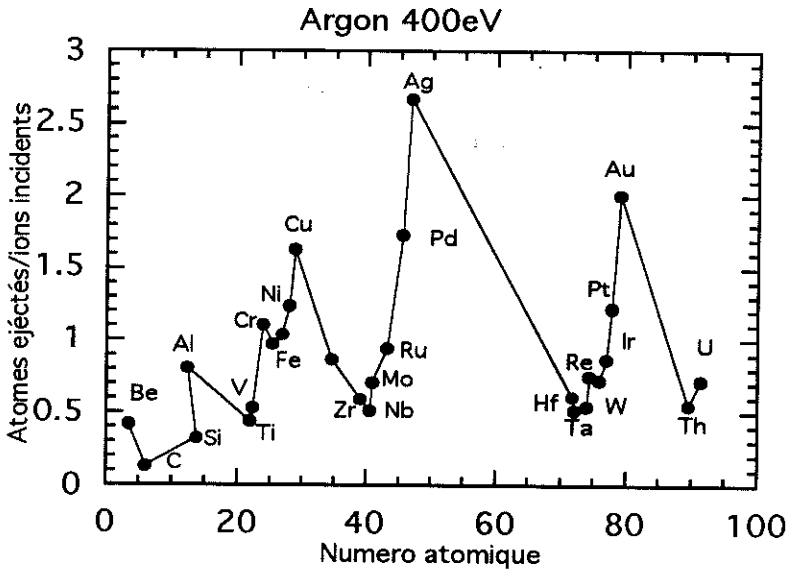


Figure 3

Tableau 2
Taux de gravure ionique en Å/min
avec une densité de courant 1mA/cm²
et une énergie de 1000 eV, incidence normale

Cible		Ion						
Atome	**Z**	**He**	**Ne**	**Ar**	**Kr**	**Xe**	**N**	**N_2**
Fe	26	-	470	660	670	810	240	360
Ni	28	-	650	810	970	950	290	500
Cu	29	-	1000	1200	1400	1600	670	840
Mo	42	-	360	730	790	1100	94	180
Ag	47	1200	1600	2400	3100	-	-	-
W	74	-	-	-	-	-	95	120
Au	79	-	-	2300	-	-	-	-
Pb	82	1800	-	3400	-	-	-	-

c) Énergie des ions

L'énergie des ions incidents a un effet très important sur le taux de gravure ionique. Le potentiel d'accélération des ions doit être supérieur à un potentiel seuil d'environ 30 V pour presque tout les matériaux. Entre 30 et 100 V le taux de gravure ionique varie exponentiellement en fonction de l'énergie, à partir de 300 V ce taux croît beaucoup moins rapidement.

Au-delà de 10^{+4} V le taux de gravure décroît à cause des effets d'implantation, cet effet est réduit en utilisant des ions lourds comme le Xénon.

d) Angle d'incidence des ions

L'importance de l'angle d'incidence des ions lors d'une gravure ionique est du au fait que le mécanisme de gravure est lié au mode de transfert des quantités de mouvement entre ions incidents et cible. Sur la figure 4 est représenté la variation du taux de gravure en fonction de l'angle d'incidence.

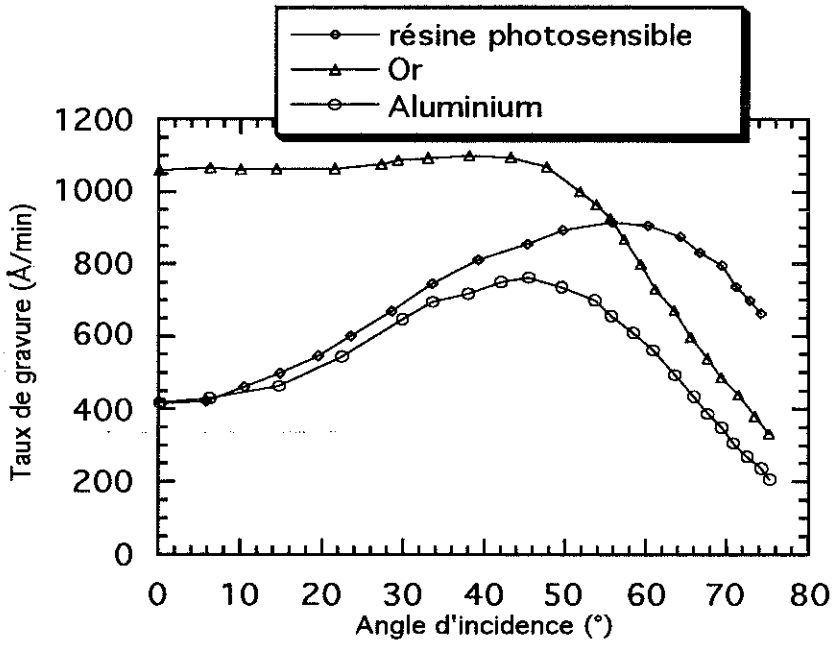


Figure 4
Taux de gravure en fonction de l'angle d'incidence

Nous disposons de deux types de sources à ions, une de haute énergie avec une alimentation pouvant travailler jusqu'à 4 kV (réf. Ion Tech B11), et l'autre de basse énergie pouvant travailler jusqu'à 1 kV.

Ces deux sources sont positionnées dans une enceinte de petit volume (7 litres) dotée d'une pompe turbo, ce qui permet d'atteindre un vide secondaire de 10^{-5} Torr en 15 minutes environ, le porte-substrat est en cuivre et peut être refroidi à l'eau, on l'introduit dans l'enceinte par l'intermédiaire d'un sas.

III.2 - CHOIX DU THERMOMETRE

Nous allons dans ce qui suit expliquer les raisons du choix de l'argent comme materiau servant à réaliser des thermomètres, ainsi que les différentes possibilités qui nous permettent d'améliorer ses propriétés thermomètriques.

Pour mesurer la température du porte-échantillon, nous utilisons une couche mince métallique comme thermomètre, cette couche mince est directement déposée sur le porte-échantillon, la conductance thermique entre le thermomètre et le porte-échantillon K_{th} a été préalablement mesurée.

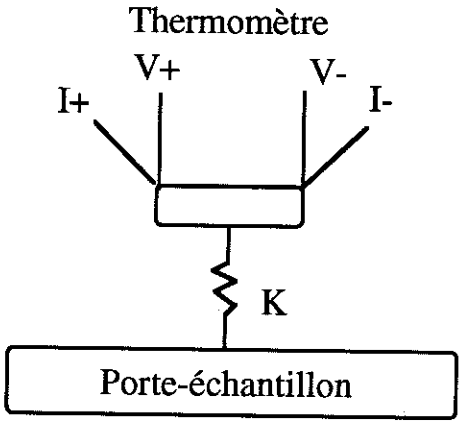


Figure 5

Pour connaître la température du porte-échantillon on doit mesurer la résistance du thermomètre, connaissant la loi de variation de la résistance du thermomètre en fonction de la température, nous pouvons en déduire la température du porte-échantillon. La résistance d'un métal en couche mince varie linéairement en fonction de la température entre 50 et 150 K.

Nous utilisons la méthode "4 fils" pour mesurer la résistance du thermomètre R_{th}. Si le courant de mesure est trop important il engendre une "surchauffe" du thermomètre, c'est-à-dire qu'il va apparaître entre le thermomètre et porte-échantillon un écart de température ΔT d'autant plus important que le courant de mesure est élevé, la loi de Fourier donne :

$$P = K(T)\,\Delta T = R_{th}(T)\,I_{th}^2$$

K étant la conductance entre le thermomètre et l'échantillon

d'où :

$$\boxed{\Delta T = \frac{R_{th}(T)\,I_{th}^2}{K(T)}}$$

Nous avons donc intérêt à réduire la valeur de ce courant de mesure, or la réduction de ce courant induit une perte en sensibilité de mesure, il faut donc faire un compromis entre les deux.

La sensibilité du thermomètre s'écrit :

$$\frac{dV}{dT} = I_{th}\frac{dR_{th}}{dT}$$

Pour avoir une grande précision sur la mesure de température il faut que le thermomètre satisfasse aux conditions suivantes:

1) Avoir le plus grand coefficient de température de résistance $\alpha = \frac{1}{R_{th}}\frac{dR_{th}}{dT}$ car c'est ce coefficient qui détermine la sensibilité du thermomètre.

La valeur de ce coefficient est modifiée par la présence d'impuretés, à basses températures la résistance ne dépend que des impuretés.

2) Il faut que la conductance thermique K_{th} entre le thermomètre et le porte-échantillon soit la plus élevée possible, et que la chaleur spécifique du thermomètre C_{th} soit la plus petite possible.

III.2.1 - Coefficient de température du thermomètre

Sur les tables donnant les coefficients de température de résistance nous trouvons plusieurs éléments métalliques ayant une grande valeur de coefficient de résistance, nous en retenons trois :
l'argent, l'or et le platine.

Nous utilisons deux méthodes de dépôt de couche mince, l'évaporation thermique et la pulvérisation cathodique. Ces deux méthodes nous donnent des valeurs différentes de coefficient de température. Le coefficient de température des couches minces déposées par pulvérisation est plus petit que celui obtenu avec une couche mince déposée par évaporation, ceci s'explique par le fait que les dépôts faits par cette dernière méthode sont moins pollués que ceux obtenus par pulvérisation.

Les caractéristiques électriques de ces couches minces ont été résumées dans le tableau suivant :

Tableau 2
Caractéristiques des couches minces.

Métal	**Méthode de dépôt**	$\alpha(°C^{-1})$ *	$\alpha(K^{-1})$ **bulk** **	**Résistivité** ($\mu\Omega$**cm**)***
Or	Pulvérisation	$2.00\ 10^{-3}$	$4.00\ 10^{-3}$	2.35
Or	Evaporation	$3.40\ 10^{-3}$	$4.00\ 10^{-3}$	2.35
Argent	Evaporation	$1.00\ 10^{-2}$	$4.10\ 10^{-3}$	1.59
Platine	Pulvérisation	$1.56\ 10^{-3}$	$3.93\ 10^{-3}$	10.6

* Mesures établies à 20°C
** Coefficient de température d'un corps massique entre 0 et 100°C
*** Résistivité d'un corps massique à 20°C.

Le coefficient de température du thermomètre dépend de plusieurs paramètres.

a) Effet de l'épaisseur

Les variations de résistivité d'un métal correspondent aux changements du libre parcours moyen des électrons de conduction. Les

collisions des électrons de conduction d'une couche mince sur sa surface deviennent de plus en plus importantes si on tend à réduire l'épaisseur de celle ci jusqu'à' à atteindre la valeur du libre parcours moyen , dans ce cas la résistivité augmentera.

Nous avons déposé par pulvérisation deux couches minces d'or à chaud (200°C) sur un substrat d'Al_2O_3 avec un plasma d'argon de pression de $P = 10^{-2}$ mbar, on mesure à la température ambiante :

Ainsi, pour une épaisseur de 2000 Å

$$RRR = 1.8$$
$$\alpha = 3\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

Pour une épaisseur de 2 µm

$$RRR = 3.2$$
$$\alpha = 7\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

b) Effet du recuit

Un traitement thermique a pour effet de faire disparaître un certain nombre de défauts de structure d'une couche mince métallique, ce qui permet de réduire dans la plupart des cas la résistivité de la couche mince et d'améliorer sa qualité, sauf dans certain cas où le traitement thermique peut avoir des effets d'oxydation et d'agglomérations. Le recuit a aussi pour effet de relâcher les contraintes internes localisées dans les couches.

Pour étudier l'effet d'un recuit sur une couche mince, nous déposons de la même manière que précédemment deux couches d'or auxquelles on fait subir un recuit à 400°C durant 12 heures.

Nous obtenons les résultats suivants à la température ambiante :

Pour une épaisseur de 2000 Å :

$$RRR = 5.4$$
$$\alpha = 13\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

Pour une épaisseur de 2 µm :

$$RRR = 12.5$$
$$\alpha = 25\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

c) Influence du plasma

Nous déposons toujours deux couches d'or de la même façon que précédemment mais avec un plasma oxygène cette fois à une pression de 10^{-2} mbar. Le dépôt de 2 µm présente les valeurs suivantes à la température ambiante :

$$RRR = 7$$
$$\alpha = 16\ 10^{-3}\ K^{-1}$$

Ceci semble indiquer que l'oxygène peut oxyder les impuretés qui sont présentes dans la couche mince.

d) Nature du dépôt

Nous constatons sur le tableau 2, dans le cas de l'or par exemple, que le coefficient de température d'une couche mince évaporée thermiquement est plus élevé que celui d'une couche mince obtenue par pulvérisation cathodique. Les couches minces déposées par pulvérisation contiennent plus de gaz résiduel et d'impuretés.

III.2.2 - Adhérence mécanique

L'adhérence de la couche mince sur le substrat est une propriété mécanique primordiale lors de l'élaboration des thermomètres. En effet si la couche mince n'adhère pas bien sur le substrat, elle devient plus fragile et se détériore plus facilement, le couplage thermique entre la couche mince et le substrat sera très mauvais, de plus la fabrication du thermomètre par méthode micro-lithographique devient très difficile, car la couche se décolle après sa gravure.

Les couches minces pulvérisées ont une meilleure adhérence avec le substrat que les couches évaporées, car l'énergie des atomes incidents est

plus élevée. L'énergie moyenne est entre 1 à 10 eV, ce qui correspond à des températures d'évaporation de 10 000 °C.

L'adhérence est améliorée si le dépôt est fait à chaud (200 à 300°C) et les contraintes sont relâchées.

Une sous-couche d'accrochage qui adhère bien sur le substrat peut être rajoutée comme interface entre le thermomètre et le substrat (dans notre cas c'est un polymère), généralement on utilise du chrome, du titane, ou un alliage comme le Tungsténe-Titane.

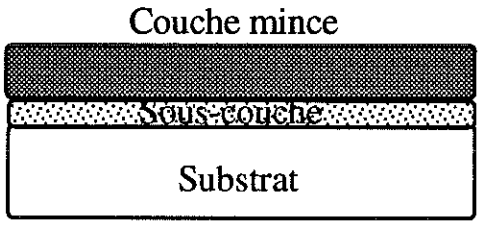


Figure 6

Nous avons choisi de fabriquer nos thermomètres en déposant une couche mince d'argent à 300 °C de 3500 Å d'épaisseur, avec une sous-couche d'adhérence de 300 Å de CuNi.

III.3 - CHOIX DE L'ELEMENT DE CHAUFFAGE

Le chauffage à l'inverse du thermomètre doit présenter une faible variation de sa résistance en fonction de la température, donc une petite valeur du coefficient de température α.

Il faut aussi que l'élément de chauffage soit assez "mou" pour supporter la contrainte mécanique appliquée à ce dernier lors de la mise en place de l'échantillon, s'il ne l'est pas, il peut facilement se casser. L'échantillon est placé sous l'élément de chauffage alternatif.

Trois matériaux ont été testés pour fabriquer les éléments de chauffage, ce sont tous des alliages qui ont une grande résistivité et un faible coefficient de température de résistance.

III.3.1."Inox"

"L'inox" est le premier alliage que nous avons utilisé comme matériau pour la fabrication de nos éléments de chauffage, il a été choisi pour sa grande résistivité de l'ordre de 100 μΩcm, nous avons obtenu pour une couche mince de 1500 Å pour un motif donné (photo 2), une résistance électrique de 10 kΩ.

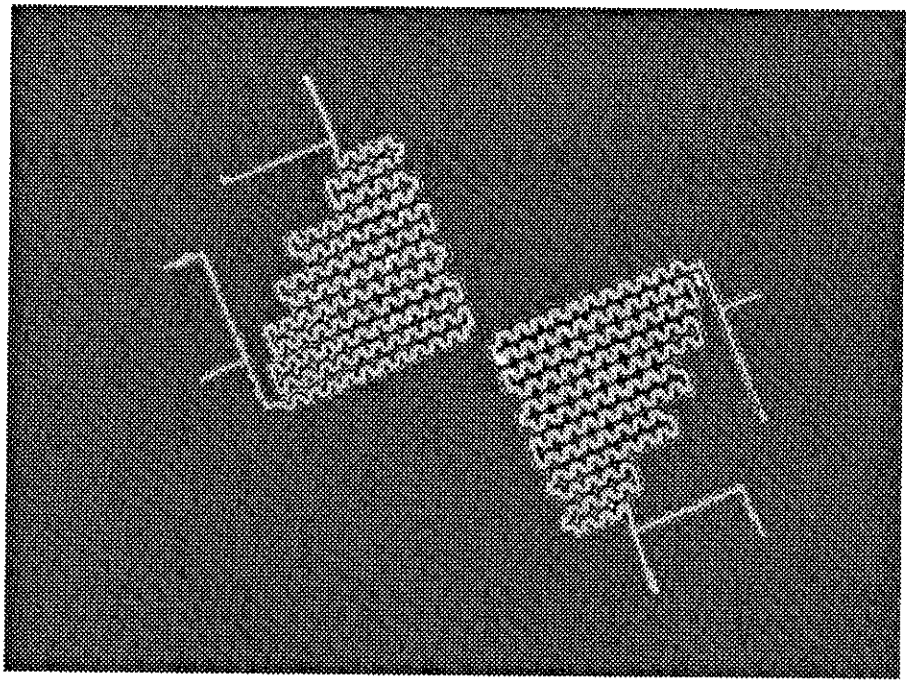


Photo 2 Elément de chauffage

Malheureusement, l'inox présente certains inconvénients et non des moindres, lors du positionnement d'un cristal sur l'isotherme, l'élément de chauffage a cassé, par contre le thermomètre a épousé la forme du cristal sans se casser, ceci est dû au fait que la couche d'argent est beaucoup plus plastique que la couche d'inox.

Sur la photo 3 apparaît des cassures de l'élément de chauffage en inox , on peut voir sur cette photo la forme du cristal positionné sous l'élément de chauffage.

III.3.2. Tungstène-titane

Nous avons décidé d'utiliser d'autres matériaux, comme le Tungstène-Titane(WTi) qui est un alliage ayant une résistivité proche de celle de l'inox, mais comme les couches minces de WTi adhèrent très bien sur le polymère, elle arrivent par contraintes thermiques à déchirer la membrane. Nous avons donc abandonné cette solution.

Photo 3
Couche mince d'inox cassée

Après l'utilisation intensive de l'élément de chauffage des zones fragiles apparaissent (photo 4).

Pour résoudre ces problèmes, nous avons envisagé d'augmenter l'épaisseur de la couche mince en inox, malheureusement cela a eu pour effet de compliquer l'étape de gravure ionique ; en effet l'inox ayant un taux de gravure très faible, le temps nécessaire à cette opération est plus long, ce qui fragilise le polymère.

Toutes ces raisons nous ont conduit à abandonner "l'inox" comme alliage pour la fabrication des éléments de chauffage.

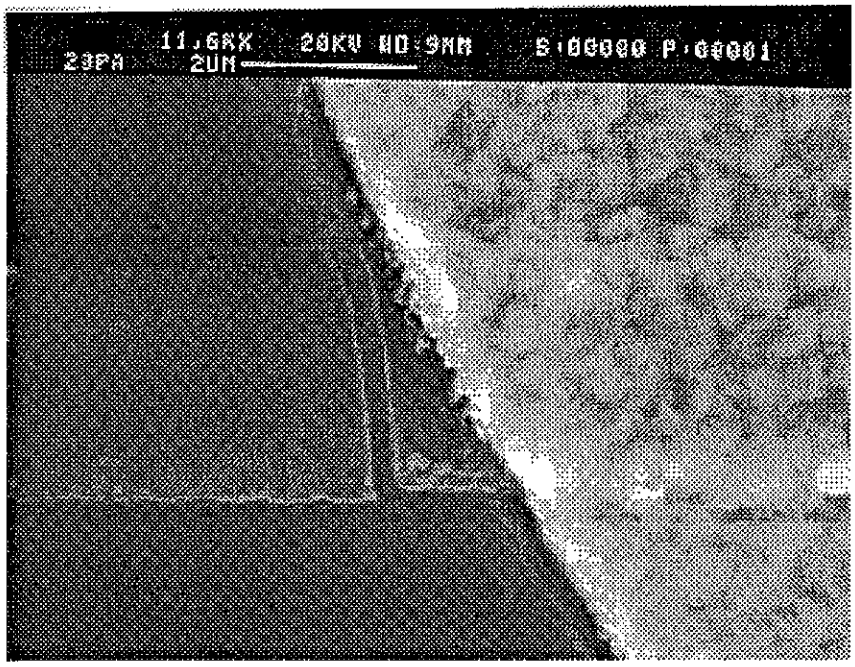


Photo 4
Cassure de l'élément de chauffage

III.3.3 - Cupronickel

Les problèmes ont été résolus en utilisants l'alliage Cuivre-Nickel (CuNi), la cible de pulvérisation a été taillée à partir d'un rondin de 70 mm de diamètre, de composition :

- Cu 84 %

- Ni 13 %

- Al 3 %

Les mesures résistives donnent :

- Un coefficient de température de résistance $\alpha = 3.5\ 10^{-4}\ K^{-1}$

- Une résistivité de $\rho = 27\ \mu\Omega cm$.

Le cupronickel adhère bien sur le polymère, il a un taux de gravure ionique plus élevé que celui de l'inox (proche de celui de l'argent), et il est

beaucoup plus mou que l'inox, il ne se casse donc pas lorsqu'on positionne le cristal sur l'isotherme.

III.4 - PROCEDE DE FABRICATION

Pour fabriquer le porte-échantillon décrit au début de ce chapitre, nous avons élaboré un procédé que nous décrivons en détail, nous allons aussi expliciter toutes les difficultés rencontrées, ainsi que les solutions adoptées pour résoudre ces différents problèmes.

III.4.1 - Préparation de la pièce

Nous découpons le porte-échantillon sous forme d'une pièce circulaire de Ø = 30 mm à partir d'un rondin de cuivre (figure 8), nous avons choisit le cuivre car c'est un bon conducteur thermique.

Nous perçons huit trous de 2 mm de diamètre sur cette pièce pour sa fixation (figure 9). Nous amincissons mécaniquement le centre de cette pièce jusqu'à 200 µm sur un diamètre de 5 mm, cette pièce a une masse de 4 grammes.

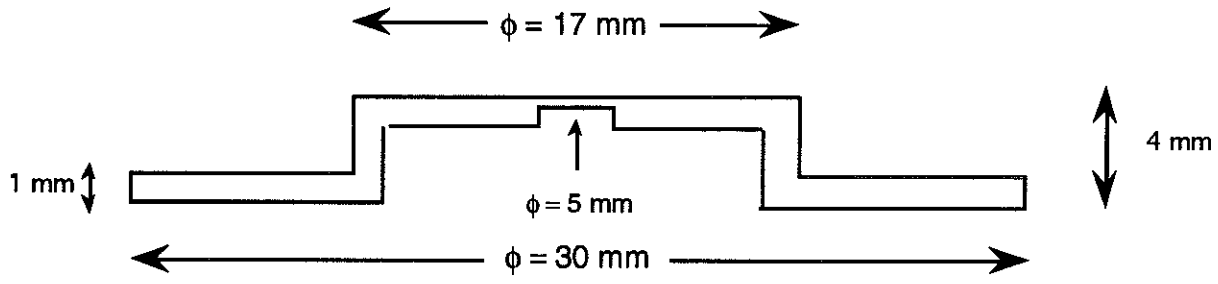


Figure 8 Porte-échantillon

L'amincissement est fait mécaniquement au tour, des essais d'amincissement par électroérosion ont été faits mais n'ont pas donné de résultats satisfaisants car l'érosion du cuivre ne s'est pas fait uniformément.

L'état de surface sur lequel le polymère (PPQ) est déposé doit être parfait, aucune rugosité ou irrégularité ne doit être présente, tout défaut risque d'engendrer un mauvais étalement du PPQ.

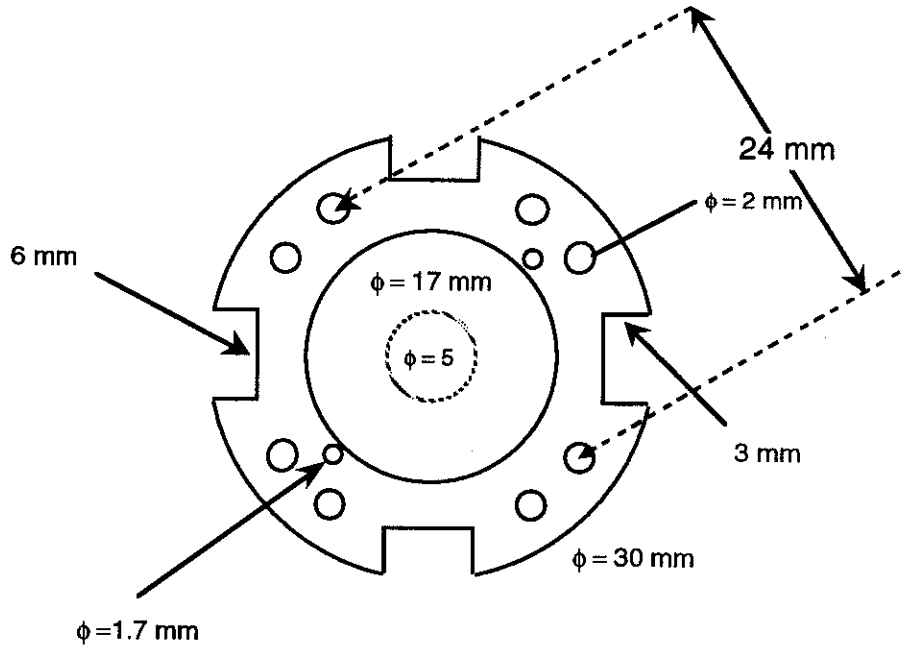


Figure 9
Porte-échantillon vue de dessus.

Pour améliorer l'état de surface de la pièce, on polit la surface centrale de diamètre Ø = 17 mm avec du papier abrasif de granulosité 600 puis 1200 et on finit le polissage avec de la pâte diamant (6 µm, 3 µm et 1 µm), la pièce est ensuite correctement nettoyée dans un bac à ultrasons avec de l'alcool.

On étale sur cette pièce un polymère (PPQ) dilué avec des solvants qui une fois recuit se solidifient, le polymère a une épaisseur de 2 à 5 µm.

Après avoir fait tout les dépôts métalliques et la lithographie nécessaire pour fabriquer les thermomètres et les éléments de chauffage, on attaque chimiquement le centre de la pièce en cuivre.

On obtient ainsi une membrane suspendue en peau de tambour sur un diamètre de 5 mm qui va servir de support au cristal.

III.4.2 - Traitement thermique de séchage

Le polymère utilisé pour la fabrication du porte-échantillon est le polyphenylquinoxaline (PPQ) qui présente un certain nombre d'avantages[3].

Il est d'une grande stabilité thermique, il a une faible absorption d'eau (moins de 1 %) et présente une bonne résistance à l'oxydation et aux solvants organiques. Il est aussi stable lors d'un stockage à 25°C. Le PPQ est dilué dans du metacrésol-xylène (65/35 %). Les propriétés de ce polymère sont regroupés dans le tableau 3.

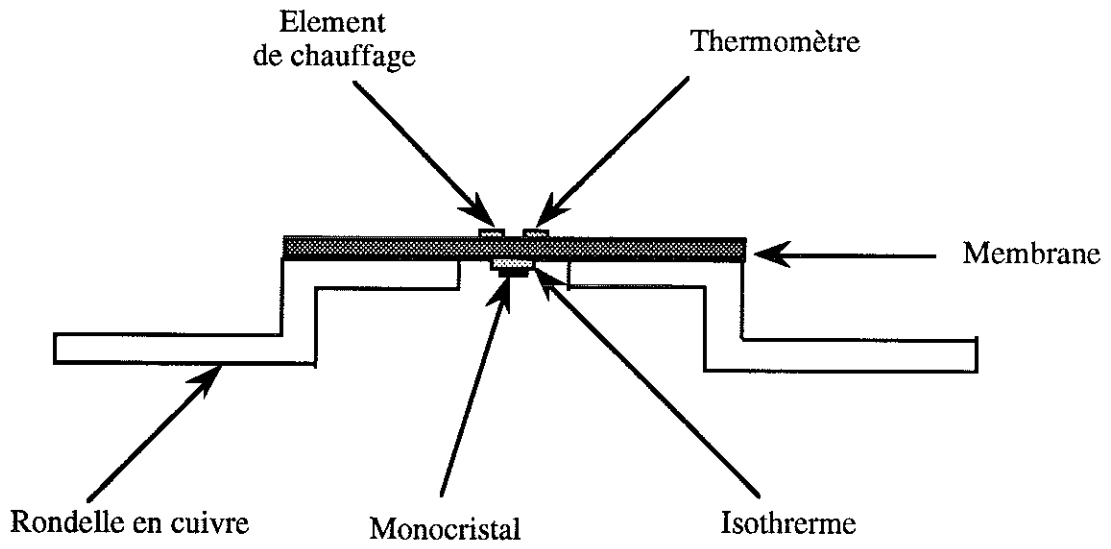


Figure 10 membrane (vue de profil)

Le PPQ est un polymère dilué dans un mélange de solvants à haute température d'ébullition, il doit être recuit uniquement pour évaporer les solvants et non pas pour effectuer une cyclisation thermique.

La figure 11 représente la procédure de recuit thermique permettant d'évaporer les solvants de façon à avoir une surface continue.

Tableau 3 propriétés physiques du polyphenylquinoxaline

Propriétés	
référence	IP 200 715
Pourcentage en solide	14 ± 1 % en poids
Viscosité	1500 ± 100 mPa.s (cps)
Solvants	métalcrésol/xylène 65/35 ± 5 % en poids
Masse volumique	1.22 g/cm^3
Constante diélectrique (1 kHz)	2.7
Température de vitrification	365 ± 5 °C
Pertes en poids à 300 °C 500 heures 300 heures	 0.5 % 2 %

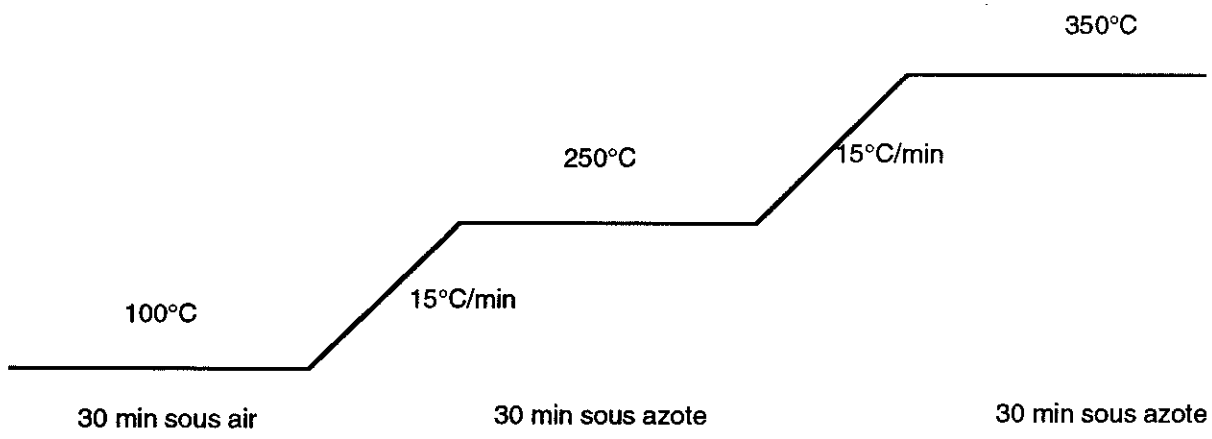


Figure 11
Montée en température

III.4.3 - Thermomètres et chauffages

La première étape pour la réalisation des motifs résistifs (chauffage et thermomètres), consiste à déposer à chaud (150°C), 2000 Å de CuNi par pulvérisation avec un plasma d'argon .

Puis on effectue une lithographie , on utilise comme masque le motif représenté par la figure 12. Le masque a été dessiné de façon à ce qu'il

comporte deux résistances de chauffages ayant 4 amenées de courant, les résistances ont une largeur de 5 µm .

On grave ensuite cette couche mince avec une source à ions à faible énergie de 500 eV pour obtenir le motif résistif de chauffage (figure 12).

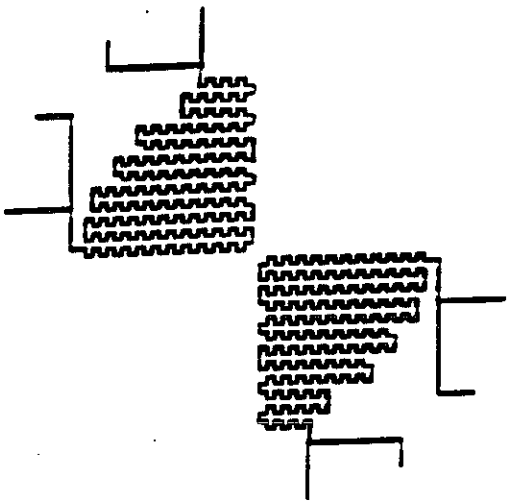


Figure 12
Résistance de chauffage (Masque 1)

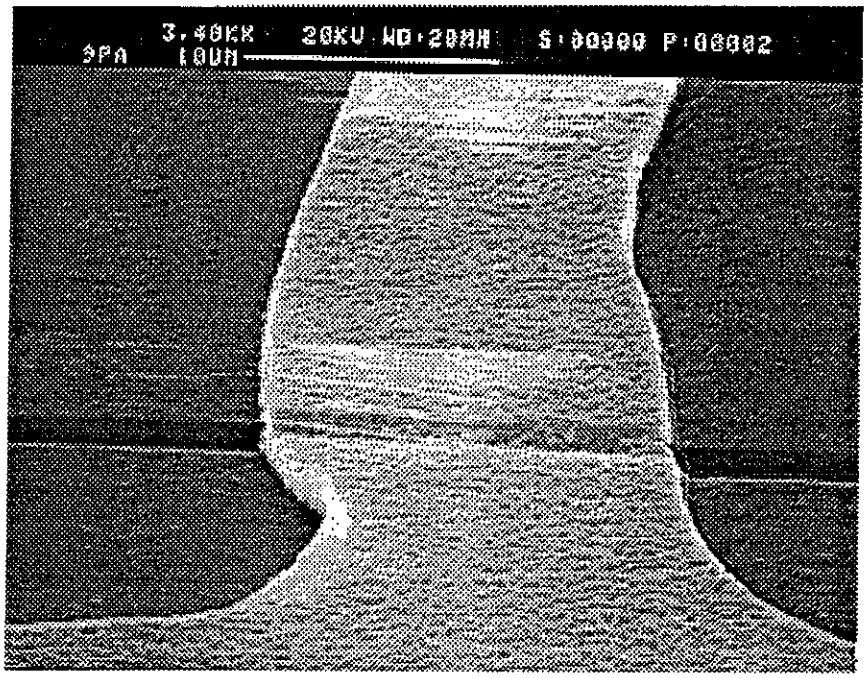


Photo 5 Sur-gravure du PPQ

La gravure doit se faire à faible tension accélératrice et à faible courant ionique car le CuNi à presque le même taux de gravure que le PPQ. A la deuxième gravure nous risquons de sur-graver le PPQ, au départ nous avions choisi de faire un dépôt circulaire au centre de 1.4 mm, puis une lithographie pour obtenir les deux éléments de chauffage. Une marche de quelques milliers d'Angströms se forme, ceci est dû au fait que le PPQ est gravé deux fois de suite, ce qui fragilise considérablement la membrane en son centre.

Le dépôt d'argent des amenées de courant est quelque fois discontinu à cause de la marche apparaissant sur le PPQ.(photo 5), dans ce cas le contact électrique ne peut pas ce faire.

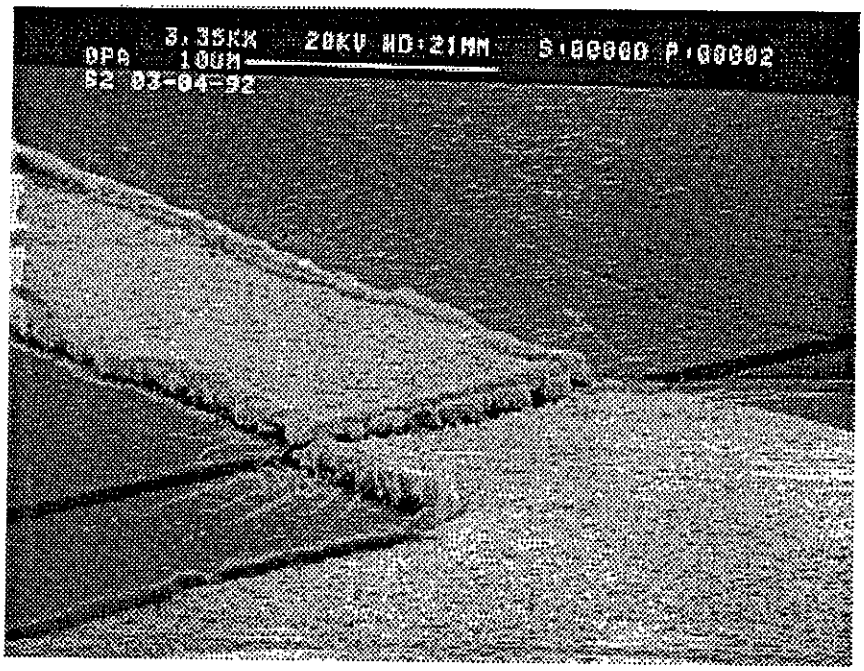


Photo 6
Discontinuité d'une amenée de courant

Pour résoudre ce problème nous avons préféré faire le dépôt sur toute la surface de la pièce, ainsi lors de la gravure ionique des éléments de chauffage, le polymère est protégé par la couche mince de cupronickel

Une fois la première phase terminée, on passe à la fabrication du thermomètre et des amenées de courant, pour cela on commence par déposer une sous-couche d'adhérence en CuNi de 300 Å par pulvérisation,

puis on évapore dessus une couche d'argent de 3500 Å à chaud 300°C, sans sortir l'échantillon de l'enceinte de dépôt.

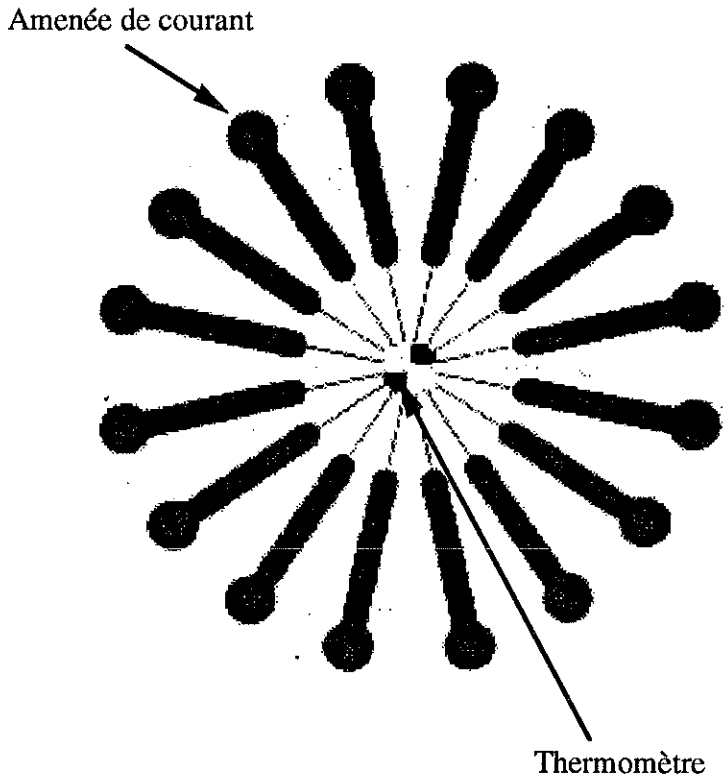


Figure 13 Masque 2: thermomètre et amenées de courant

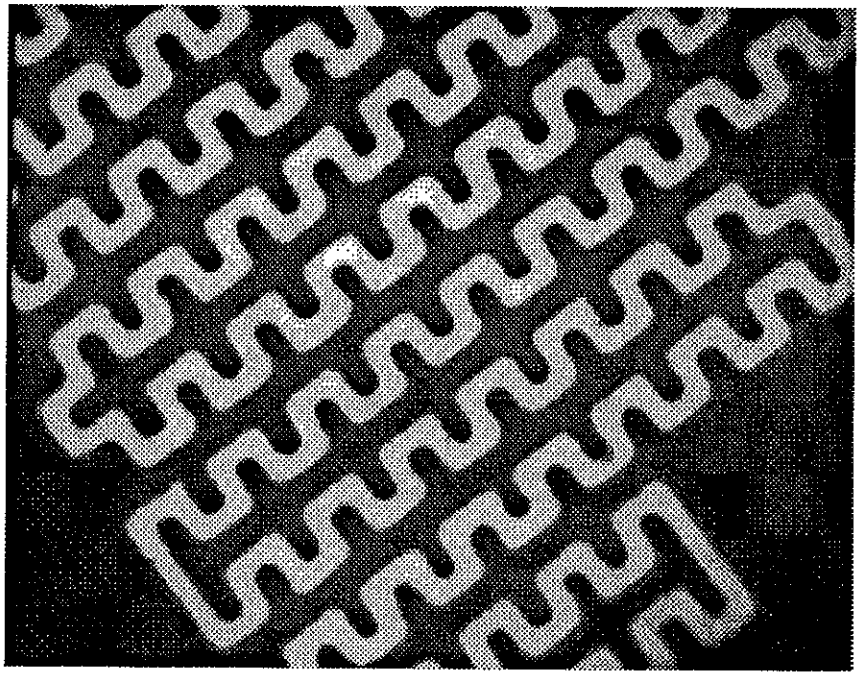


Photo 7 Thermomètre (Microscope optique)

On fait ensuite une lithographie et une gravure ionique, cette phase de gravure est un peu plus délicate que la première, car l'argent, une fois gravé au centre de la pièce, dénude le motif résistif de chauffage, pour ne pas sur-graver le motif de chauffage on réduit la valeur du courant ionique du plasma.

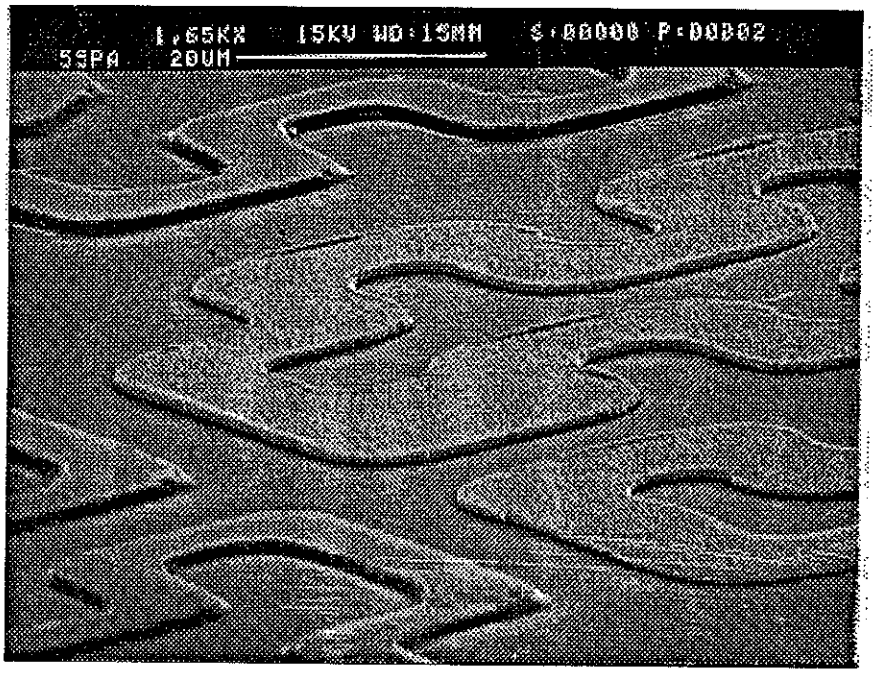


Photo 8 Thermomètre et chauffage (MEB)

On voit sur la photo 9 le centre de la membrane une fois toute les étapes de micro-lithographie terminées. L'élément de chauffage en cupronikel est le plus sombre sur la photo, et l'élément le plus clair est le thermomètre d'argent.

III.4.4 -Attaque chimique du cuivre

Cette dernière étape est la partie la plus délicate de la procédure de fabrication du porte-échantillon, car tout défaut sur la membrane ou toute attaque chimique prolongée de la pièce en cuivre peut la faire échouer.

On doit attaquer une épaisseur de 200 µm de cuivre avec de l'acide sans pour autant détériorer la membrane de PPQ, nous avons prévu de

déposer une sous-couche de protection entre le cuivre et la membrane, mais cette méthode n'a pas donné de résultats satisfaisants.

Les acides les plus couramment utilisés pour attaquer le cuivre sont l'acide nitrique HNO_3 (l'attaque avec cette acide est très rapide), et le Chlorure ferrique $FeCl_3$.

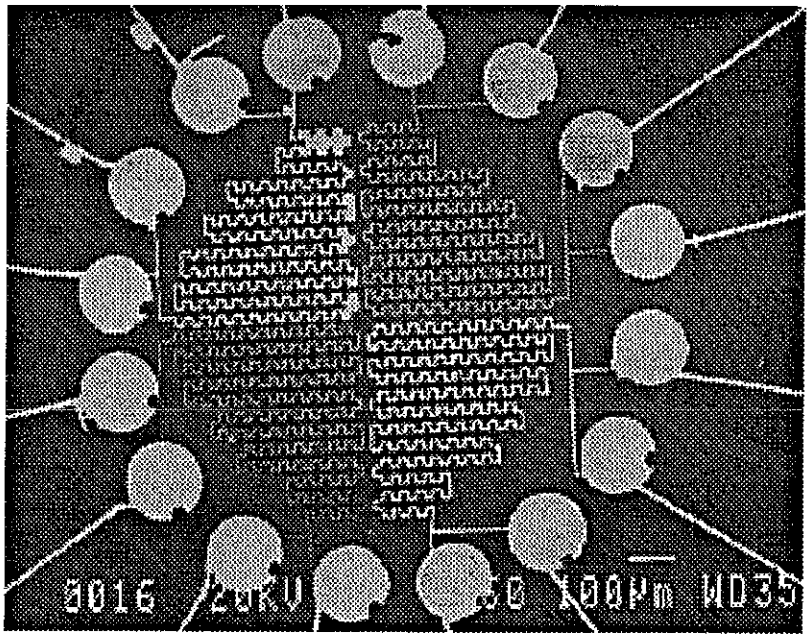


Photo 9 Membrane finie

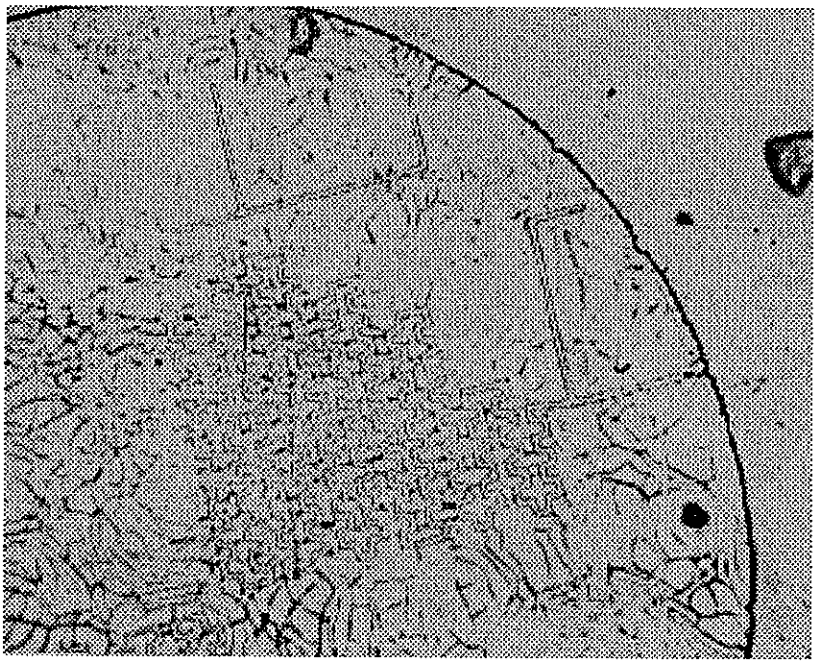


Photo 10
Effet de l'acide sur la membrane

Nous avons commencé par tremper une membrane de 5µ dans de l'acide nitrique à différentes concentrations durant les mêmes laps de temps, si la concentration en acide est trop forte la membrane est sérieusement attaquée et présente des fissures, les motifs résistifs sont attaqués et décollés.

Sur la photo 10 nous voyons clairement l'effet de l'acide sur la membrane, on voit aussi apparaître la marche au centre de l'isotherme, ainsi que la trace de l'élément de chauffage qui a été complètement attaqué par l'acide. Sur les photographies 11, 12 et 13, nous voyons l'effet de l'acide sur les amenées de courant et sur la membrane.

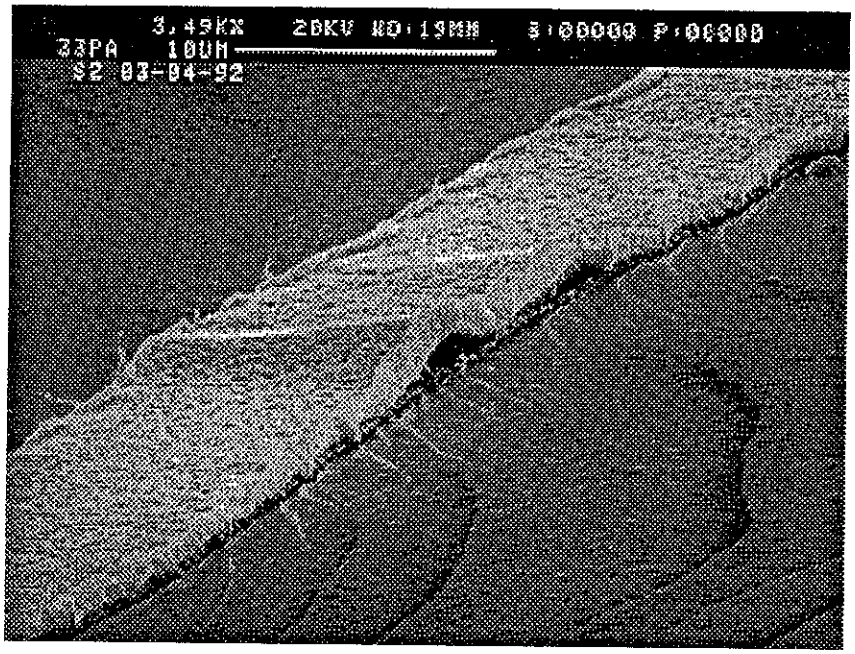


Photo 11
Décollement des amenées d'argent

La membrane est aussi perméable au chlorure ferrique, mais elle est beaucoup moins détériorée par cette solution chimique.

En conclusion pour ne pas détériorer la membrane, l'attaque chimique doit être rapide et l'acide peu concentré.

Une fois l'attaque chimique du cuivre terminée on rince le porte-échantillon abondamment à l'eau distillée, on le sèche à 100°C pour évaporer toute l'eau absorbée.

Photo 12 Décollement des amenées d'argent

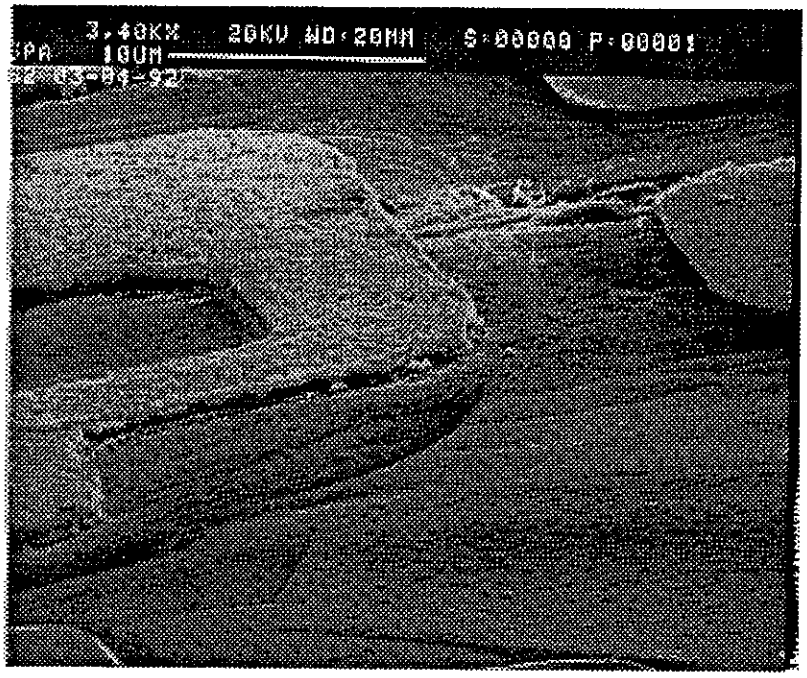


Photo 13 Détérioration de la membrane

III.4.5 - Isotherme

On dépose ensuite sur l'autre face au milieu de la membrane une couche mince en cupronickel de 200 Å d'épaisseur comme sous-couche d'adhérence à 200°C, puis on dépose une couche d'or de 5000 Å d'épaisseur à 200 °C pour définir l'isotherme..

Nous arrivons ainsi à obtenir un porte-échantillon ayant une chaleur spécifique de l'ordre de 6 à 9 μJ/K, comportant deux thermomètres et deux éléments de chauffage.

Procédé de fabrication d'un porte-échantillon

1- *Préparation de la pièce en cuivre*

- Usinage de la pièce en cuivre
- Polissage 600,1200, 6µm, 3µm,1 µm
- Nettoyage de la pièce au trichloroéthylène dans un bac à ultrasons
- Rinçage à l'alcool

2- *Traitement thermique de séchage du polymère*

- Etallement du PPQ à la tournette à 3000 tpm durant 30 s

- Recuit:

  100°C sous air, pendant 30 minutes
  250°C sous azote pendant 30 minutes
  350°C sous azote pendant 30 minutes

4 - *Elements de chauffage*

- Dépôt par pulvérisation d'une couche mince de 2000 Å de CuNi sur le PPQ à 150°C à une pression d'argon de 5 10^{-3} mbar

5 - *Première lithographie*

- Masque 1
- Résine AZ 4620, 4000 tpm, 30 s
- Recuit 90°C sous air, 2 min
- Exposition sous une lampe U.V. : 16 s, 3.4 mW/cm^2
- Révélateur, 45 s
- Recuit 120°C sous air, 5 min

6 - *Gravure ionique*

- Source basse énergie Veeco:
  - Pression : P = 10^{-4} Torr
  - Cathode : I = 9.5 A, V = 6 V
  - Décharge : I = 0.7 A, V = 60 V

- Energie du faisceau : I = 30 mA, V = 500 V
- Accélérateur : I = 18 mA, V = 120 V
- Neutraliseur : I = 2.8 A

7 - Thermomètres

• Dépôt par pulvérisation d'une sous-couche d'adhérence en CuNi de 200 Å, sous une pression d'argon de $P = 5\ 10^{-3}$ mbar

• Dépôt par évaporation d'une couche mince d'argent de 3500 Å à 300°C, sous une pression d'argon de $P = 5\ 10^{-7}$ mbar

8 - Seconde lithographie

• Masque 2
• Résine AZ 4620, 4000 tpm, 30 s
• Recuit 90°C sous air, 2 min
• Exposition sous une lampe U.V. : 16 s, 3.4 mW/cm^2
• Révélateur, 45 s
• Recuit 120°C sous air, 5 min.

9 - Gravure ionique

• Source basse énergie Veeco:
- Pression : $P = 10^{-4}$ Torr
- Cathode : I = 9.5 A, V = 6 V
- Décharge : I = 0.7 A, V = 60 V
- Energie du faisceau : I = 30 mA, V = 500 V
- Accélérateur : I = 18 mA, V = 120 V
- Neutraliseur : I = 2.8 A

10 - Attaque chimique du cuivre

• Attaque chimique du cuivre avec deux solutions chimiques:
- Acide nitrique dilué à 50% durant 6 min.
- Chlorure ferrique à 50°C durant 45 min.

11 - <u>Dépôt de l'isotherme</u>

- Dépôt d'une sous couche d'adhérence en CuNi de 200 Å à 200°C
- Dépôt d'une couche mince d'or de 5000 Å à 200°C

III.5 - CONDUCTANCES THERMIQUES

Il est nécessaire de mesurer les conductances thermiques K_{th}, K_e, K_h et K_b, pour savoir si notre porte-échantillon satisfait aux conditions citées dans le chapitre II :

$$(\omega \tau_i)^2 << 1$$

et

$$(\omega \tau)^2 >> 1$$

avec,

K_{th} Conductance thermique entre les thermomètres et le porte-échantillon.

K_e Conductance thermique entre l'échantillon et le porte-échantillon.

Kh Conductance thermique entre l'élément de chauffage et le porte-échantillon.

Kb Conductance thermique entre le porte-échantillon et la ligne de base.

III.5.1 - Conductance thermomètre - porte-échantillon

Pour mesurer la conductance thermique entre le thermomètre et le porte-échantillon, nous utilisons le dispositif représenté par la figure 14.

La température du support en cuivre est régulée à 100 K, cette température est mesurée en injectant un faible courant continu dans le premier thermomètre de façon à ce que ce courant de mesure n'induise pas un écart de température entre le thermomètre et le support en cuivre. Dans ce cas, on considère que la température du premier thermomètre est celle de son support.

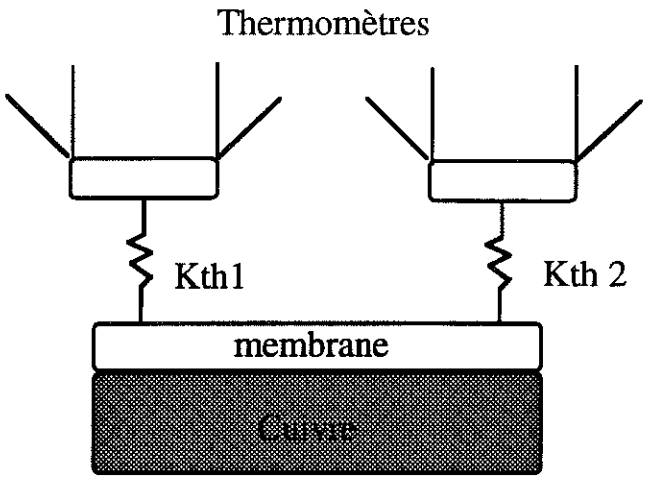


Figure 14

De le second thermomètre est injecté un courant continu variable beaucoup plus important que celui permettant la lecture de la température du support en cuivre, il en résulte une surchauffe du second thermomètre.

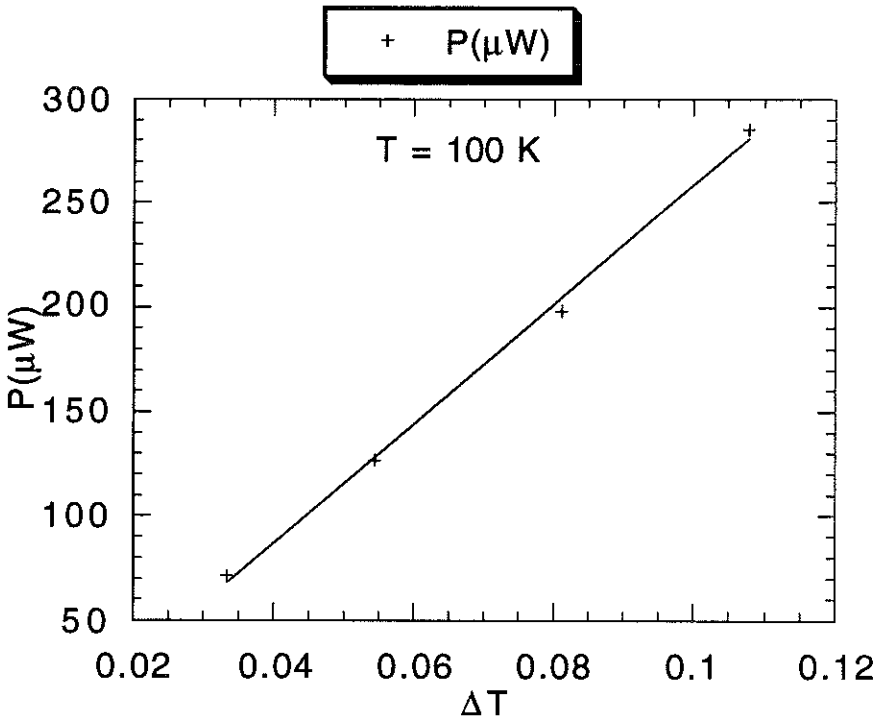


Figure 15

En mesurant la variation de résistance résultant de l'élévation de température du second thermomètre et en connaissant la loi de variation de

la résistance du thermomètre en fonction de la température, on peut déduire l'écart de température ΔT entre les deux thermomètres.

A partir de la courbe $P = f(\Delta T)$ (figure 15) on trouve :

$$K_{th}\ (100\ K) = 3.00 \pm 0.15\ mW/K$$

Sachant que la surface du thermomètre est de $3 \pm 0.5\ 10^{-3}\ cm^2$, la conductance par unité de surface du thermomètre est donc de:

$$\boxed{k_{th}(100\ K) = 1 \pm 0.2\ W/K\ cm^2}$$

III.5.2 - Conductance chauffage - porte-échantillon

Nous refaisons la même expérience que précédemment, mais cette fois avec un thermomètre de mesure, et une résistance de chauffage en couche mince.

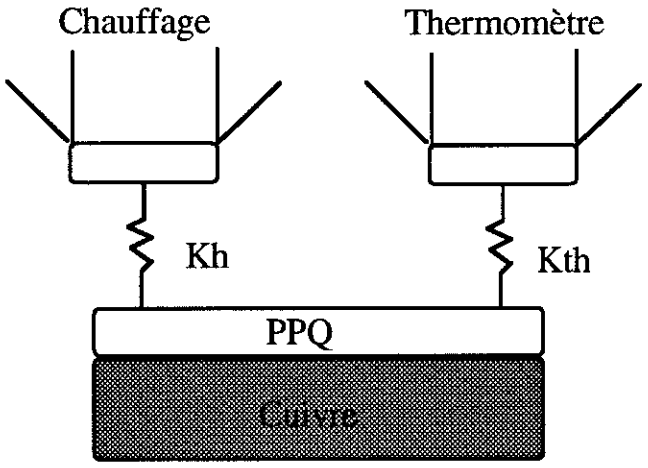


Figure 16

Nous régulons la température du support de cuivre à 100 K, puis nous injectons un courant pour élever la température de l'élément de chauffage de quelques degrés, on trace ainsi $P = f(\Delta T)$, on en déduit la conductance thermique entre l'élément de chauffage et le porte-échantillon.

$$K_h\ (100\ K) = 3.00 \pm 0.15\ mW/K$$

Sachant que la surface d'un élément de chauffage est de $3 \pm 0.5\ 10^{+3}$ cm^2 , la conductance par unité de surface d'un élément de chauffage est de:

$$\boxed{k_h(100\ K) = 1 \pm 0.2\ W/Kcm^2}$$

III.5.3 - Conductance échantillon - porte-échantillon

Le couplage entre l'échantillon et le porte-échantillon se fait par l'intermédiaire d'une sous-couche d'or, après avoir décapé une des surfaces de l'échantillon par bombardement ionique, on dépose une couche mince d'or d'environ 2000 Å, on dépose ensuite sur la partie centrale du porte-échantillon une sous-couche d'or ayant pour rôle d'isotherme, puis on "colle" l'échantillon sur la partie centrale du porte-échantillon en le posant dessus à 200 °C de façon a faciliter la diffusion or-or.

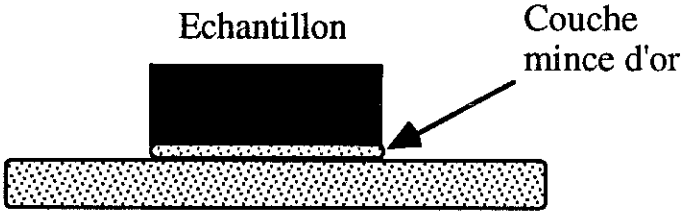


Figure 17

On admet que la conductance par unité de surface k_e entre l'échantillon et le porte-échantillon n'est pas très différente de celle de la conductance thermique par unité de surface entre l'or et un polymère soit :

$$\boxed{k_e(100\ K) = 1 \pm 0.2\ W/Kcm^2}$$

III.5.4. Conductance porte-échantillon - ligne de base

Pour déterminer la conductance entre le porte-échantillon et la ligne de base, nous régulons la température de l'isotherme du porte-échantillon

50 et 130 K, la ligne de base est à 4 K. Nous obtenons ainsi la courbe P = f(T).

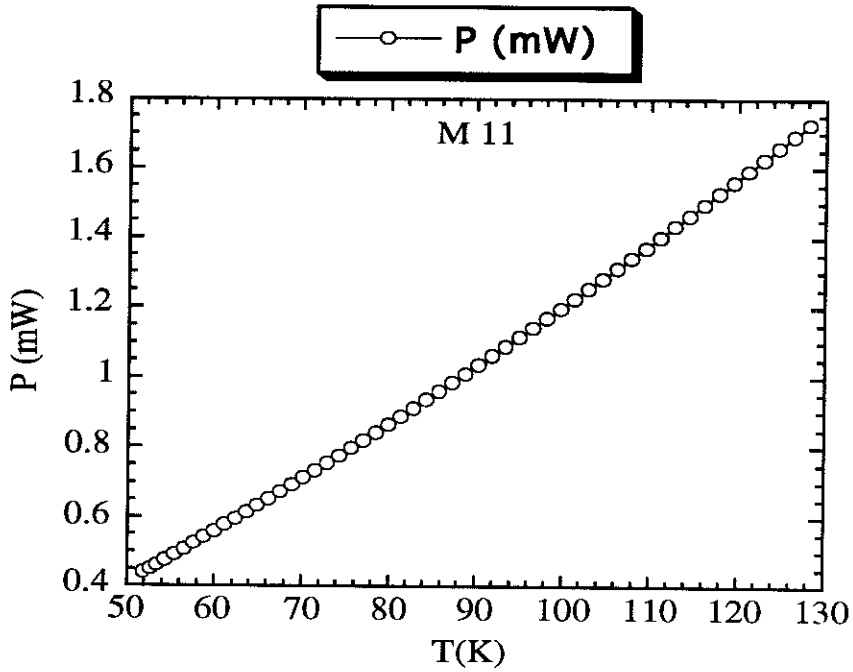


Figure 18

A partir de cette courbe, nous arrivons à déduire la conductance moyenne entre le porte-échantillon et la ligne de base :

$$K_b(100\ K) = 12.5 \pm 0.1\ \mu W/K$$

Ce résultat est en accord avec la valeur calculée, en effet on sait que la conductance thermique entre le porte-échantillon et la ligne de base est due à :

- La conductance thermique longitudinale de la membrane en polymère K_1

- La conductance thermique des amenées de courant K_2.

La conductance thermique longitudinale de la membrane peut être calculée en considérant la membrane comme étant un cylindre de 5 µm d'épaisseur et de 2.5 mm de rayon, au centre de laquelle est définie une isotherme de 0.7 mm de rayon.

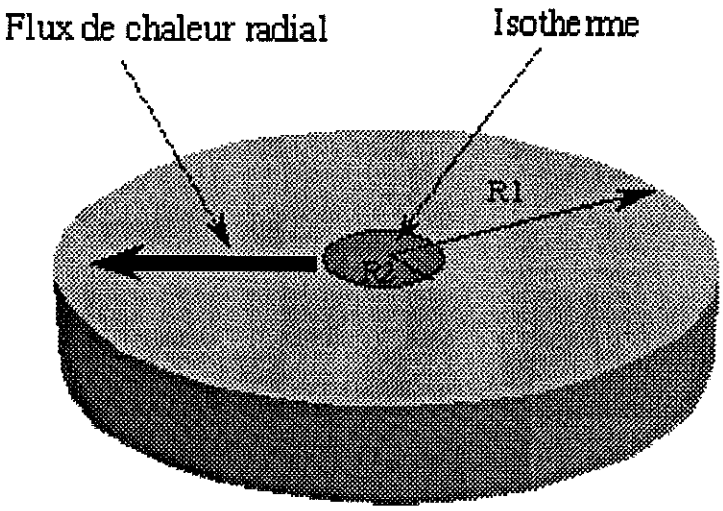


Figure 19
Conductance due à la membrane

La conductance thermique moyenne dans le cas d'un flux de chaleur radial allant du centre de l'isotherme vers l'extérieur s'écrit :

$$K_1 = \frac{2\,\pi\,e\,I}{Ln(R_1/R_2)}$$

"e" étant l'épaisseur de la membrane, et "I" l'intégrale de la conductivité thermique du polymère, on trouve dans les tables [12] :

$$I = \int_4^{100} \lambda_{polymère}\, dT \approx 200 \text{ mW/cmK}$$

Nous trouvons une conductance moyenne de 3.6 µW/K due à la conduction thermique longitudinale de la membrane.

A cela il faut rajouter la conductance thermique due aux amenées de courant , il y en a seize de 3500 Å d'épaisseur de 14 µm de largeur et de 2.15 mm de longueur.

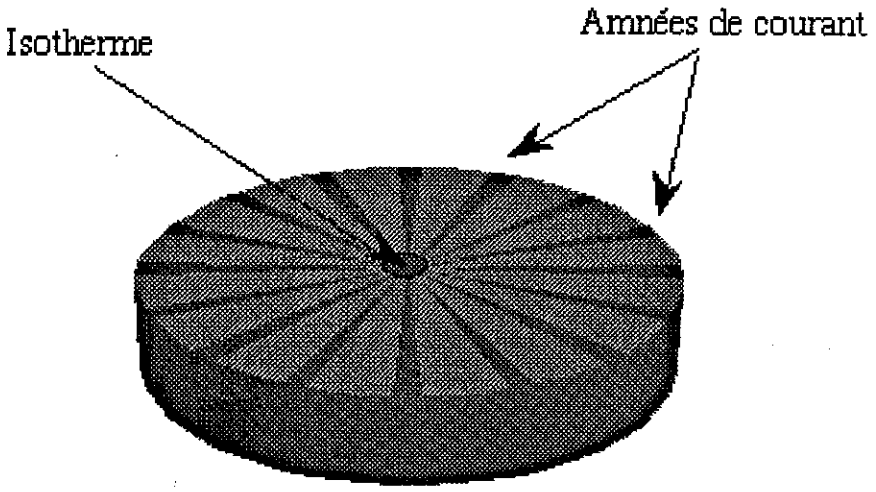


Figure 20 Conductance due aux amenées de courant

Comme l'intégrale de la conductivité thermique de l'argent de 4 à 100 K est de [12] :

$$I = \int_4^{100} \lambda_{argent}\, dT \approx 256 \text{ W/cmK}$$

La conductance thermique due aux amenées de courant est de:

$$\boxed{K_2 = 9.7\ \mu W/K}$$

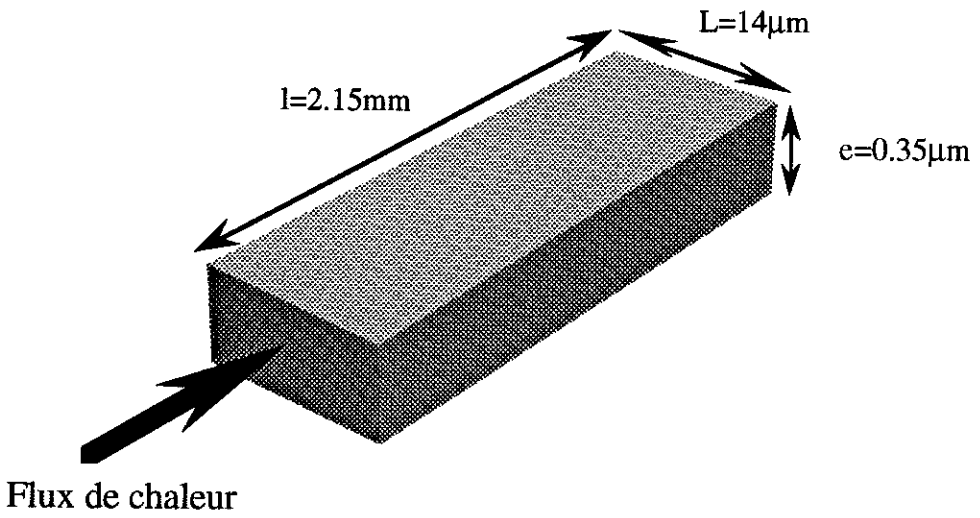


Figure 21 Amenées de courant

Au total la conductance thermique entre le porte-échantillon et la ligne de base est de :

$$\boxed{K_b(100\ K) = K_1 + K_2 = 13.3\ \mu W/K}$$

Ce qui est en accord avec la valeur mesurée $K_b = 12.5 \pm 0.1\ \mu W/K$.

III.6 - ESTIMATION DES DIFFERENTS FACTEURS

Dans cette section, nous allons estimer la capacité calorifique du porte-échantillon et des différents addenda (thermomètres, chauffages, et isotherme), ainsi que les différentes constantes de temps rentrant en jeu dans l'équation (42) du chapitre II. Nous allons aussi estimer les autres facteurs qui interviennent dans la mesure de la chaleur spécifique.

III.6.1 - Capacité calorifique

Les échantillons d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, dont nous voulons mesurer la chaleur spécifique, ont une masse d'environ 50 µg, comme la chaleur spécifique de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ à 100 K est de 0.2 J/gK ils ont donc une capacité calorifique de :

$$C_e(100\ K) = 10\ \mu J/K$$

La partie du porte-échantillon qui contribue à la chaleur spécifique totale est une membrane polymère de forme cylindrique de 3 à 5 µm d'épaisseur et un diamètre de 1.4 mm, la capacité calorifique du polymère est d'environ 0.7 J/gK à 100 K [12]. Pour une épaisseur de 5 µm:

$$C_m\ (100\ K) = 6 \pm 1\ \mu J/K$$

Nous avons regroupé dans le tableau suivant toutes les contributions des addenda (thermomètres, chauffages, isotherme) et de la membrane à la chaleur spécifique totale.

Elément	Matériaux	C(100 K) J/gK	C(100 K) μJ/K
Thermomètres	Ag	0.19	0.40
Chauffages	CuNi	0.29	0.20
Isotherme	Au	0.19	3.00
Porte-échantillon	PPQ	0.70	6.00
Total			9.60

On remarque que la contribution des addenda à la chaleur spécifique totale reste faible, par contre celle du porte-échantillon est importante.

III.6.2 - Constantes de temps thermique

Il est très important d'estimer les différentes constantes de temps thermique du système pour voir s'il satisfait aux deux conditions précédemment énumérées, à savoir :

$$\omega^2 (\tau_e + \tau_{th} + \tau_h + \tau_{int})^2 << 1$$

et

$$(\omega \tau)^2 >> 1$$

a) Thermomètre

Nous avons déjà mesuré la conductance thermique entre le thermomètre et le porte-échantillon :

$$K_{th} (100 \text{ K}) \approx 3 \text{ mW/K}$$

La capacité calorifique d'un thermomètre est de :

$$C_{th}(100 \text{ K}) \approx 0.2 \text{ μJ/K}$$

On en déduit une constante thermique $\tau_{th} = \frac{C_{th}}{K_{th}}$ de :

$$\boxed{\tau_{th} \approx 0.1 \text{ ms}}$$

b) Chauffage

La conductance thermique du chauffage est du même ordre de grandeur que celle du thermomètre, sa chaleur spécifique est de:

$$C_h(100\ K) \approx 0.1\ \mu J/K$$

Ce qui fait une constante de temps thermique de :

$$\boxed{\tau_h \approx 0.05\ ms}$$

c) Echantillon

Les monocristaux d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ utilisés ont une chaleur spécifique de :

$$C_e(100\ K) \approx 10\ \mu J/K$$

La conductance entre l'échantillon et le porte-échantillon par unité de surface est de :

$$k_e\ (100\ K) \approx 1\ W/Kcm^2$$

Ramené à la surface de l'isotherme la conductance entre l'échantillon et le porte-échantillon est de:

$$K_e\ (100\ K) \approx 15\ mW/K$$

Ce qui donne une constante de temps thermique de l'échantillon de :

$$\boxed{\tau_e \approx 0.6\ ms}$$

d) Diffusivité interne de l'échantillon

Nous avions déjà donné l'expression de la constante de temps thermique interne due à la diffusivité :

$$\tau_{ie} = \frac{L^2}{\sqrt{90}\, D_e}$$

A 100 K la diffusivité de l'échantillon est de $D_e = 0.08$ cm^2/s pour une épaisseur de 50 µm on trouve une constante de temps de :

$$\tau_{ie} = 0.03 \text{ ms}$$

Cette valeur reste négligeable devant les autres constantes de temps thermiques.

e) Terme 2 Kb/3Kp du porte-échantillon

Sachant que la conductivité thermique du porte-échantillon se fait par l'intermédiaire de la couche mince d'or qui définit l'isotherme, la conductance du porte-échantillon est de l'ordre de :

$$K_p = 6.8 \text{ mW/K}$$

On trouve un rapport de :

$$\frac{2\,K_b}{3\,K_p} \approx 10^{-3}$$

Ce terme est donc négligeable devant les constantes thermiques du système, de plus il ne dépend pas de la fréquence.

f) Diffusivité interne du porte-échantillon

A 100 K la diffusivité interne de la membrane est de 4.3 10^{-3} cm^2/s, son épaisseur étant de 5 µm, la constante de temps due à la diffusivité interne est de :

$$\tau_{int} = 6 \text{ µs}$$

Cette valeur est aussi négligeable devant les autres constantes de temps.

g) Constante de temps de l'ensemble

La conductance entre le porte-échantillon et la ligne de base à 100 K est de :

$$K_b\ (100\ K) \approx 12.5\ \mu W/K$$

La chaleur spécifique totale s'écrit :

$$C = C_e + C_m + C_a$$

Où C_m représente la chaleur spécifique du porte-échantillon (membrane), C_a représente la chaleur spécifique des addenda :

$$C(100\ K) \approx 20\ \mu J/K$$

On obtient une constante de temps de d'environ :

$$\boxed{\tau \approx 1\ s}$$

III.6.3 - Pertes par rayonnement thermique

Jusqu'à présent nous avons négligé les pertes par rayonnement, ces pertes se font essentiellement par les deux faces de la surface de l'isotherme. L'isotherme étant un cylindre de 1.4 mm de diamètre, cela représente une surface effective de $S = 3\ 10^{-6}\ m^2$.

La loi de Stefan donne l'expression de la puissance échangée par deux corps à des températures différentes :

$$\boxed{P = S\ \varepsilon\ \sigma\ (T_c^4 - T_f^4)}$$

Où ε représente l'émissivité de l'isotherme en or, on prend $\varepsilon = 0.1$ à 100 K.

T_c étant à 100 K, nous trouvons une puissance de 2 μW ce qui représente 2 10^{-3} de la puissance dissipée pour élever la température de l'échantillon à 100 K.

III.6.4 - Terme additif

Si on module la température de l'isotherme en injectant un courant alternatif dans un des chauffages, le thermomètre continu étant polarisé va ajouter une puissance alternative à la même fréquence que la modulation.

Si les conditions d'adiabaticité sont satisfaites la modulation de température devient :

$$\delta T_{th} = \{ \frac{P_o}{C\omega} + \frac{\delta R_{th} I_{th}^2}{C\omega} \} \cos(\omega t - \varphi)$$

Il faut comparer le second terme de l'équation au premier ; sachant que la pente du thermomètre est $\frac{dR_{th}}{dT}$:

$$\delta R_{th} = \frac{dR_{th}}{dT} \delta T_{th}$$

La puissance due à la variation du thermomètre :

$$P = P_o \frac{dR_{th}}{dT} \frac{I_{th}^2}{C\omega}$$

Ce qui représente 8 10^{-5} fois la puissance alternative P_o, nous pouvons donc le négliger. Le courant de polarisation du thermomètre I_{th} est de 1 mA.

III.6.6 - Vibrations

Pour réduire tout apport d'énergie due aux vibrations de l'entourage du cryostat, nous avons prévu d'isoler le cryostat du sol avec des amortisseurs à air, dont la fréquence de résonance est loin de la fréquence de travail.

III.7 - CONCLUSION

Nous sommes arrivés à fabriquer un porte-échantillon satisfaisant les conditions énumérées en début de ce chapitre, en effet ce porte-échantillon à une faible chaleur spécifique équivalente à un cristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 à 50 µg, il comporte :

- Deux thermomètres d'argent de résistance de 10 Ω à 100 K
- Deux éléments de chauffage de résistance de 500 Ω à 100 K
- Une isotherme circulaire de 1.4 mm de diamètre.

Bibliographie du chapitre III

1. Thin Film Processes (Ed. by J.Vossen and W.Kern, Academic Press, 1978).

2. Handbook of thin film technology (Ed. by L.I.Maissel and R.Glang McGraw-Hill, 1970).

3. A.Schiltz *et al, 1st Sympo.Tech.Europ.Poly, Montpellier Mai* (1989).

4. J. Curran, *Vaccum* **34**, 343 (1984).

5. S. Fonash, *Solid State Tech* 150 (Jan1985).

6. H.Kaufman *et al*, Characteristics, Capabilities, and Application of Broad-Beam Sources (Commonwealth Scientific Corporation)

7. L. Holland, Vacuum deposition of thin film (Chapman and Hall Ltd, 1956).

8. H. Kaufman, *J.Vac.Sci.Tech* **15**, 272 (1978).

9. H. Kaufman, *J.Vac.Sci.Tech* **21**, 725. (1982).

10. P. Martin, *Jour Mat Sci* **21**, 1 (1986).

11. D. O'Kane, *J.Vac.Sci.Tech* **13**, 567 (1974).

12. Handbook of chemistry and physics (édition n° 60, CRC Press, inc)

CHAPITRE IV

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Dans ce chapitre nous décrivons en détail le dispositif cryogénique et électronique utilisé pour mesurer la chaleur spécifique de petits échantillons, nous traitons le principe et la procédure de mesure, ainsi que les performances obtenues.

IV.1 - CRYOSTAT

Le dispositif expérimental est plongé dans un cryostat à hélium liquide dont la partie inférieure a un diamètre utile de 60 mm, il est constitué de deux enceintes munies de leurs propre vide d'isolement, l'une est super isolée et contient 23 litres d'azote, l'autre 15 litres d'hélium liquide.

Afin d'isoler le cryostat des vibrations mécaniques extérieures, nous l'avons posé sur un bloc en béton de 200 Kg qui repose sur 3 amortisseurs pneumatiques supportant une pression de 4 bars. Toutes les liaisons mécaniques sont souples (figure 2).

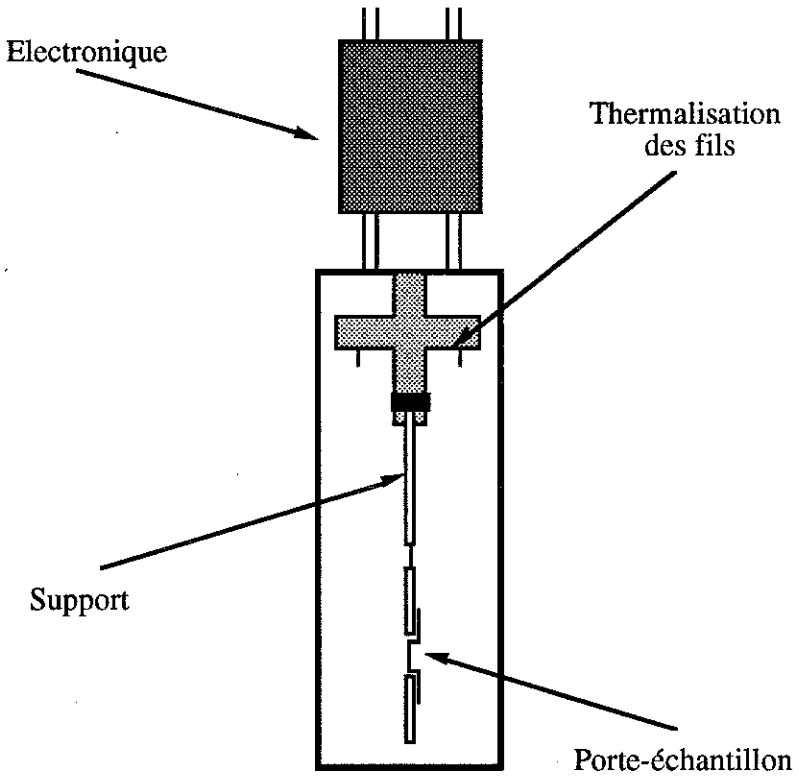


Figure 1 Calorimètre

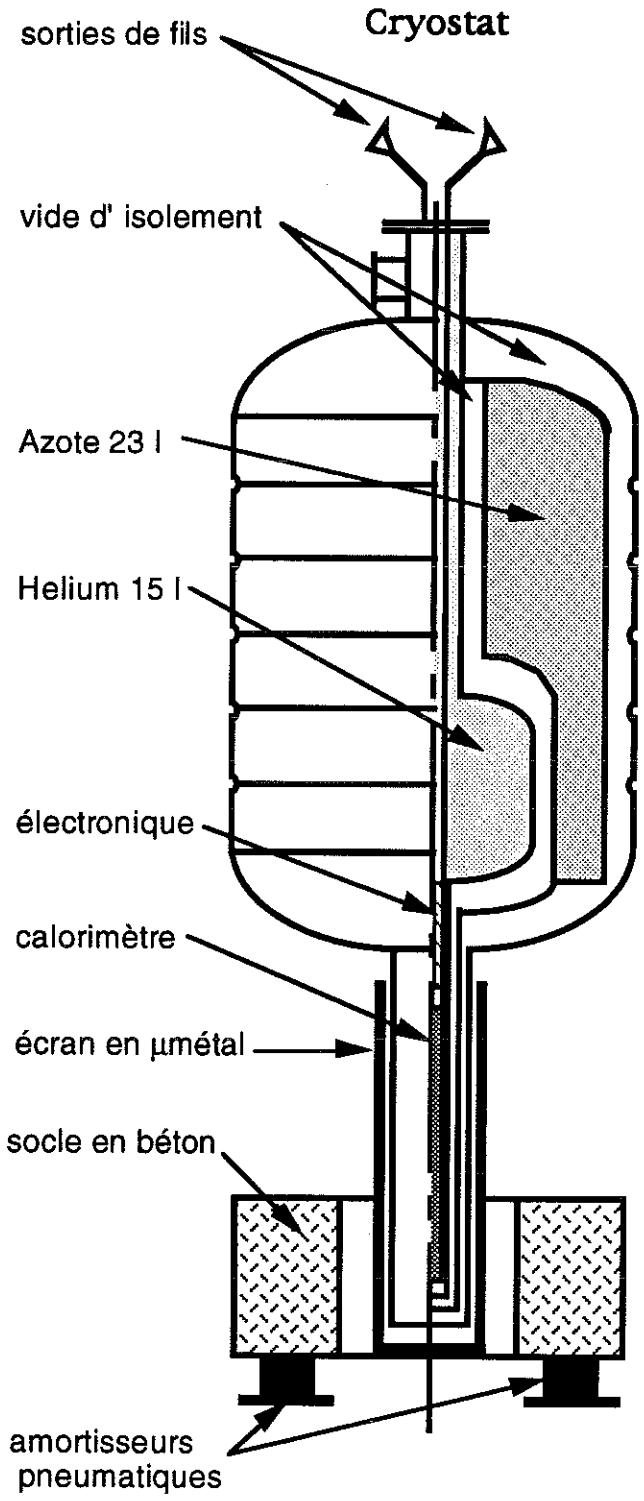


Figure 2 Cryostat

IV.2 - CALORIMETRE

Le porte-échantillon décrit au chapitre III, est fixé sur un support en cuivre à l'aide de deux vis de 2 mm de diamètre. Le support est lui même fixé sur le calorimètre (figure 1) avec une vis doré (Ø = 6 mm), cela afin d'améliorer le contact thermique entre le calorimètre et le support. On fait un vide primaire dans le calorimètre et on le place au fond du cryostat dans de l'hélium liquide. Les fils électriques venant de l'extérieur sont thermalisés à 4 K en haut du calorimètre.

Nous avons réalisé un premier support, mais l'inconvénient de ce support est de faire apparaître un gradient thermique le long du porte-échantillon, pour résoudre ce problème nous avons conçu un second support dont la température est identique en tout point, et qui nous a permis d'obtenir une grande stabilité sur la température moyenne.

IV.2.1 - Le premier support

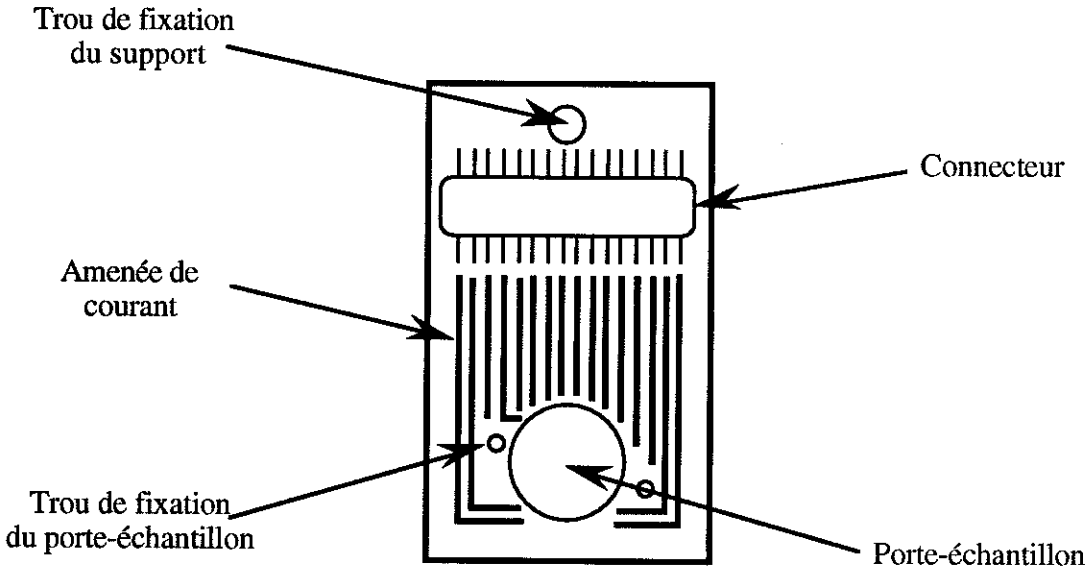


Figure 3
Le premier support

Le premier support a été réalisé à partir d'une plaque en cuivre (*thermal clad*) sur laquelle est déposée une couche de polymère en guise d'isolant électrique, elle même recouverte d'une couche mince de cuivre, sur cette plaque nous avons gravé toutes les connexions électriques.

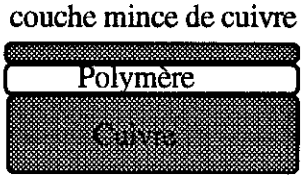


Figure 3 Thermal clad

Le support est fixé au calorimètre avec une vis dorée (Ø = 6 mm), le porte-échantillon est par contre fixé au support avec deux vis nylon, pour minimiser les échanges thermique des fixations. Entre le porte-échantillon et le support nous fixons une liaison thermique calibrée ainsi que deux thermomètres en platine. Lors de l'étalonnage des thermomètres, nous régulons la température du support entre 30 et 150 K.

Calcul de la fuite thermique

La puissance nécessaire pour créer un gradient de température s'écrit :

$$P = \frac{S}{L} \int_{4}^{Tr} \lambda \, dT$$

On trouve dans les tables la valeur de l'intégrale de la conductivité thermique par unité de longueur du cuivre :

$$\int_{4}^{100} \lambda_{cuivre} dT = 800 \text{ W.cm}^{-1}.$$

Avec un rapport $\frac{S}{L}$ de $2\ 10^{-4}$ cm

$$P = 160 \text{ mW}$$

Ce qui fait une conductance thermique moyenne de la liaison thermique de 1.7 mW/K. Sachant qu'à 100 K, le cuivre à une chaleur spécifique par unité de masse de 0.254 J/gK et que le support a une masse de 4 grammes, la constante thermique de ce système est de 600 secondes.

En régulant la température du porte-échantillon nous avons constaté la présence d'un gradient de température non négligeable le long de ce dernier.

L'apparition de ce gradient de température s'explique pour deux raisons :

1) Pour éviter de voir apparaître un gradient de température le long d'un porte-échantillon, il faut que la puissance de chauffage soit fournie le plus proche possible de la fuite thermique, pour éviter que le flux de chaleur ne traverse tout l'échantillon.

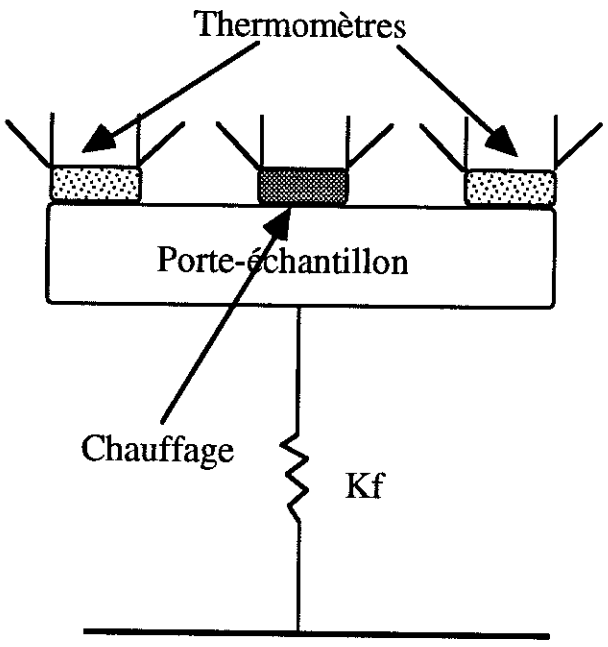


Figure 4

Dans le cas de la figure 4, le flux de chaleur traverse tout l'échantillon, les deux thermomètres de platine mesurent donc un gradient de température. Par contre dans le cas de la figure 5, le porte-échantillon

est une isotherme, ce qui fait qu'il n'y a plus de différence de température entre les thermomètres.

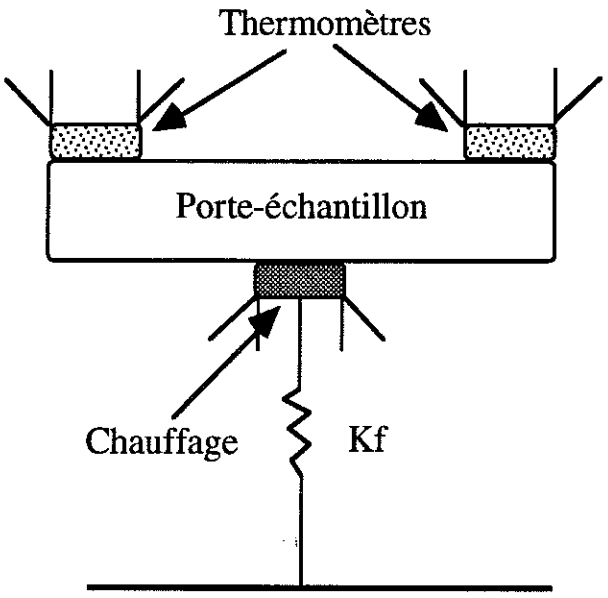


Figure 5

2) D'autres fuites thermiques se trouvent entre le porte-échantillon et son support. Les vis de nylon qui permettent de fixer le porte-échantillon au support ne sont pas suffisamment isolantes thermiquement, en effet ces vis ont un rapport $\frac{S}{L}$ de 2 10^{-1} cm, comme la conductivité thermique par unité de longueur du nylon est de :

$$\int_{4}^{100} \lambda_{nylon}\, dT = 0.204\ W.cm^{-1}$$

La puissance thermique évacuée par ces vis est de :

$$P = 40\ mW$$

Ce qui n'est pas négligeable comparé aux 160 mW nécessaires pour monter la température du porte-échantillon à 100 K.

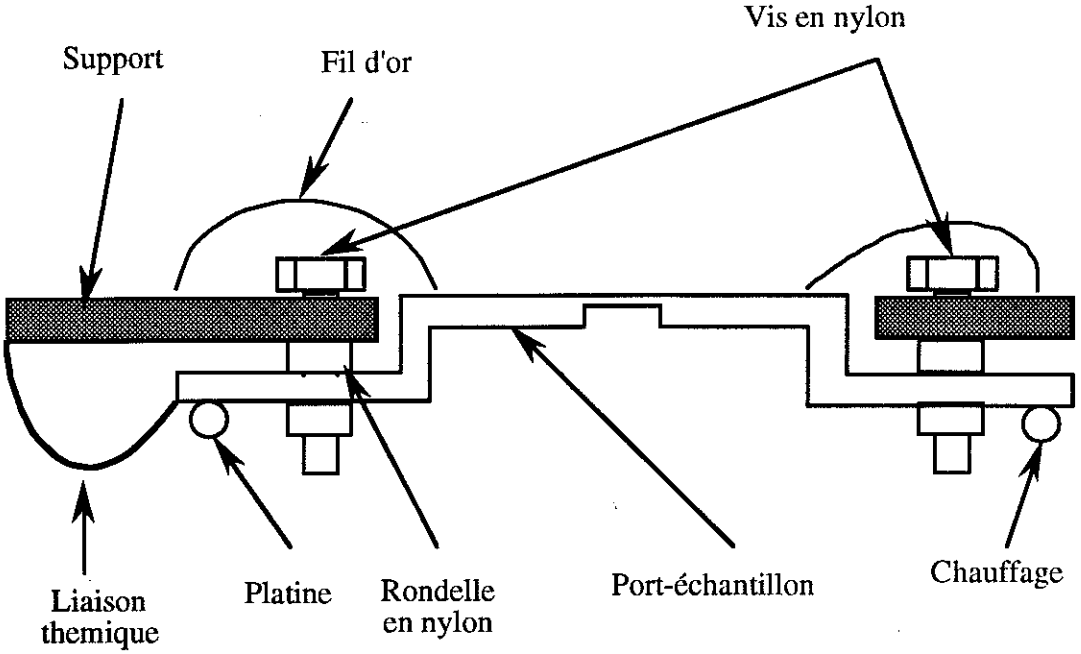


Figure 6
Support et porte-échantillon.

La seconde fuite thermique vient des fils d'or qui font la liaison électrique entre le porte-échantillon et son support, ils ont un diamètre de 17.5 µm et une longueur de 2 cm. Sachant que l'intégrale de la conductivité thermique par unité de longueur de l'or est de :

$$\int_{4}^{100} \lambda_{or}\, dT = 500\ W.cm^{-1}$$

La puissance thermique évacuée par ses 16 fils d'or est de :

$$P = 10\ mW$$

Pour remédier à ses différents problèmes, nous avons conçu un second support pour notre porte-échantillon.

IV.2.2 - Le second support

Le nouveau support (photo 14) est constitué de deux parties, la première est une plaque de cuivre dorée sur laquelle sont fixés de chaque coté des connecteurs. Ce support est fixé au calorimètre avec une vis dorée

de 6 mm de diamètre. La seconde partie de ce support est une plaque de *thermal clad* amincie de façon à réduire sa masse. On soude sur cette partie du support trois tubes en cuivre dans lesquels sont logés deux thermomètres en platine et un thermomètre en germanium.(figure 7). Les deux parties de ce support sont reliés entre elle avec un tube en inox et une liaison thermique calibrée.

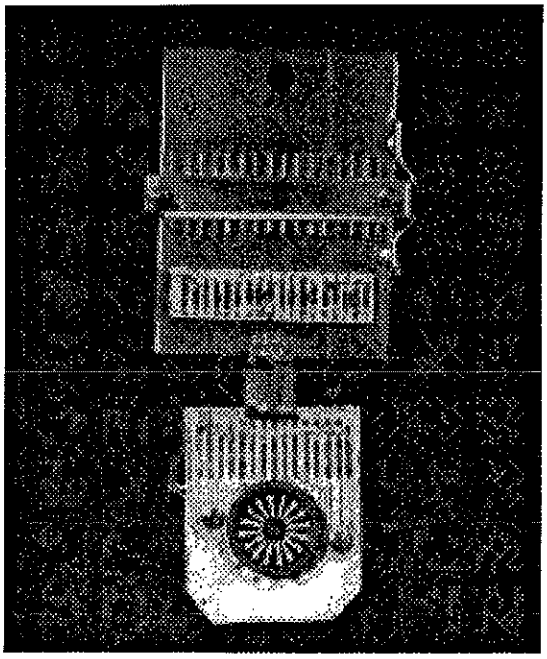


Photo 14 Support face avant

L'élément de chauffage va nous servir d'une part pour réguler la température de la seconde partie du support lors de l'étalonnage des thermomètres entre 70 à 150 K, mais aussi à 6 K lors de la mesure de la chaleur spécifique pour éliminer les fluctuations du bain, cette régulation est nécessaire pour améliorer la stabilité en température du dispositif.

Calcul de la liaison thermique

Le tube en "inox" reliant les deux parties du support a un rapport $\frac{S}{L}$ = 2 10^{-2}. Sachant que la conductivité thermique par unité de longueur de l'inox est de :

$$\int_{4}^{100} \lambda_{inox}\, dT = 5.28 \text{ W.cm}^{-1}$$

La puissance conduite par le tube en inox est de :

$$P_{inox} = 0.1 \text{ W.}$$

La liaison thermique calibrée est un fil de cuivre que l'on soude entre les deux parties du support. Nous prenons un fil en cuivre ayant un rapport $\frac{S}{L} = 6.25\ 10^{-4}$, la puissance thermique conduite par le fil de cuivre est de :

$$P_{cuivre} = 0.5 \text{ W.}$$

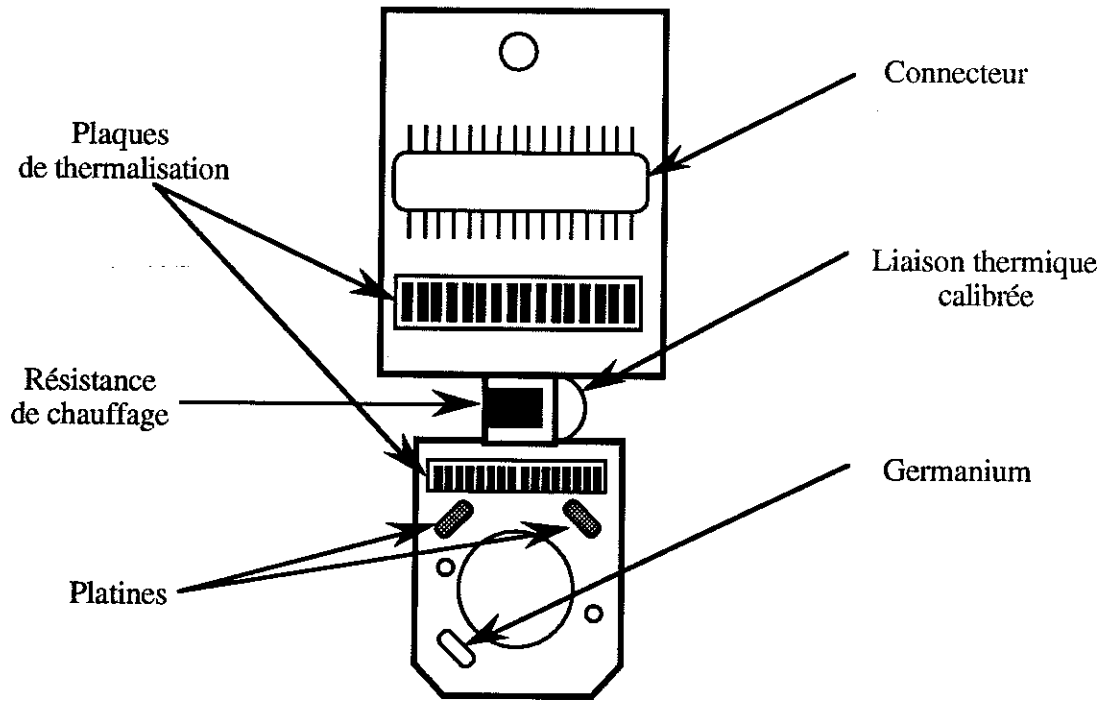


Figure 7
Support face arrière

La conductance moyenne de la liaison thermique est de 6.25 mW/K à 100 K. Comme le cuivre a une chaleur spécifique par unité de masse de 0.254 J/gK et que l'ensemble support et porte-échantillon ont une masse de 12 grammes, la constante thermique de l'ensemble est de 8 minutes.

Ce support est fixé à la canne de mesure par l'intermédiaire d'une vis dorée de 6 mm de diamètre.

IV.3 - ÉLECTRONIQUE

IV.3.1 - Principe de mesure

a) mesure de l'oscillation de température

Nous avions vu au chapitre II que pour accéder à la chaleur spécifique d'un échantillon avec la méthode alternative, il est nécessaire de connaître l'amplitude de l'oscillation de température de l'échantillon puisque sous certaines conditions sur la fréquence de travail, cette amplitude dépend de la chaleur spécifique suivant la loi :

$$C(T_m)=\frac{P_o}{\delta T(T_m)\omega}$$

T_m étant la température moyenne continue de l'échantillon.

Pour mesurer l'amplitude de cette oscillation de température nous disposons d'un thermomètre (AC) appelé R_{th}. Si la température de l'isotherme est régulée à une valeur T_m, et si le thermomètre est polarisé avec un courant continu I_{th}, alors il apparaît à ses bornes une tension continue :

$$V_{dc} = R_{th}(T_m)\, I_{th}$$

Si on fait osciller la température de l'isotherme avec une amplitude δT, il se superpose à la tension continue une tension alternative δV_{ac} :

$$\delta V_{ac}= \delta R_{th}(T_m)\, I_{th}$$

En mesurant cette tension alternative, nous pouvons en déduire δR_{th}. La connaissance de la pente du thermomètre $\frac{dR}{dT}$ grâce à un étalonnage préalable, nous permet de déduire l'amplitude de l'oscillation de température.

$$\delta T\,(T_m) = \frac{\delta R}{(\frac{dR}{dT})}$$

Ainsi, nous pouvons connaître à chaque température la valeur de la chaleur spécifique. La température moyenne continue T_m peut être déterminée en mesurant la résistance d'un second thermomètre (DC) à l'aide d'un pont " 4 fils ".

Pour mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon avec la méthode alternative, il est nécessaire d'avoir un dispositif électronique permettant de mesurer :

- La tension alternative δV_{ac} aux bornes du thermomètre AC

et

- La résistance du thermomètre DC

b) régulation de la température moyenne

En plus des conditions sur la fréquence de travail (cf. chapitre II.3), il est nécessaire de pouvoir réguler la température moyenne avec une grande stabilité. Comme la température de l'échantillon oscille autour d'une valeur moyenne T_m, il est difficile d'utiliser un étage de régulation PID, pour réguler cette température moyenne sans amortir les oscillations δT, même en utilisant un filtre accordé à la fréquence de travail.

Pour élever la température d'un échantillon couplé thermiquement à une ligne de base à une température moyenne T_m(figure 8), il faut lui appliquer une puissance continue P :

$$P = R\, I^2$$

ou

$$P = \int_{To}^{T_m} K(T)\, dT$$

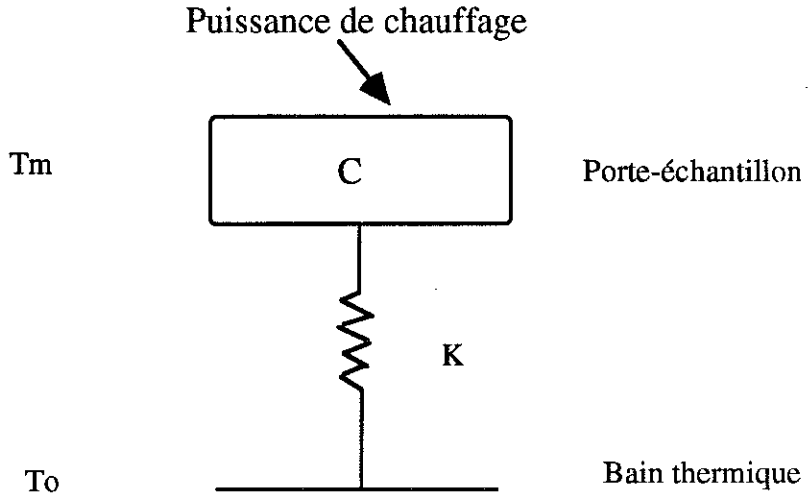


Figure 8

Si on considère que la conductance thermique K suit une loi en T^n, l'intégrale précédente devient:

$$P = R\,I^2 = C^{te}\,[\,(T_m)^{n+1} - (T_o)^{n+1}]$$

Si la puissance de chauffage est fixe dP=0, et si T_o est constante, alors la variation de la température moyenne s'écrit:

$$dT_m = dT_o \frac{T_o^{\,n}}{T_m^{\,n}}$$

Pour obtenir une grande stabilité sur la température moyenne T_m, il est donc nécessaire d'avoir d'une part une grande stabilité sur le courant de chauffage continu I, et d'autre part une grande stabilité sur la température de la ligne de base T_o.

Il est aussi nécessaire de prendre des précautions complémentaires :

• Le blindage des éléments résistifs et le circuit de masse doivent être correctement réalisés.

• Des filtres doivent être rajoutés à l'entrée des éléments résistifs pour filtrer les hautes fréquences.

• Pour isoler le cryostat des vibrations mécaniques, il est posé sur un socle de béton qui repose sur trois amortisseurs pneumatiques, les liaisons mécaniques sont souples.

Pour s'affranchir complètement des fluctuations de la température du bain d'hélium T_0, nous avons décidé de réguler la température de ligne de base (support du porte-échantillon) à 6 K (figure 9).

Pour ce faire nous avons monté un thermomètre en germanium étalonné entre 4.2 et 30 K. Le chauffage servant à l'étalonnage des thermomètres et éléments de chauffage en couche mince est utilisé pour la régulation de température du support du porte-échantillon. Ce dernier est relié à un étage de régulation PID (Détecteur multifonctions, Barras Provence).

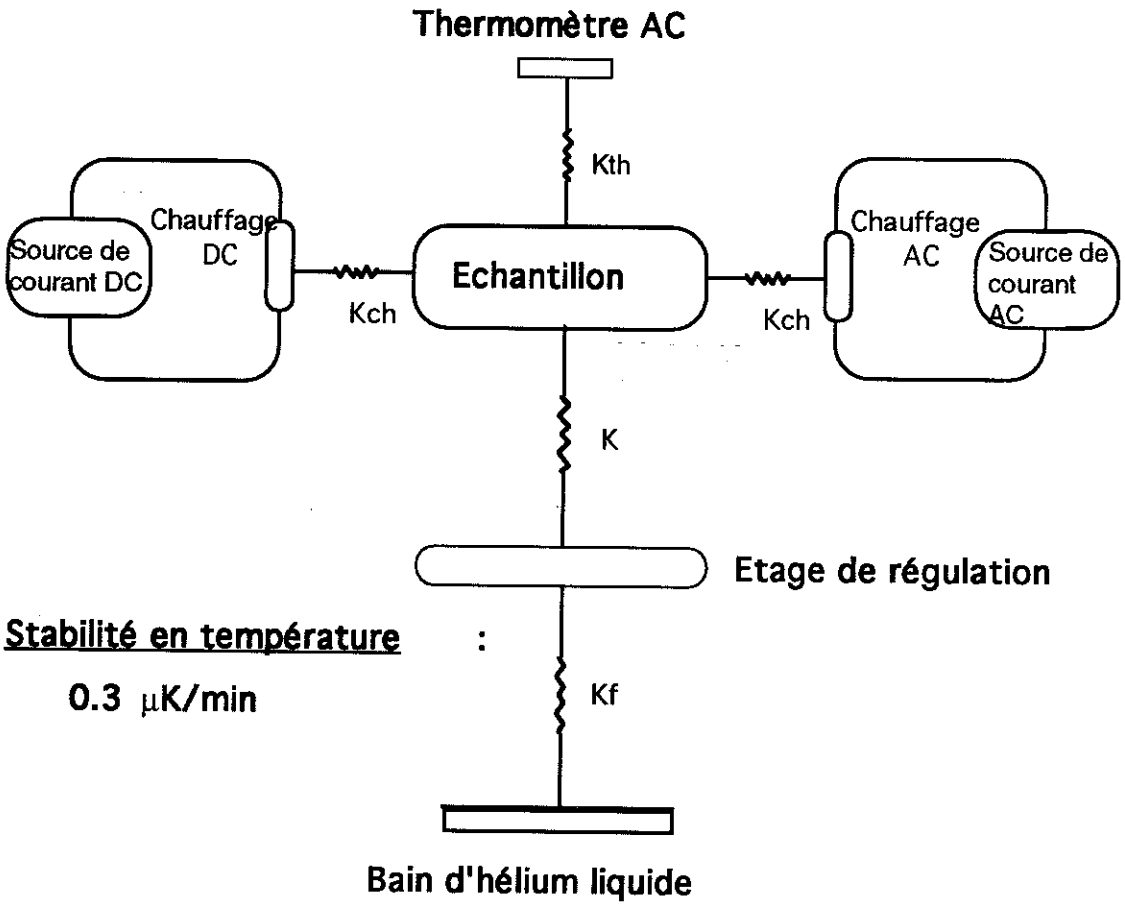


Figure 9

En plus d'une grande stabilité sur la température moyenne, il est aussi nécessaire d'avoir une grande précision sur le terme oscillant en température. Comme l'expression de l'amplitude de modulation de la température s'écrit

$$\delta T_{AC} = \frac{R_{ch}\, I_{ch}^2}{C\, \omega}$$

R_{ch} étant la résistance de l'élément de chauffage en CuNi, et I_{ch} le courant de chauffage alternatif.

Une variation de l'amplitude de modulation est due soit à la variation de la résistance de chauffage, soit à la variation du courant de chauffage, soit à celle de la fréquence.

$$\frac{\Delta(\delta T_{AC})}{\delta T_{AC}} = \frac{\Delta R_{ch}}{R_{ch}} + 2\frac{\Delta I_h}{I_{ch}} + \frac{\Delta \omega}{\omega}$$

La variation de la résistance de chauffage sur la zone de température de mesure peut être déterminée à partir de l'étalonnage de l'élément de chauffage. Par contre les variations du courant de chauffage dépendent de la qualité du convertisseur courant-tension et du générateur de fréquence.

IV.3.2 - Chaîne de mesure

Le montage le plus simple à réaliser pour mesurer l'oscillation de la résistance du thermomètre δR_{th}, est de placer de ce thermomètre polarisé avec un courant continu I_{th}, un voltmètre idéal d'impédance infinie.

Le thermomètre a une résistance de 10 Ω à 100 K, et une pente $\frac{dR}{dT}$ de $10^{-1}\Omega/K$, si on le polarise avec un courant de 1 mA, on obtient à ces bornes une tension alternative de 1 μV pour une modulation de température δT de 10 mK. Il faut donc mesurer un signal de l'ordre de 1μV avec une résolution relative de 10^{-4}.

Pour ce faire, nous utilisons une détection synchrone et un préamplificateur [2, 3]. L'étage d'entrée du préamplificateur est constitué

d'un transistor à effet de champ FET qui présente une grande impédance d'entrée à basses fréquences.

L'adaptation d'impédance du FET permet de minimiser le bruit, elle doit être de l'ordre de :

$$Z_o = \frac{V_o}{I_o} = 10^5 \Omega$$

V_o et I_o, représentent respectivement la tension de bruit sur le courant de bruit.

Or notre source a une impédance de l'ordre de 10 Ω. Il est alors nécessaire de placer entre notre résistance R_{th} et le FET, un transformateur qui permet de faire une adaptation d'impédance, ce qui optimise le rapport signal sur bruit (figure 10).

Dans un tel montage le courant continu de polarisation du thermomètre I_{th} va se diviser entre le thermomètre et le transformateur, ce qui conduit à une erreur sur le courant de polarisation, de plus la partie du courant continu qui passe dans le transformateur risque de saturer le noyau du transformateur, ce qui modifie ses caractéristiques et limite ses performances.

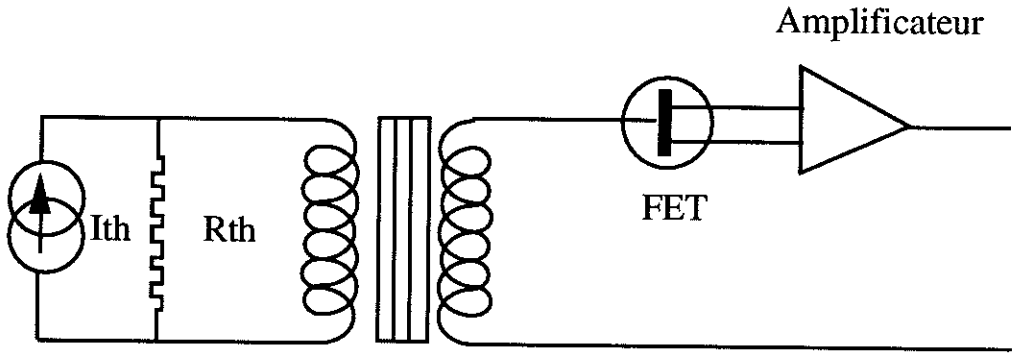


Figure 10

Pour éviter cela, nous utilisons le montage représenté par la figure 11. La résistance R_f est une résistance de contre réaction, elle est placée dans le container en plomb immergé dans l'hélium liquide, et vaut 10.27 Ω

à 4 K. Cette résistance une fois polarisée avec un courant continu I_f, nous permet d'équilibrer ce pont de façon à ce que la tension aux bornes du transformateur soit nulle. Dans ce cas, aucun courant continu ne risque de traverser le transformateur et de le saturer, le courant de polarisation du thermomètre reste connu.

A chaque température de régulation T_m la résistance du thermomètre prend une valeur donnée $R_{th}(T_m)$, l'équilibre du pont peut être rétablie en adaptant la valeur du courant I_f de façon à vérifier la relation :

$$\boxed{R_{th}(T_m)\, I_{th} = R_f\, I_f}$$

Dans ce montage la référence de fréquence du système est fournie par un générateur de fréquence (fabriqué par le service électronique) qui pilote un convertisseur tension-courant, ce dernier alimente, en courant alternatif à la fréquence $\frac{f}{2}$ la résistance de chauffage AC.

Les signaux alternatifs à la fréquence f qui apparaissent aux bornes du thermomètre AC sont mesurés après amplification par une détection synchrone, qui est reliée à un voltmètre numérique moyenneur.

La chaîne d'amplification est constituée d'un transformateur de rapport n = 100, et d'un transistor à effet de champ (FET), l'ensemble donne un gain d'amplification de $A = 10^4$.

Le thermomètre ayant une impédance de 10 Ω, son impédance ramenée à l'entrée du FET sera de :

$$Z = n^2\, R = 100\ K\Omega$$

Le transistor est immobilisé dans une boite en cuivre contenant des billes de verre, il est refroidi pour réduire son bruit thermique. Transformateur et transistor sont disposés dans un container en plomb qui est immergé dans l'hélium liquide. Il est nécessaire de chauffer le transistor au démarrage pour l'amorcer.

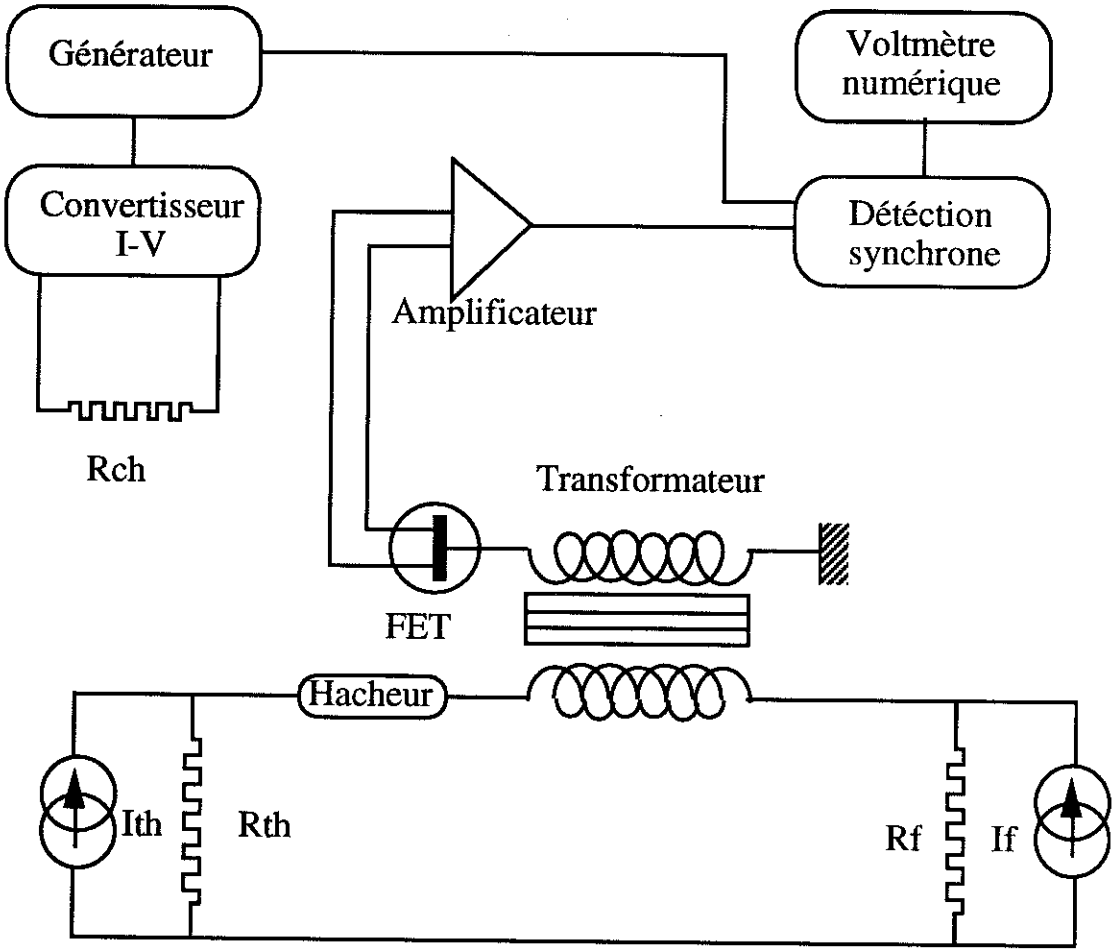


Figure 11 Dispositif électronique

Sur la figure 12 est représente l'étalonnage du gain de la chaîne d'amplification en fonction de la fréquence. Pour ce faire on injecte un courant alternatif de 1 μA à une fréquence *f*, puis on détecte le signal résultant à la sortie de la chaîne d'amplification.

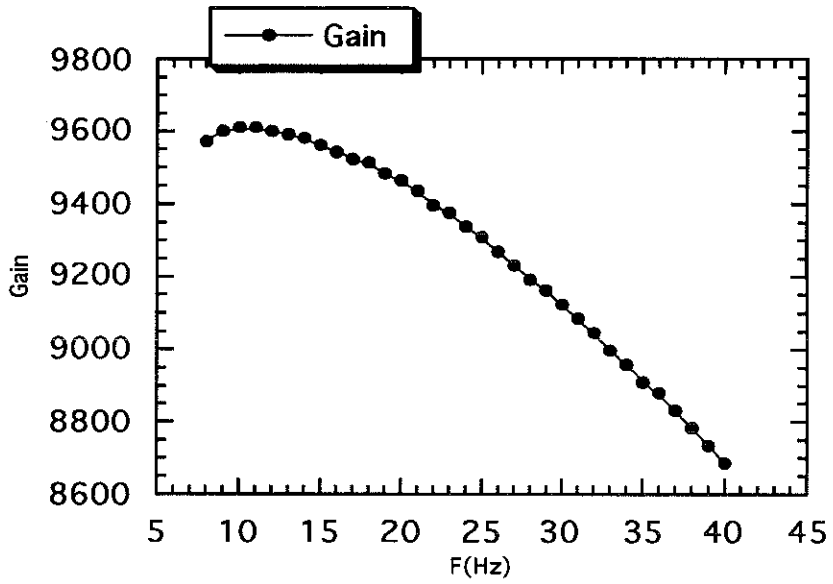


Figure 12
Gain de la chaîne d'amplification en fonction de la fréquence

Afin d'être sûr qu'aucun courant ne traverse le transformateur nous avons introduit un hacheur permettant de savoir si l'opposition est bien réalisée. Si l'équilibre du pont n'est pas réalisé une partie du courant de polarisation du thermomètre I_{th} va circuler dans le transformateur. Le rôle du hacheur est de détecter ce courant, l'équilibre sera atteint lorsque le courant détecté sera nul.

Le hacheur est constitué d'un fil de niubium-titane (NbTi) bobiné de façon asélfique autour d'une pièce en cuivre ayant une masse de 2 grammes, sur laquelle est disposée un élément de chauffage, le fil est thermalisé au cuivre avec de l'araldite. La résistance du fil est de $R_{hacheur}$ = 120 Ω à la température ambiante.

Le hacheur est relié à la ligne de base avec une liaison thermique calibrée choisie de façon à ce que la puissance thermique évacuée soit de :

$$P = \frac{S}{L}\int_4^9 \lambda_{cuivre} dT = 8 \text{ mW}$$

Ou :

$$P = K \Delta T$$

"K" étant la conductance thermique moyenne de la liaison thermique.

On fait osciller la température du fil supraconducteur autour de sa température critique $T_c \approx 9$ K à une fréquence *f*, si un courant traverse ce fil, nous pouvons le détecter en mesurant un signal alternatif à la même fréquence.

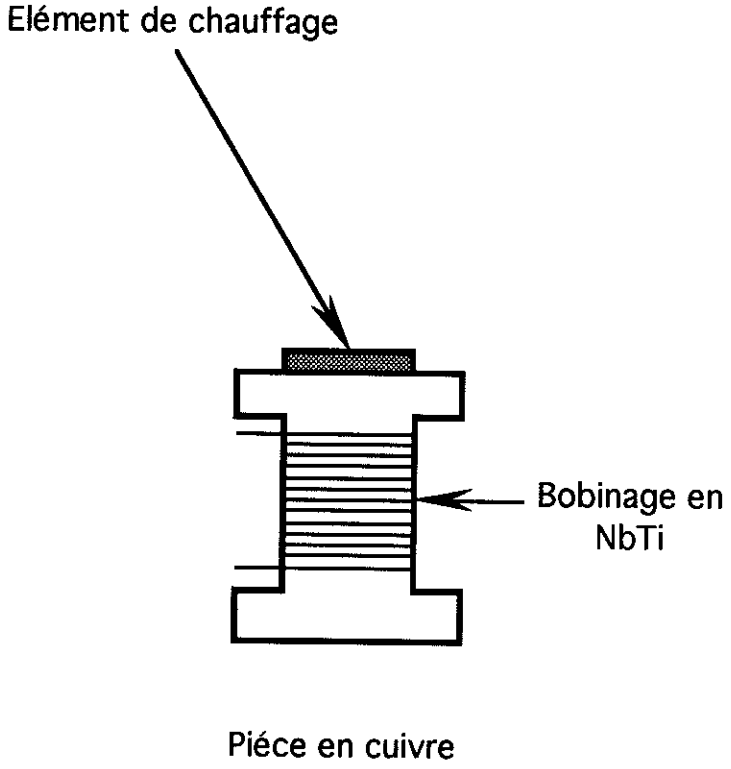


Figure 13 Hacheur

Soit I_{ac} le courant alternatif permettant de moduler la température du fil supraconducteur :

$$I_{ac} = I_o \, e^{i(\omega/2)t}$$

Ce qui correspond à une puissance de :

$$P = P_o \, (1 + e^{i\omega t + \phi})$$

avec

$$P_o = R \, I_o^2$$

R étant la résistance de l'élément de chauffage du hacheur.

La température du fil dans le cas où le couplage entre l'élément de chauffage et la pièce en cuivre est très bon et quand le produit $\omega\tau$ est très grand devant 30, peut dans ce cas s'écrire :

$$\Delta T = \frac{P_o}{K} + \frac{P_o}{C\,\omega} e^{i\omega t + \phi}$$

Ou :

$$\Delta T = \Delta T_{dc} + \Delta T_{ac}$$

Le premier terme ΔT_{dc} correspond à l'élévation continue de température et le second ΔT_{ac} correspond au terme alternatif.

Le rapport entre ces deux termes est égal au produit $\omega\tau$.

$$\omega\tau = \frac{\Delta T_{dc}}{\Delta T_{ac}}$$

Pour être près de la transition ΔT_{dc} doit être de 5 K, et pour avoir un produit supérieur à 30, il faut que l'amplitude de modulation soit inférieure à 166 mK.

Nous avons effectué un premier essai avec une jauge de contrainte de 20 Ω à la température ambiante comme résistance de chauffage. Cette résistance est collée avec une colle époxy.

On constate que le fil met plus de 5 secondes pour atteindre la transition, de plus l'amplitude de modulation est 250 fois plus faible que celle calculée, ces deux point indiquent que le couplage thermique entre l'élément de chauffage et la pièce en cuivre est très mauvais.

Un autre élément de chauffage a été fabriqué pour remédier à ce problème. Pour améliorer le couplage thermique entre l'élément de chauffage et la pièce en cuivre nous avons gravé sur une petite plaque de *thermal clad* de 1x0.6 cm^2, une couche mince de tungsténe-titane (WTi) pour obtenir deux éléments de chauffage de 400 Ω de résistance chacun.

Sur la figure 14 nous représentons la tension alternative mesurée aux bornes de la détection synchrone V_{ac} en fonction l'inverse de la fréquence. On constate que la fréquence de coupure haute est de 10 Hertz.

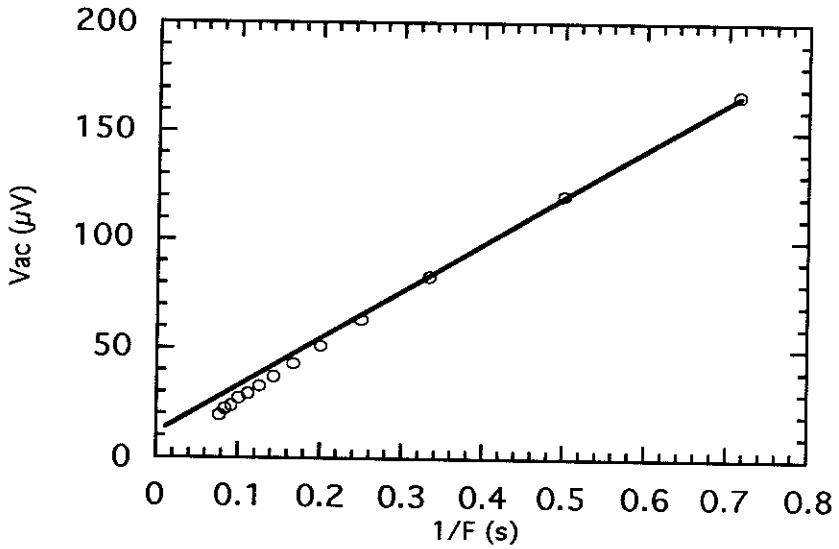


Figure 14
Signal du hacheur en fonction de l'inverse de la fréquence

Nous avons pu augmenter le signal V_{ac} pour avoir plus de sensibilité en modulant la température du fil juste au milieu de la transition, pour la parcourir entièrement.

Ce hacheur nous a permis aussi de s'affranchir de l'utilisation du thermomètre DC pour la mesure de la température moyenne, ce qui nous évite d'ajouter un autre courant de polarisation qui engendre une surchauffe de l'isotherme.

Nous l'utilisons dans une première étape pour étalonner le thermomètre AC, dans les mêmes conditions que celles de la mesure de la chaleur spécifique, c'est à dire en injectant tous les courants de chauffage et tout les courants de polarisation. Pour ce faire il suffit de réaliser l'équilibre du pont à chaque température de régulation T_m , ce qui permet de connaître le courant d'équilibre I_f pour chaque température T_m :

$$I_f\,(T_m) = \frac{R_{th}(T_m)\, I_{th}}{R_f}$$

Lors de la mesure de la chaleur spécifique, le hacheur va nous permettre de trouver la valeur du courant I_f qui permet d'équilibrer le pont, et donc la valeur de la température moyenne T_m.

IV.3.3 - Procédure de mesure

Dans cette section nous détaillons la procédure que nous avons adopté pour la mesure de la chaleur spécifique.

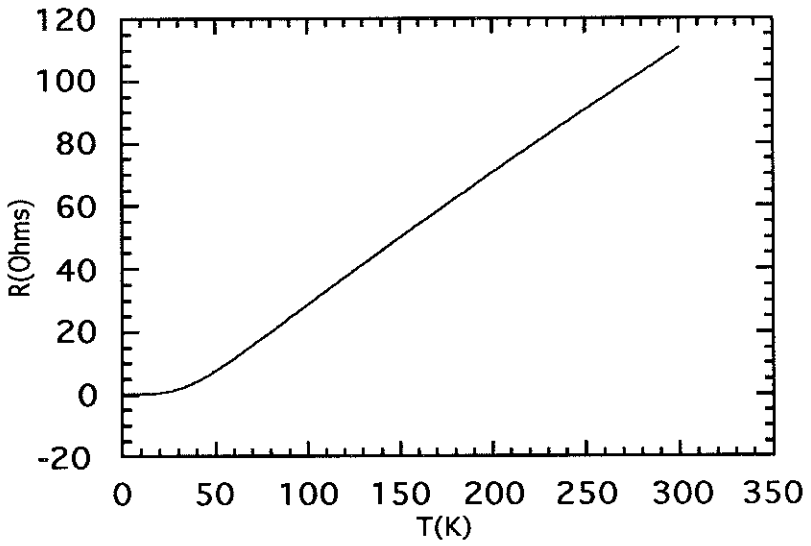


Figure 15 Étalonnage d'un thermomètre en platine.

a) Etalonnage

Nous avons montré dans les sections précédentes l'importance de l'étalonnage des thermomètres. Pour effectuer cet étalonnage, nous avons fixé sur le support du porte-échantillon deux thermomètres en platine et un chauffage.

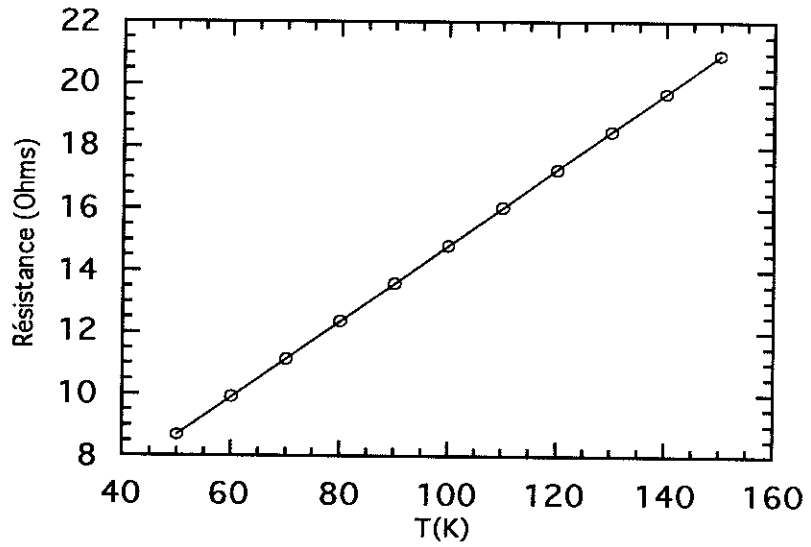


Figure 16
Etalonnage d'un élément d'un thermomètre

La figure 16 représente l'étalonnage d'un thermomètre en couche mince d'argent. On procède aussi à l'étalonnage de nos éléments de chauffage en CuNi (figure 17).

b) Fréquence de travail

Nous avions montré dans la chapitre II, l'existence de deux fréquences de coupure, l'une basse F_b et l'autre haute F_h. Avant de faire la mesure de capacité calorifique, il est nécessaire de déterminer systématiquement ces deux fréquences pour pouvoir choisir une fréquence

de travail se situant entre ces deux valeurs, dans ce cas l'amplitude des oscillations thermiques s'écrit :

$$\delta T_{AC} = \frac{P_0}{C\,\omega}$$

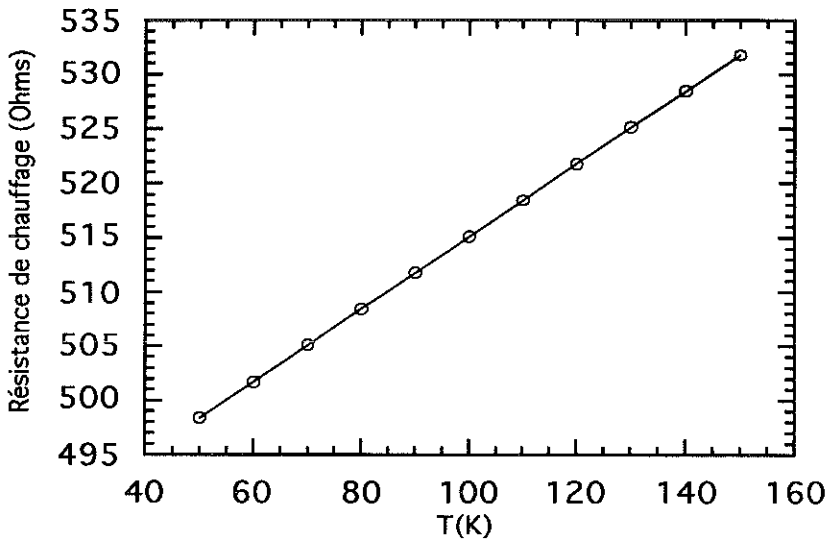


Figure 17
Etalonnage d'un élément de chauffage.

L'isotherme dans notre expérience est définie au centre de la membrane, en déposant disque de 1.4 mm de diamètre sous forme de couche mince d'or de 5000 Å, la conduction thermique de l'isotherme est longitudinale et se fait essentiellement par l'intermédiaire de l'or. La diffusivité de la membrane à 100 K étant de 4.3 10^{-3} cm^2 s^{-1}, la constante de temps thermique de la membrane est de 0.5 s.

Par contre, l'or à une diffusivité de 0.8 cm^2 s^{-1} à 100 K, la constante de temps thermique d'une isotherme en or est de 2.6 ms. Si la quantité d'or déposée sur la membrane n'est pas suffisante pour définir l'isotherme, la conduction thermique au centre de la membrane sera très mauvaise, nous ne pouvons plus considérer le centre de la membrane comme une isotherme.

Sur la figure 18, nous représentons l'amplitude des oscillations thermiques en fonction de l'épaisseur de l'isotherme à T = 80 K. Nous avons déposé au centre d'une membrane une isotherme de 2000 Å d'épaisseur, puis nous lui avons rajouté une épaisseur de 4500 Å.

ΔV représente la tension alternative proportionnelle à l'amplitude de la modulation de température mesurée en millivolts. Les puissances alternatives de chauffage de la courbe C1 et C2 ne sont pas identiques.

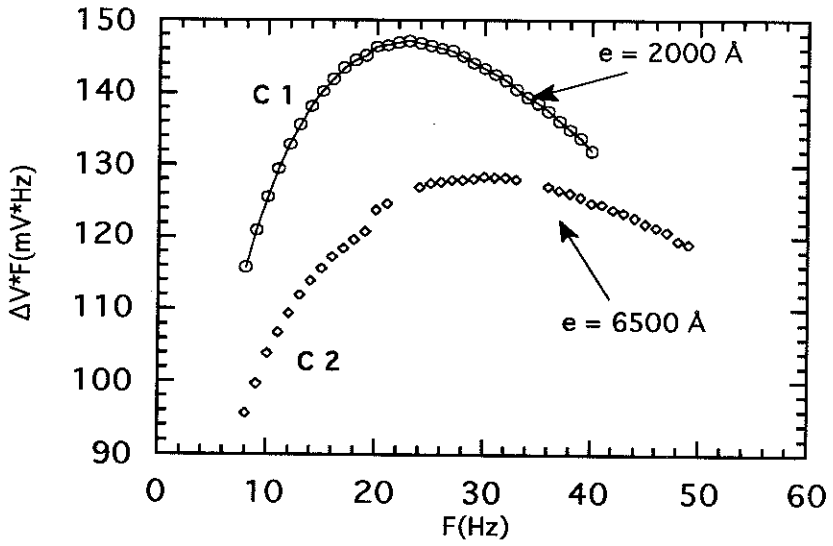


Figure 18
ΔV*F en fonction de l'épaisseur de l'isotherme

On note aussi que sur la courbe ayant une isotherme de 2000 Å, il n'y a pas apparition de plateau, le fait d'augmenter l'épaisseur de l'isotherme a pour effet d'améliorer la conduction au centre de la membrane, ceci se traduit par l'apparition d'un plateau (courbe C 2) entre 25 et 35 Hz.

La figure 19 représente le produit ΔV*F en fonction de la fréquence, un cristal de 30 µg a été monté sur cette membrane. On voit que la plage de fréquence et assez large, nous pouvons effectuer nos mesures à 40 Hz.

La position du cristal sur l'isotherme est très importante, le cristal à mesurer doit être bien placé sous l'élément de chauffage alternatif.

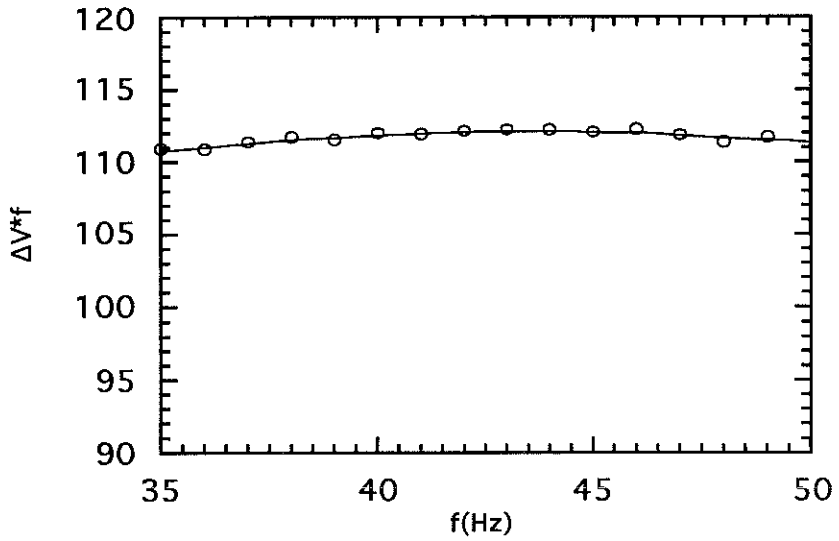


Figure 19
Plateau de fréquence

c) mesure de la chaleur spécifique

Nous modulons la température de l'isotherme avec une amplitude de $\delta T = 10$ mK en injectant un courant alternatif à une fréquence $\frac{f}{2}$ dans la résistance de chauffage AC. On détecte ensuite à la fréquence f un signal S alternatif lu aux bornes du thermomètre AC

Ramené à l'entrée ce signal correspond à :

$$\delta V = \frac{S}{A}$$

A étant le gain de la chaîne d'amplification, connaissant la pente du thermomètre et sachant que $\delta V = \delta R_{th}\, I_{th}$, nous pouvons écrire :

$$\frac{dV}{dT} = \frac{dR_{th}}{dT} I_{th}$$

L'amplitude des oscillations thermiques s'écrit donc :

$$\delta T_{th} = \frac{\delta V}{\frac{dV}{dT}}$$

Si la fréquence de travail se trouve dans la zone du plateau de la courbe ΔV*F en fonction de la fréquence, alors l'amplitude des oscillations thermiques est :

$$\delta T_{th} = \frac{P_o}{C\,\omega}$$

Sachant que la puissance de modulation $P_o(T) = R_{ch}(T)\, I_{ch}^2$, et que $\omega = 2\,\pi\,f$, nous pouvons obtenir l'expression de la chaleur spécifique en fonction de la température :

$$C(T) = \frac{R_{ch}(T)\, I_{ch}^2\, A\, I_{th}\, (dR_{th}/dT)}{2\,\pi\,f}\,\frac{1}{S}$$

Dans le tableau suivant, nous regroupons quelques valeurs typiques des différents facteurs rentrant en jeu dans la mesure de la capacité calorifique.

A	9200
dRth/dT	0.126 ΩK^{-1}
f	28 Hz
P_o	26 µW
I_{th}	1 mA

IV.3.4 - Performances

Dans cette section nous regroupons les résultats obtenus lors des premiers essais de notre dispositif expérimental, tous les résultats présentés ont été réalisés sur un porte-échantillon à vide.

a) Stabilité de la température moyenne

Dans la première série de mesure de stabilité, le retour d'hélium gazeux se fait sur le circuit de récupération d'hélium, on obtient dans ces conditions une stabilité de température moyenne à 100 K de :

$$\frac{dT}{dt} = 20\ \mu K/min.$$

Dans la seconde série de mesures, la pression de l'hélium gazeux est régulée, on obtient ainsi une stabilité de :

$$\frac{dT}{dt} = 6\ \mu K/min.$$

La stabilité est améliorée par un facteur 3 parce que la température du bain d'hélium fluctue moins. Par contre dans le cas où le bain thermique est relié au circuit de récupération d'hélium, les fluctuations de la température du bain sont plus importantes car la pression dans le circuit varie aléatoirement durant la journée.

La stabilité a été encore une fois améliorée en utilisant une source de courant très stable dont la température des circuits électroniques et de la diode zener est régulée. La stabilité de la température moyenne obtenue est de :

$$\frac{dT}{dt} = 2.4\ \mu K/min.$$

Pour améliorer ces performances nous régulons le support du porte-échantillon à une température de 6 K (figure 20). Dans ce cas on obtient une stabilité de :

$$\boxed{\frac{dT}{dt} = 0.3\ \mu K/min.}$$

Nous gagnons ainsi un facteur 10 sur la stabilité initialement souhaitée. Il est important de noter que toutes les mesures de stabilité ont été effectuée avec un porte-échantillon à vide.

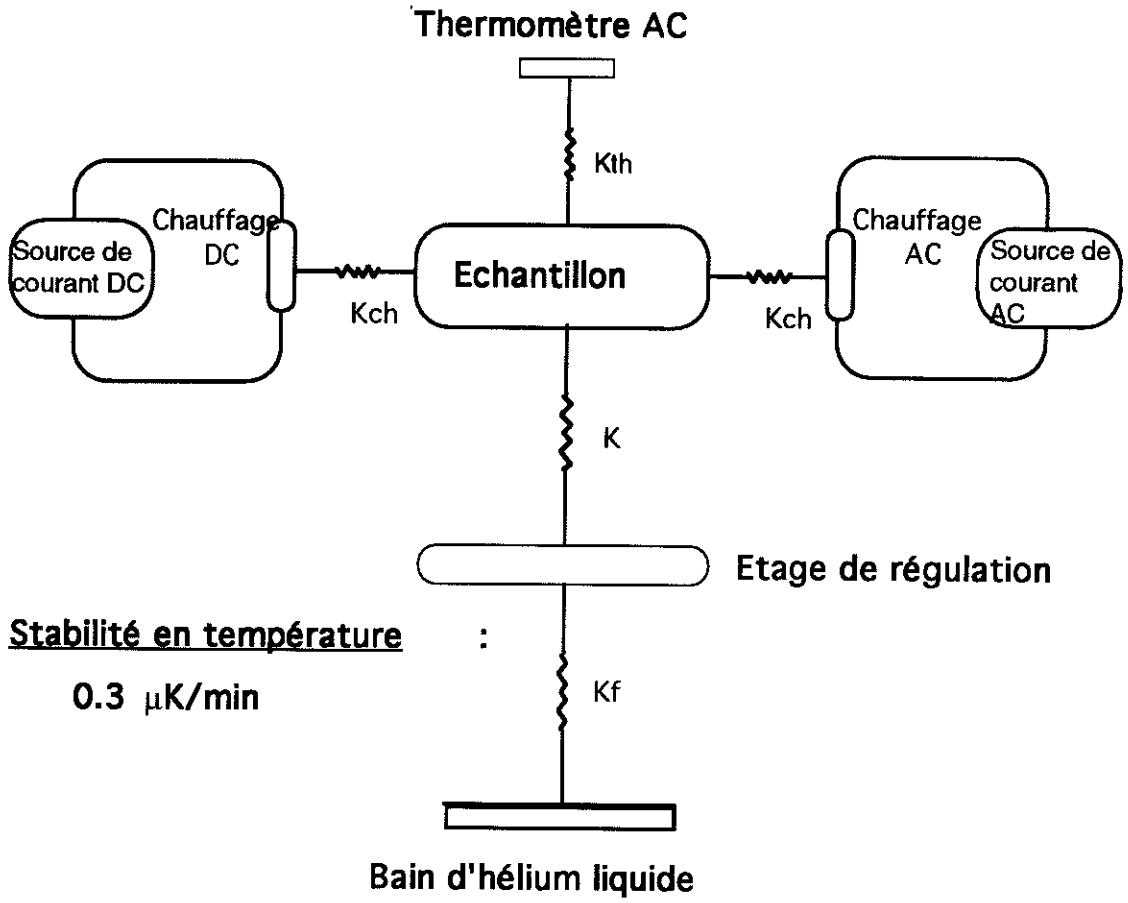


Figure 20

b) Rapport signal sur bruit

Nous classifions les sources de bruit dans notre système en trois catégories :

1) Bruit blanc des résistances

2) Bruit engendré par l'électronique (FET, sources de courants, etc.)

3) Bruit des sources extérieures

Pour déterminer la contribution de ces différentes sources de courant au bruit total, nous avons effectué plusieurs séries de mesures.

1 - Bruit à la température de l'hélium T = 4 K

On mesure le bruit à la sortie de la détection synchrone en prenant comme constante de temps de filtrage τ = 1 s (le filtrage est du second ordre), le porte-échantillon est à la température de l'hélium liquide. Le bruit ramené à l'entrée de la chaîne d'amplification est de :

$$\boxed{V_{RMS}\,(4K) = 7.3\ 10^{-11}\ V/\sqrt{Hz}}$$

Or le bruit théorique est la moyenne géométrique du bruit engendré par le FET et du bruit blanc du thermomètre.

$$V_{théorique} = \sqrt{V^2_{FET} + V^2_{blanc}}$$

Le bruit blanc d'une résistance est donné par la formule de Nyquist

$$V_{blanc} = \sqrt{4\ R\ K_b\ T\ \Delta f}$$

K_b étant la constante de Boltzmann, T la température, R la résistance électrique, et Δf la fenêtre de fréquence.

Le filtrage étant du second ordre (12 dB/Oct) :

$$\Delta f = \frac{1}{8\ \tau}$$

Notre thermomètre à une résistance d'environ 3 Ω à T = 4 K, soit un bruit blanc est de 3 10^{-11} $V/\sqrt{Hz}$, par contre le FET à 40 Hz a un bruit de V_{FET} = 3 $nV/\sqrt{Hz}$; ramené à l'entrée de la chaîne d'amplification ce terme correspond à 3 10^{-11} $V/\sqrt{Hz}$, au total le bruit théorique est de :

$$\boxed{V_{théorique}\,(4K) = 4.25\ 10^{-11}\ V/\sqrt{Hz}}$$

Le bruit mesuré est donc en accord avec le bruit théorique calculé.

2 - Bruit à T= 4 K avec I_{th}= 1 mA

Cette fois, nous polarisons le thermomètre avec la source de courant bipolaire en injectant un courant continu de 1 mA. On mesure le bruit directement à la sortie de la détection synchrone.

$$\boxed{V_{RMS}\ (4K) = 8\ 10^{-11}\ V/\sqrt{Hz}}$$

Ce qui n'est pas très différent de la valeur précédente, ce qui implique que la source bipolaire n'introduit pas beaucoup de bruit.

3 - Bruit à 90 K avec Ith = 1 mA

On laisse le thermomètre polarisé avec un courant de 1 mA, et on régule la température de l'isotherme à 90 K. On mesure dans ces conditions le bruit à la sortie de la détection synchrone, on trouve :

$$V_{RMS}\ (90\ K) = 1.5\ 10^{-10}\ V/\sqrt{Hz}$$

Nous recommençons la mesure de bruit en injectant tout les courants permettant de faire la mesure de capacité calorifique, on obtient cette fois :

$$\boxed{V_{RMS}\ (90\ K) = 2.71\ 10^{-10}\ V/\sqrt{Hz}}$$

Ce qui montre que les autres sources de courant introduisent très peu de bruit. Le thermomètre d'argent a une résistance d'environ 10 Ω à 90 K, à cette température le bruit blanc théorique du thermomètre est de :

$$\boxed{V_{blanc}\ (90\ K) = 2.25\ 10^{-10}\ V/\sqrt{Hz}}$$

Cette valeur du bruit calculée est en accord avec la valeur mesurée. Il est claire que nous sommes arrivés à la plus basse valeur de bruit, puisque nous sommes limités par une propriété physique qui est le bruit engendré par l'agitation thermique dans le thermomètre.

Tableau comparatif entre le bruit mesuré et le bruit calculé

Température	**4 K**	**90 K**
Bruit mesuré	$8.00\ 10^{-11}\ V/\sqrt{Hz}$	$2.71\ 10^{-10}\ V/\sqrt{Hz}$
Bruit blanc	$3.00\ 10^{-11} V/\sqrt{Hz}$	$2.25\ 10^{-10}\ V/\sqrt{Hz}$

Le signal est d'environ 12 mV à la sortie de la détection synchrone, ramené à l'entrée ce signal correspond à 1.2 µV, dans ces conditions le rapport signal sur bruit est de :

$$\frac{S}{B} = 4\ 10^3$$

En fixant la constante de temps de la détection synchrone à 3 secondes, on gagne un facteur 5 sur le rapport signal sur bruit, et en moyennant le signal avec un voltmètre numérique pendant 3 minutes, on arrive à atteindre un signal sur bruit de :

$$\boxed{\frac{S}{B} = 10^5}$$

c) Sensibilité

Avec notre dispositif électronique nous sommes arrivés à détecter des signaux en sortie de l'ordre de 10 mV à 0.1 µV près, ramené à l'entrée se signal correspond à 1 µV à 10 pV près. En d'autre termes ce dispositif expérimental nous permet de mesurer une oscillation de température de 10 mK à 0.1 µK prés ceci à une température moyenne de 100 K, le résolution relative de température est de :

$$\boxed{\frac{\Delta(\delta T_{th})}{\delta T_{th}} = 10^{-5}}$$

Ce qui corresponds à une résolution relative sur la chaleur spécifique de :

$$\frac{\Delta C}{C} = 10^{-5}$$

Nous gagnons donc un facteur 10 sur l'objectif que nous nous sommes fixé a savoir une résolution relative en chaleur spécifique de $\frac{\Delta C}{C} = 10^{-4}$.

d) Mesure de la chaleur spécifique du porte-échantillon

Sur la figure 21, est représenté la chaleur spécifique d'un porte-échantillon à vide entre 82 et 94 K.

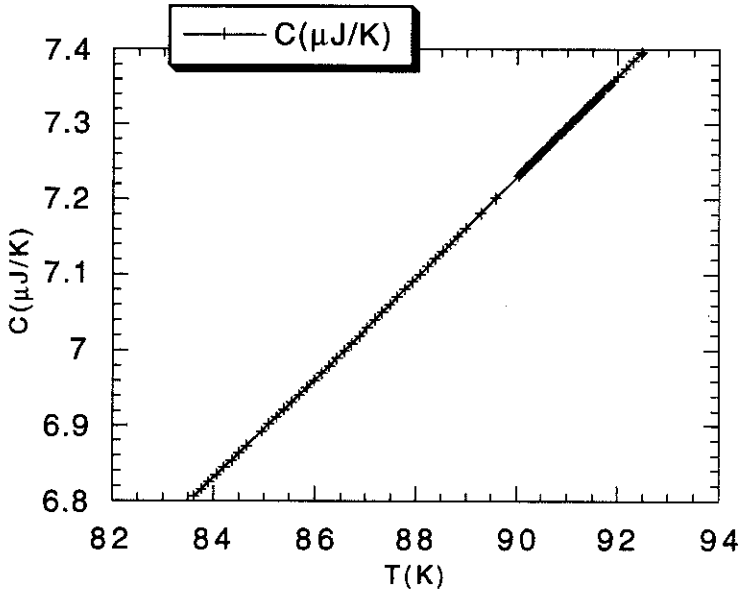


Figure 21 Chaleur spécifique d'un porte-échantillon à vide

La chaleur spécifique du porte-échantillon à 90 K est de 7.23 μJ/K.

IV.4 - CONCLUSION

Nous avons réalisé un dispositif expérimental présentant les caractéristiques suivantes :

• Un porte-échantillon de faible chaleur spécifique équivalent à un cristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 à 50 µg.

• Un rapport signal sur bruit de 4 10^3 à la limite du bruit blanc du thermomètre de mesure.

• Une stabilité de la température moyenne de:

$$\frac{dT}{dt} = 0.3\ \mu K/min.$$

• Une résolution relative en température de :

$$\frac{\Delta(\delta T)}{\delta T} = 10^{-5}$$

• Une résolution relative en chaleur spécifique de :

$$\frac{\Delta C}{C} = 10^{-5}$$

CHAPITRE V

MESURE D'UN MONOCRISTAL D'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

V.1 - PRÉPARATION DES ECHANTILLONS

V.1.1 - Propriétés de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$:

Le composé $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) a une structure et des propriétés qui dépendent étroitement du taux δ de lacunes en oxygène.

$\delta < 0.4$ Symétrie orthorhombique
Supraconducteur

$\delta > 0.4$ Symétrie tétragonale
Isolant

La structure peut être décrite comme celle d'une pérovskite déficitaire en oxygène. La maille élémentaire est représentée par la figure 1, elle est de symétrie orthorhombique caractérisée par l'existence de plans CuO_4 parallèles au plan "ab" et de chaînes CuO_2 le long de l'axe b, le remplissage de ces chaînes détermine le caractère métallique de ce composé. Les paramètres de maille sont [13] :

a = 3.82 Å
b = 3.89 Å
c = 11.70 Å

La figure 2 représente la transition de phase en fonction de la température, cette transition s'accompagne d'une modification de la stoechiométrie en oxygène.

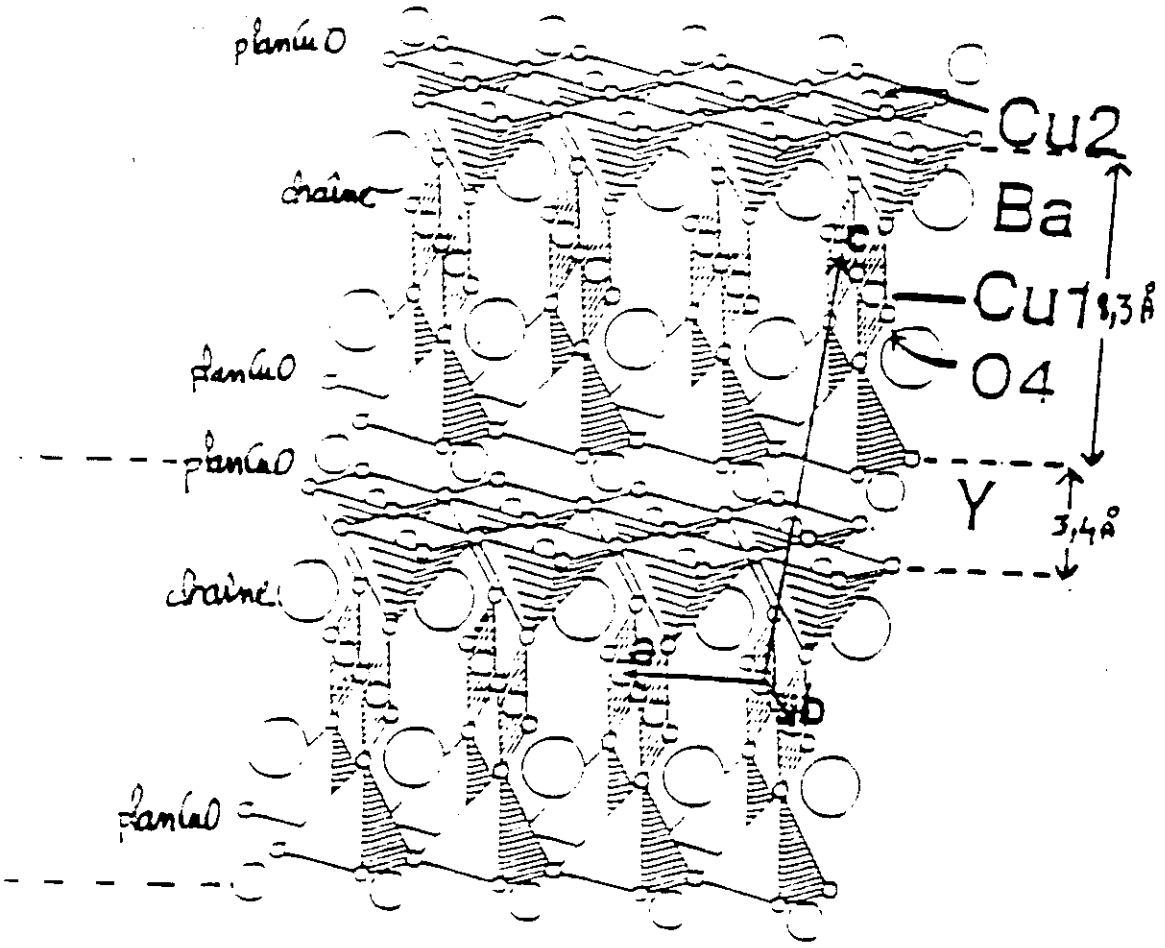


Figure 1 Structure de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

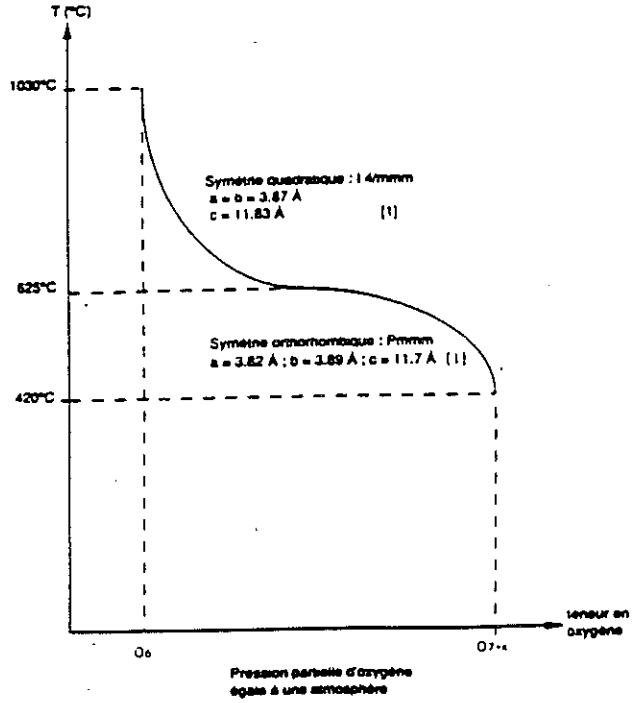


Figure 2 Schéma de la structure en fonction de la teneur en oxygène

Lors de la transition de phase tetragonale vers la phase orthorhombique, il y a apparition de macles, qui permettent aux cristaux de s'adapter aux contraintes de cette transformation.

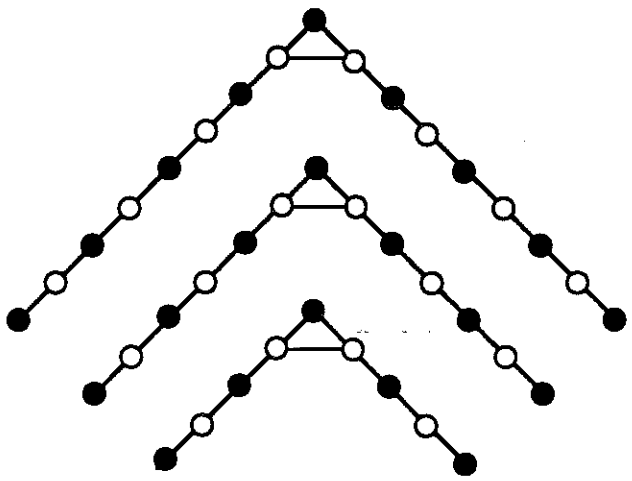


Figure 3 Macles

L'axe c étant perpendiculaire au plan de la feuille, la déformation se traduit par une rotation de 90 ° du plan (a,b). Le plan séparant ces deux domaines est appelé paroi de macle. La partie déformée du cristal est l'image par réflexion de la partie non déformée.

L'espacement des domaines est variable dans la mesure où le mouvement des macles, au cours de la transformation cristallographique , est associé à l'ancrage de celles-ci sur des impuretés chimiques et structurales (mouvements des dislocations). Pour observer les macles, on utilise un microscope en lumière polarisée, La photo 15 représente un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ prise à l'aide d'un microscope en lumière polarisée.

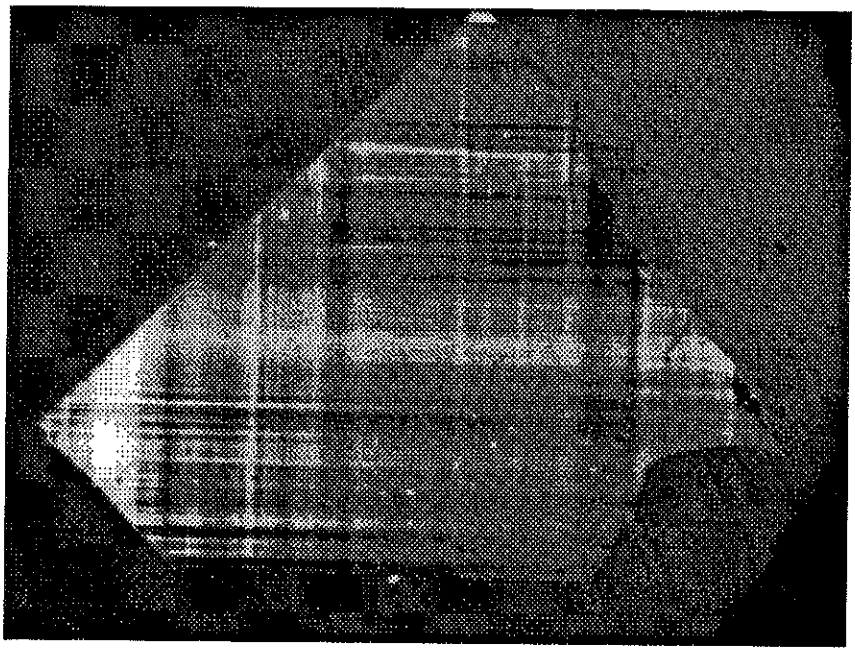


Photo 15 Motif de macles d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

V.1.2 - Méthode de croissance des monocristaux

La méthode de croissance qui a été choisie est la méthode de cristallogénèse par flux à haute température. Nous travaillons avec un mélange $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $BaCuO_2$ et CuO, le creuset utilisé est en or.

La première étape consiste à synthétiser les deux composés, $BaCuO_2$ et $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ polycristallin à partir de Y_2O_3, de $BaCO_3$ et de CuO en poudre de haute pureté. Ces composés sont mélangés dans les proportions stoechiométriques, puis sont mis dans un creuset d'alumine auxquels ont fait subir les traitements thermiques représentés par les figure 4 et 5.

Les poudres obtenues et l'oxyde de cuivre sont ensuite mélangés dans la stoechiométrie suivante:

$$(Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta})_{0.3} + (BaCuO_2)_{2.1} + (CuO)_4$$

Ce mélange est compacté sous la forme d'une pastille de 13 mm de diamètre et une masse de 4 g, cette pastille est ensuite placée dans un creuset d'or reposant sur un feuille d'or; l'ensemble est supporté par une plaque d'alumine.

La pastille subit ensuite le traitement thermique suivant:

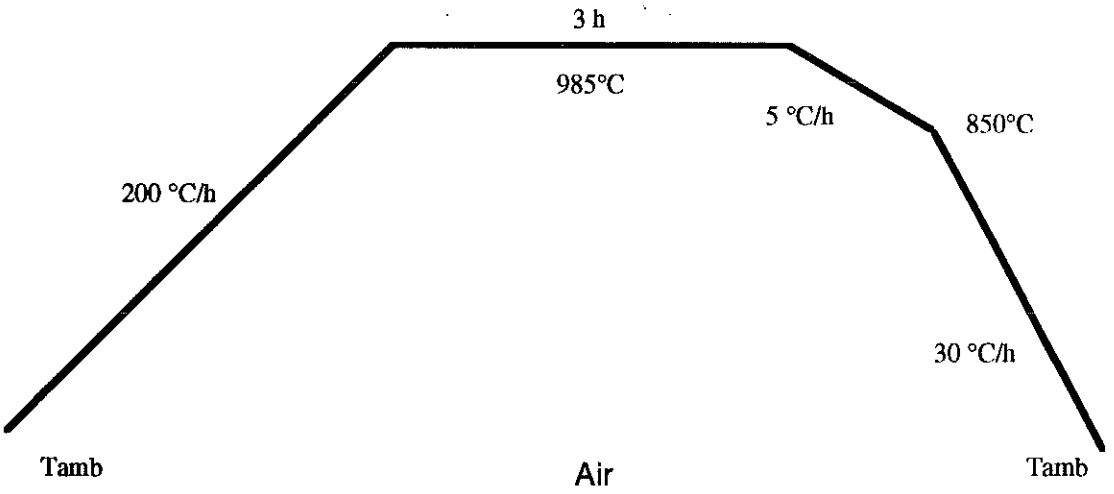


Figure 4 Traitement thermique

Le liquide mouille les surfaces internes et externes du creuset ainsi que la feuille d'or . Les monocristaux 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 $BaCuO_2$-CuO attaquent aussi le composé $YBaCuO_{7-\delta}$.

En général deux types de cristaux sont obtenus, de grandes plaquettes de dimension caractéristique 2x1x0.05 mm^3, emprisonnées par leurs bords dans le flux et des petits cristaux de dimension caractéristique 0.1x0.1x0.05 mm^3 qui sont posés debout sur le flux.

La dernière étape consiste en une oxydation des cristaux, car ils ont été synthétisés sous air. Ils subissent le traitement thermique suivant:

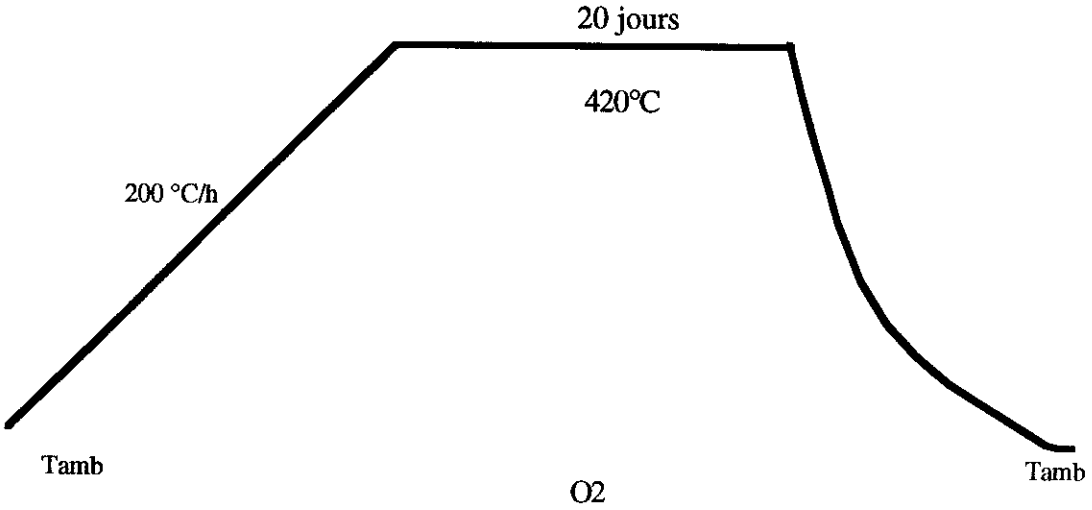


Figure 5 Oxygénation des cristaux.

La température pour laquelle la prise en oxygène est maximale est de 420°C. Il faut 20 jours pour oxyder à coeur les monocristaux et obtenir ainsi une oxydation homogène.

Photo 16 Monocristal d'YBaCuO7-δ 200x400x50 μ m^3

V.1.3 - Préparation et positionnement d'un cristal

Une présélection des monocristaux d'$YBaCuO_{7-\delta}$ est fait suivant leurs aspect extérieur, seuls les cristaux ne présentant aucun défaut de structure, ni de restes de flux sur leurs surfaces sont choisis.

Nous effectuons ensuite une observation des monocristaux au microscope optique en lumière polarisée, ce qui nous permet de voir les macles. Parmi le lot présélectionné, on choisis un cristal très peu maclé ayant une forme rectangulaire de préférence, les macles doivent être continues sur chaque face du cristal. Les dimensions de ce cristal sont prises avec une binoculaire graduée. Le monocristal est ensuite nettoyé dans un bac à ultrasons avec de l'acétone puis rincé avec de l'alcool.

Pour pouvoir manipuler facilement ce cristal, nous utilisons un substrat en or pur (99.9%), qui est une feuille de 0.1 mm d'épaisseur que l'on recuit à 900°C pendant deux heures sous air pour assurer la plasticité de l'or.

Le monocristal est ensuite positionné au centre du substrat en or (figure 6). Un petit disque de saphir de 3 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur posé sur le cristal permet de créer une pression uniforme sur le cristal et de l'incruster dans le substrat d'or. Cette opération nécessite des cristaux de très bonne qualité car des défauts de croissance ou des impuretés sur la surface du cristal peuvent amorcer des points où la pression est très forte, ce qui casse le cristal. Pour décoller le cristal, il suffit de le pousser avec une petite pointe en inox en déformant l'or.

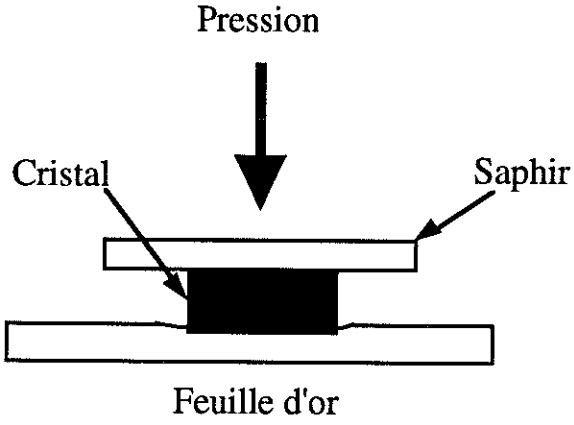


Figure 6 Positionnement d'un cristal

Une fois le monocristal positionné sur un substrat en or, nous pouvons procéder à un décapage ionique de la surface pour enlever tout défaut de surface qui pourrait détériorer le contact thermique entre le cristal et l'isotherme. Le monocristal est exposé à un plasma de xénon de 500 eV d'énergie et sous un angle de 30° et 150° par rapport à l'horizontale, cela durant 30 minutes pour chaque angle d'attaque. Le xénon a été choisis car c'est un atome lourd qui ne risque pas de s'implanter dans le monocristal.

Une fois cette étape terminée, nous métallisons la surface du monocristal qui a été décapée. Une couche d'or de 3000 Å est déposée à chaud (400°C) sur cette surface, l'or a été choisi d'une part parce que c'est un métal noble il ne réagit pas avec l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, d'autre part le contact or-or améliore le couplage thermique entre le cristal et l'isotherme. La couche mince d'or est obtenue par pulvérisation sous une pression de 10^{-2} mbar d'oxygène, le dépôt est fait à chaud pour améliorer l'adhérence de la couche mince sur le monocristal.

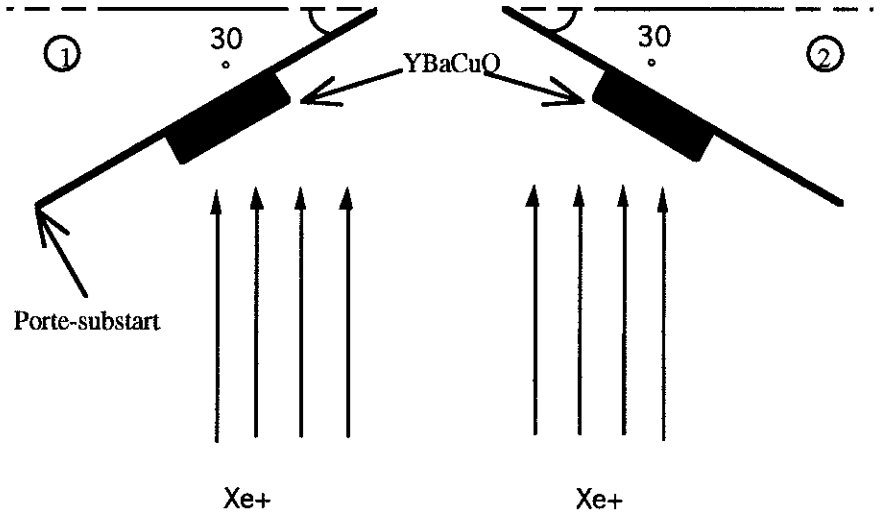


Figure 7 Décapage ionique des cristaux

Le monocristal est ensuite placé sur l'isotherme, on pose sur ce monocristal un saphir qui permet de lui appliquer une pression uniforme, cette opération est effectuée à 150°C ce qui facilite la diffusion or-or. Le cristal est ainsi "collé" sur le l'isotherme.

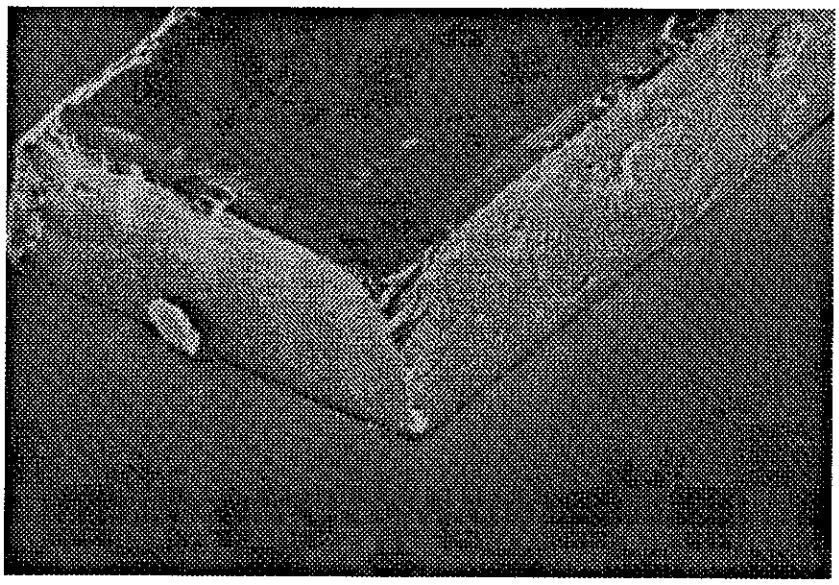


Photo 17 Cristal positionné sur l'isotherme

V.1.4 - Caractérisation des échantillons

Pour caractériser nos monocristaux d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, nous effectuons des mesures d'aimantation avec un SQUID commercial (Métronique Instruments). La première courbe est obtenue en refroidissant l'échantillon jusqu'à 4K en champ magnétique nul, on applique ensuite un faible champ magnétique de 10 Oe puis on mesure l'aimantation en réchauffant l'échantillon (ZFC ou écrantage), on maintient le champ magnétique et on refait des mesures d'aimantation en refroidissant l'échantillon (FC ou effet Meissner).

Sur la figure 8 on représente la courbe d'aimantation d'un cristal non oxygéné, la transition est plus large que celle d'un cristal oxygéné (figure 9) la température critique est d'environ 60 K, au lieu de 90 K pour les cristal oxygéné.

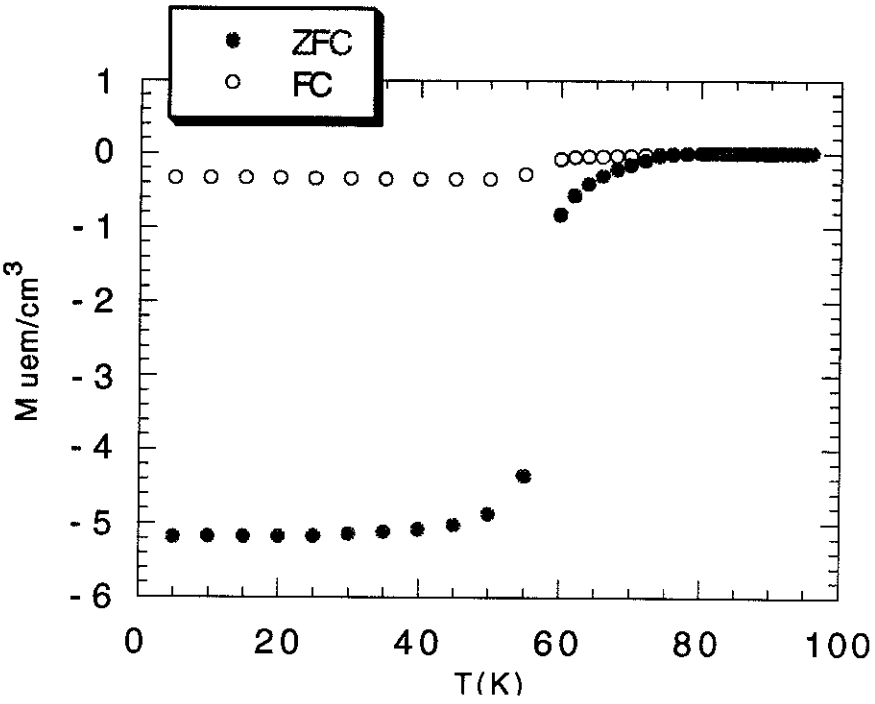


Figure 8 Aimantation d'un cristal non oxygéné

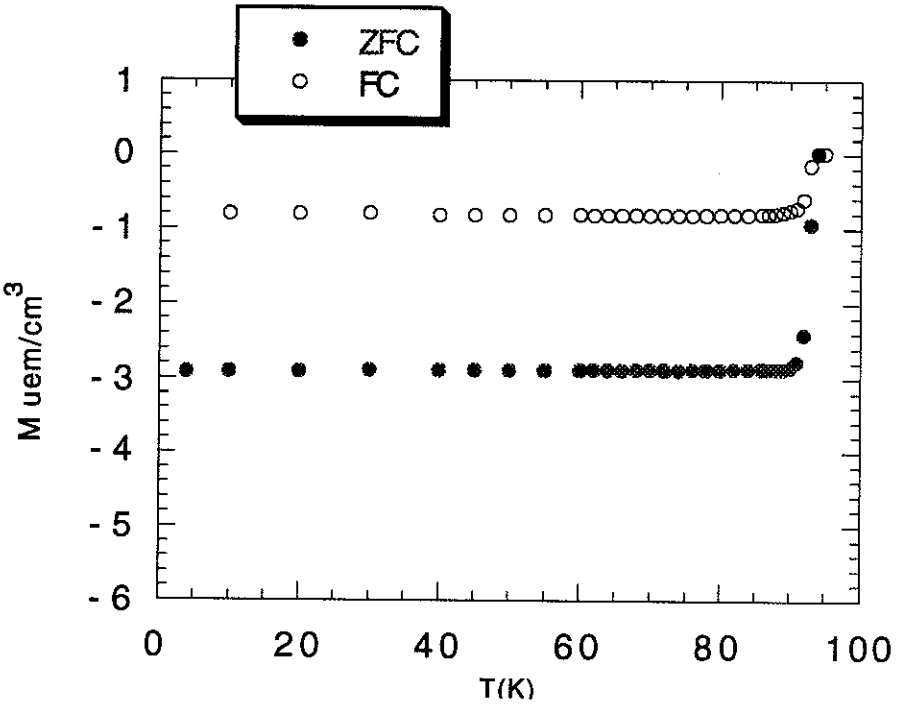


Figure 9 Aimantation d'un cristal oxygéné

Un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ a été aussi caractérisé avec une méthode de diffraction de rayons X (Figure 10), Les raies de diffraction obtenues sont fines, les échantillons sont donc homogènes en oxygène et uniquement orthorhombiques, aucun autre pic de diffraction mesuré sur le bruit de fond n'a été décelé ce qui indique l'absence de phases parasites. Le paramètre de maille "c" a été éstimé à :

$$\boxed{c = 11.698 \text{ Å}}$$

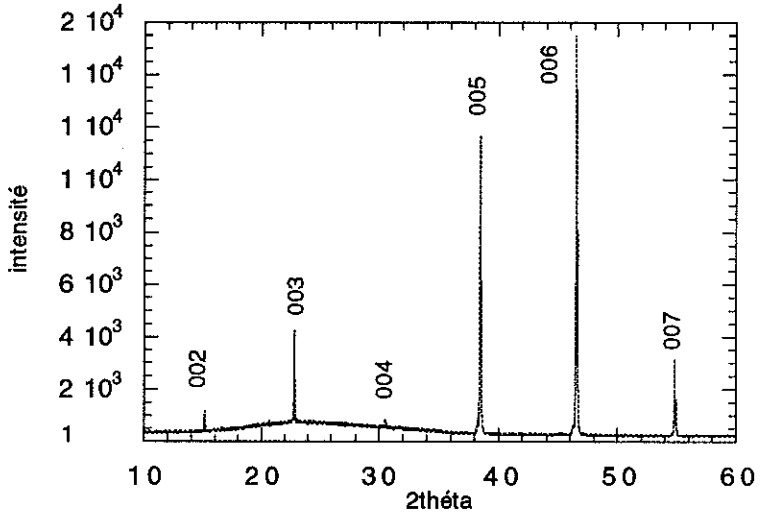


Figure 10 Spectre de rayons X

V.2 - MESURE DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE D'UN MONOCRISTAL D'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

V.2.1 - Mesure de la chaleur spécifique d'un monocristal

Nous avons monté sur un porte-échantillon, un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ maclé dont les dimensions sont estimées à 400x300x40 μm^3, soit une masse d'environ 30 µg. Les dimensions des échantillons sont déterminées à l'aide d'un microscope optique disposant d'une binoculaire graduée.

Dans la littérature [1, 2, 3] la chaleur spécifique de monocristaux d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ est estimée à :

$$C(90\ K) \approx 185\ mJ/gK$$

La chaleur spécifique du porte-échantillon à vide est égal à 7.23 µJ/K (cf. Chapitre IV).

La figure 11 représente le résultat de la mesure de la chaleur spécifique de l'ensemble échantillon et porte-échantillon entre 70 et 110 K, on constate qu'à 90 K la chaleur spécifique mesurée de l'ensemble échantillon et porte-échantillon est de 13.48 µJ/K.

En soustrayant la chaleur spécifique du porte-échantillon à la chaleur spécifique totale, on trouve la chaleur spécifique de l'échantillon:

$$C_{échantillon}(90\ K) = 6.25\ \mu J/K$$

L'échantillon à donc une masse de 33.8 µg, la différence avec la valeur estimée est due à la difficulté à connaître avec exactitude les dimensions de l'échantillon, en effet d'une part l'échantillon n'a pas une forme géométrique parfaite, et d'autre part nous commettons une erreur de lecture des dimensions de l'échantillon de l'ordre $\frac{\Delta l}{l} = 3\%$.

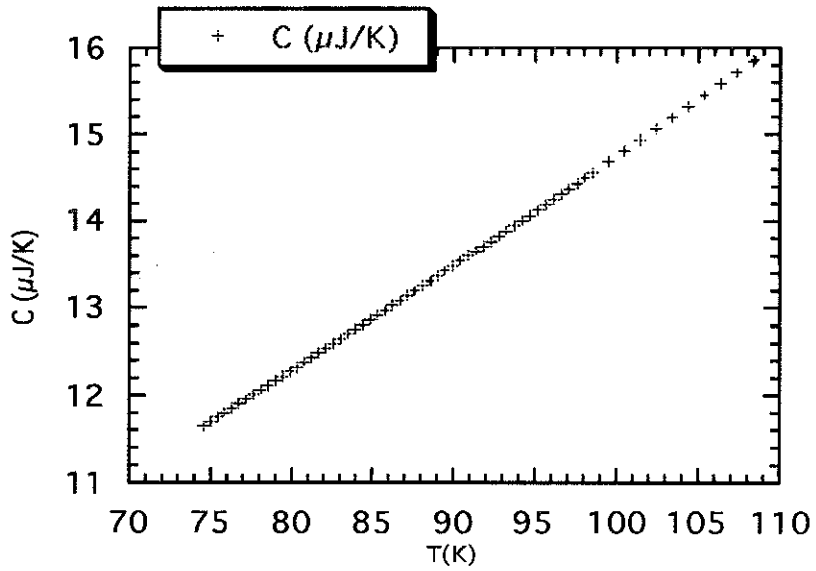


Figure 11 Chaleur spécifique de l'échantillon et du porte-échantillon

La courbe de la figure 11 va nous permettre de soustraire la contribution du porte-échantillon et des phonons de l'échantillon de la chaleur spécifique totale.

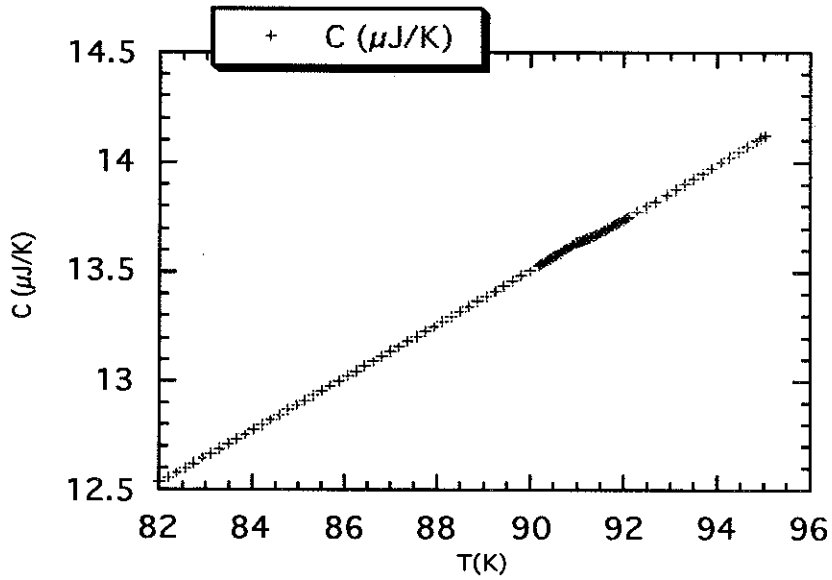


Figure 12 Chaleur spécifique de l'échantillon et du porte-échantillon

Si on réduit le pas de la température continue à environ 15 mK, on voit apparaître l'anomalie de la chaleur spécifique (figure 12). La figure 13 représente l'agrandissement de la courbe précédente entre 88 et 94 K.

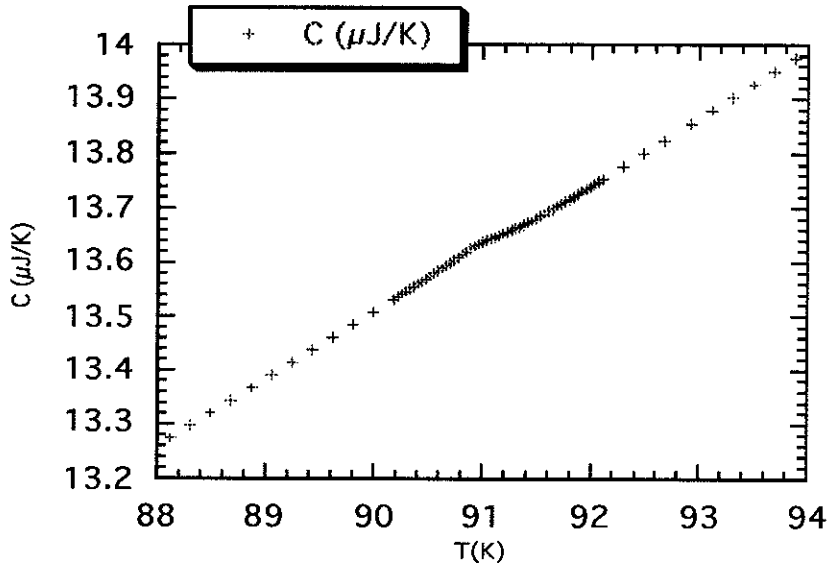


Figure 13 Chaleur spécifique de l'échantillon et du porte-échantillon

V.2.3 - Extration de la contribution électronique

Pour extraire la contribution électronique de la chaleur spécifique de l'échantillon, il est nécessaire de connaître la contribution des phonons à la chaleur spécifique totale.

A basses températures la contribution des phonons est en T^3, mais pour des températures supérieurs à 0.02 θ_D cette loi n'est plus valable. L'expression de la chaleur spécifique des phonons prend alors une forme plus complexe.

$$C_{ph}(T) = \int_0^{\infty} E(\omega/T)\, F(\omega)\, d\omega$$

Avec

$F(\omega)$ Densité d'état des phonons

$E(\omega/T)$ Fonction d'Einstein

Or dans le cas de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ la température de Debye est de l'ordre de 400 K [3], ce qui fait que la loi est T^3 n'est plus valable pour une température supérieure à 8 K.

Pour un supraconducteur classique l'extraction peut se faire en appliquant à l'échantillon un champ magnétique supérieur à H_{C2} pour rendre l'échantillon normal, dans ce cas la chaleur spécifique de l'échantillon est égale à la somme du terme électronique normal $C = \gamma_o T$ et de la contribution du réseau.

Avec

$$\gamma_o = \frac{2\pi^2 k^2}{3} N_o(1+\lambda)$$

γ_o étant la constante de Sommerfeld renormalisée [16] et λ la constante de renormalisation.

En théorie C_{ph} peut être calculée à partir du spectre des phonons du réseau, ce calcul est très difficile dans le cas de matériau ayant plusieurs atomes par maille.

Pour extraire la contribution électronique de la chaleur spécifique de l'échantillon, nous avons utilisé un programme qui approxime la chaleur spécifique de l'ensemble échantillon et porte-échantillon par une fonction entre 70 et 110 K, en excluant tout les points entre 82 et 96 K. Comme nous ne connaissons pas la loi exacte de variation de la chaleur spécifique des phonons de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, ni celle du porte-échantillon, nous avons décidé de prendre une loi polynomiale pour approximer la chaleur spécifique totale dans cette gamme de température.

Avant d'extraire la contribution électronique, nous avons commencé par chercher la loi polynomiale qui approxime le mieux la

courbe de la chaleur spécifique entre 70 et 110 K, nous ne prenons pas en compte les points de mesures qui se trouvent autour de la transition entre 84 et 95 K (figure 14).

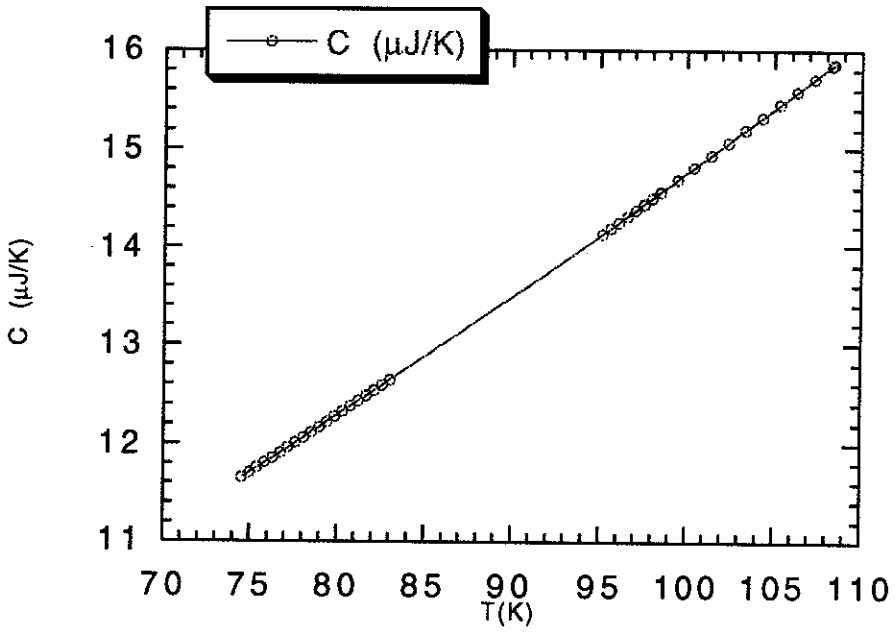


Figure 14 Extraction de la contribution des phonons

Après plusieurs essais, c'est une loi polynomiale de degré 9 qui nous donne le résultat le plus satisfaisant. L'utilisation d'un polynôme de degré 9 est justifiée par le nombre important de points de mesures qui ont permis de le déterminer, de plus l'utilisation d'un polynôme de degré inférieur (degré 4) ne modifie pas le résultat.

$$C_{poly}(T) = \Sigma\, a_n\, T^n$$

Le tableau 1 représente les coefficients trouvés qui approximent le mieux la chaleur spécifique de l'ensemble entre 70 et 110 K.

Coefficient	Valeur
a_0	-470.44917041
a1	28.425166267
a_2	-0.52761478659
a_3	-0.00071696349484

a_4	0.00015151905885
a_5	-1.8685429485e-06
a_6	3.4759010148e-09
a_7	9.4934339509e-11
a_8	-7.5839727777e-13
a_9	1.7839577972e-15
R	0.9999999213

Tableau 1

L'écart relatif entre la loi polynomiale est la courbe mesurée est représenté par la figure 15, cette écart est inférieur à 10^{-4} ce qui est une preuve de la bonne qualité des mesures.

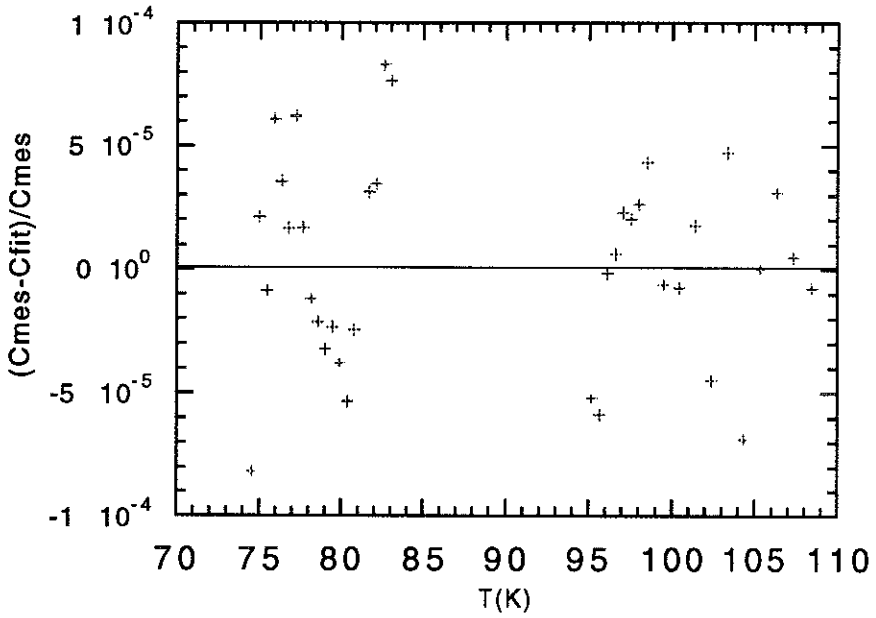


Figure 15 Ecart relatif entre le polynôme et la courbe mesurée

Nous utilisons ce polynôme de degré 9 dont les coefficients sont donnés par le tableau 1, pour soustraire la chaleur spécifique du porte-échantillon et des phonons de l'échantillon. Nous obtenons ainsi la courbe représentée par la figure 16, la chaleur spécifique totale à 90 K étant de 13.48 µJ/K.

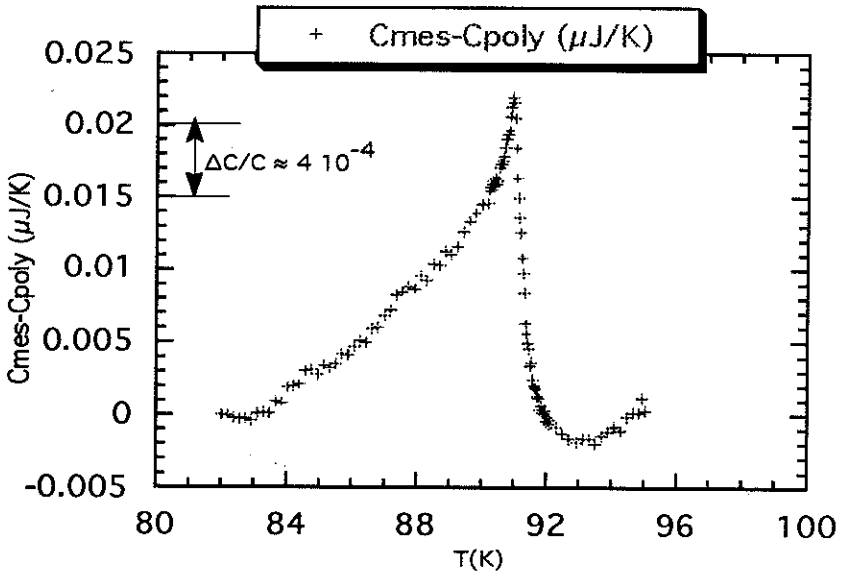


Figure 16 Saut de chaleur spécifique de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Nous prenons comme température critique T_c, la température à laquelle le saut de chaleur spécifique est maximum soit :

$$T_c = 90.93 \text{ K}$$

Cette valeur de la température critique est élevée, ce qui est en faveur d'une bonne oxygénation de l'échantillon.

De plus, nous constatons que la transition supraconductrice est très étroite, sa largeur est inférieure à 1K, ce qui est signe de la bonne homogénéité de l'échantillon.

V.2.3 - Résultats dans la littérature

La connaissance du rapport $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c}$ est importante car il nous renseigne sur la nature du couplage électronique, γ représente la constante de Sommerfeld. Dans le cas d'un couplage faible, la théorie BCS [4] prévoit une valeur de :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c} = 1.43$$

Par contre dans le cas d'un couplage fort, pour le plomb par exemple [5], la valeur du rapport $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c}$ est plus élevée:

$$\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c} = 2.60$$

Pour déterminer le rapport $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c}$, il est nécessaire de connaître la valeur du terme linéaire de la chaleur spécifique électronique à l'état normal.

$$C_{en}(T) = \gamma T$$

La constante de Sommerfeld peut être déduite de la mesure de la chaleur spécifique sous un champ magnétique supérieur à H_{C2}, or pour les supraconducteurs à haute température critique H_{C2} est très élevé de l'ordre de [17, 18]:

$$H_{C2}^{ab}(0) = 100 \text{ à } 150 \text{ T}$$

$$H_{C2}^{c}(0) = 600 \text{ à } 1000 \text{ T}$$

On ne trouve pas dans la littérature des mesures directes de la constante de Sommerfeld mais des estimations à partir de l'exploitation de courbes de chaleur spécifique et de température de Debey. Certains groupes [3] estiment cette valeur entre :

$$20 \text{ mJ/mol.K}^2 < \gamma < 35 \text{ mJ/mol.K}^2$$

D'autres groupes [3, 6] estiment la valeur de la constante de Sommerfeld pour l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ à :

$$\gamma = 16 \pm 2 \text{ mJ/mol.K}^2$$

Des mesures à basse température montrent que la constante de Sommerfeld n'est pas constante en fonction de la température. De plus la constante de Sommerfeld est très sensible à la concentration d'oxygène [3].

Le groupe de Genève [14] suggère qu'une portion du terme linéaire est dû à des phases d'impuretés (notamment une phase de $BaCuO_2$) présentent dans les échantillons d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, par contre un autre groupe [6] indique que le terme linéaire n'est ni intrinsèque à la phase supraconductrice, ni intrinsèque à la phase d'impuretés, mais vient d'une portion d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ qui reste normale à basse température.

Malheureusement on trouve dans la littérature plusieurs valeurs du saut de chaleur spécifique ΔC, ce qui rend très difficile l'estimation du rapport $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c}$. Les monocristaux d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ont un saut de chaleur spécifique plus petit que celui des céramiques, de plus leur transition est beaucoup plus étroite en température et beaucoup plus raide que celle des céramiques.

Le groupe de Berkeley [6] trouve un saut de chaleur spécifique d'une céramique d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ égal à :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T} \approx 77 \text{ mJ/molK}^2$$

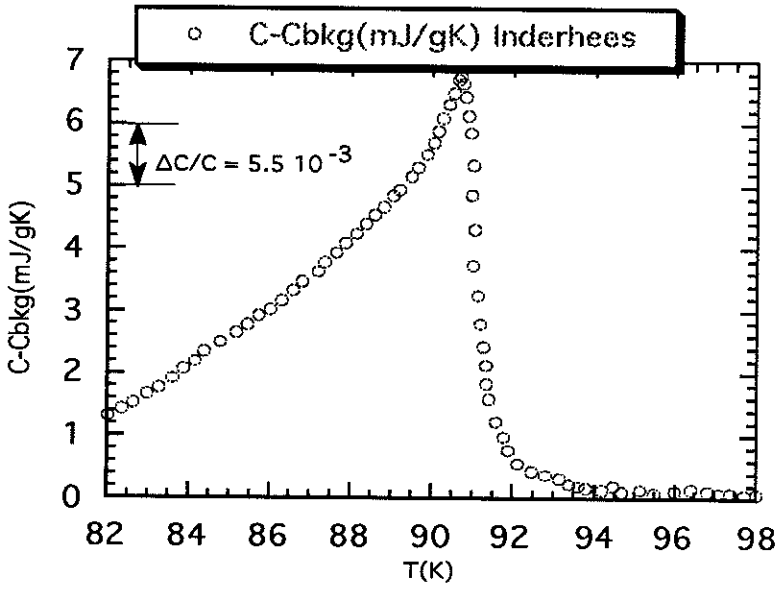


Figure 17 Saut de chaleur spécifique d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ peu maclé (Urbana)

Par contre l'équipe de l'université d'Urbana [1] a mesuré la chaleur spécifique de plusieurs monocristaux d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ avec une méthode alternative. La figure 17, représente la chaleur spécifique d'un monocristal 40 µg très peu maclé, mesuré par cette équipe.

Il trouvent des rapports $\frac{\Delta C(T_c)}{T_c}$ allant de :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T_c} \approx 33 \text{ mJ/molK}^2$$

Pour un monocristal fortement maclé.

Et jusqu'à :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T_c} \approx 48 \text{ mJ/molK}^2$$

Pour un monocristal très peu maclé [1, 7].

Le groupe de l'université de Minneapolis [15] qui utilise aussi une méthode alternative trouve une valeur de :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T_c} \approx 20 \text{ mJ/molK}^2$$

D'après le groupe de Berkeley [8] la différence du saut de chaleur spécifique entre les céramiques et les monocristaux est dû aux lacunes en oxygène, les monocristaux étant moins oxygènes que les céramiques, leur saut sera plus petit. Des mesures effectuées sur des céramiques [9] d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ montrent que l'augmentation de δ, de 0.02 à 0.15 n'affecte pas beaucoup la température de la transition, mais réduit considérablement la hauteur du saut, des résultats similaires ont été obtenus pour des monocristaux [10].

La détermination systématique de la concentration d'oxygène des échantillons est importante pour la comparaison des résultats de chaleur spécifique. Il est aussi intéressant de savoir s'il y a une corrélation entre le nombre des macles et la hauteur du saut de chaleur spécifique.

V.2.3 - Discussion des résultats

Pour comparer nos résultats avec ceux de la littérature, nous avons représenté le saut de chaleur spécifique par unité de masse (figure 18).

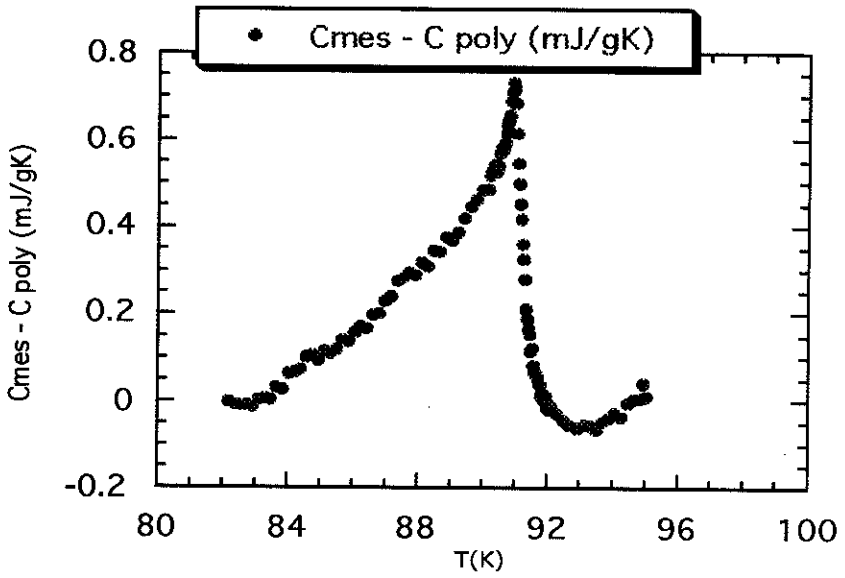


Figure 18 Saut de chaleur spécifique de l'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

A partir de la figure 18, nous obtenons un saut de chaleur spécifique à la transition de :

$$\frac{\Delta C(T_c)}{T_c} \approx 6.90 \text{ mJ/molK}^2$$

Cette valeur est beaucoup plus petite que celles données par la littérature, on trouve une valeur 7 fois plus petite que celle du groupe d'Urbana et 3 fois plus petite que celle du groupe de Minneapolis. On remarque aussi sur la figure 18 que la courbe de la chaleur spécifique en dessus de T_c remonte entre 92 et 96 K, cet effet a été observé par le groupe d'Urbana [7] sur un cristal de 1300 µg très maclé.

Pour tenter d'expliquer cette faible valeur du saut de chaleur spécifique, nous avons commencé par mettre en cause notre dispositif expérimental. Or, nous sommes arrivés à mesurer la chaleur spécifique d'un porte-échantillon et d'un cristal en accord à quelques pour-cent près avec une valeur calculée. Nous avons ensuite supposé la présence d'un gradient de température dans l'échantillon, cette explication n'est pas convaincante car d'une part nous mesurons une température critique de T_c = 90.93 K, et d'autre part la transition est très étroite en température ($\Delta T <$ 1K), ce qui est en accord avec les mesures d'aimantation (cf. figure 9).

Nous avons aussi supposé que la faible valeur du saut de chaleur spécifique était due au fait que seulement une partie de l'échantillon était supraconducteur, or les mesures d'aimantation nous ont permis d'estimer un volume supraconducteur proche du volume de l'échantillon.

Il faut être très prudent avant de tirer des conclusions physiques à partir de la seule connaissance de l'amplitude saut de chaleur spécifique, en effet le terme important à déterminer est le rapport $\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$ qui nous renseigne sur la nature du couplage électronique, or jusqu'à présent il n'existe pas de mesures directes de γ, de plus cette constante varie énormément en fonction de la concentration en oxygène, elle varie également en fonction de la température.

De plus des mesures sur des céramiques effectuées par le groupe de Genève [9] montrent que le saut de chaleur spécifique dépend beaucoup de la concentration d'oxygène, il est donc essentiel de connaître la concentration en oxygène des échantillons.

V.3 - CONCLUSION

Nous sommes arrivés à mesurer la chaleur spécifique d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 µg, avec une grande résolution relative.

Nous avons pu mettre en évidence proprement le saut de chaleur spécifique sur cet échantillon. Ce saut représente seulement 5 10^{-3} de la chaleur spécifique totale de l'échantillon, sachant que le porte-échantillon représente plus de 50 % de la chaleur spécifique totale.

La mesure sur un seul échantillon ne nous permet pas de conclure sur la valeur de $\frac{\Delta C(T_c)}{\gamma T_c}$ car d'une part il est difficile de connaître avec exactitude la valeur de la constante de Sommerfeld, d'autre part la détermination du saut de chaleur spécifique dépend de la méthode d'extraction de la chaleur spécifique des addenda et des phonons de l'échantillon.

Bibliographie du chapitre V

1. S. E. Inderhees *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **66-2**, 232 (1991).

2. E. Bonjour *et al*, *Phys. Rev. B* **43**, 106 (1991).

3. A. Junod, Physical Properties of High Temperature Superconductors II (World Scientific, Singapore, 1990).

4. J. Bardeen *et al*, *Phys Rev* **108**, 1175 (1957).

5. J. E. Neighbor *et al*, *Phys. Rev.* **155**, 384 (1967).

6. N. E. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 357 (1990).

7. S.E. Inderhees PhD thesis Uni. Illinois (Urbana, 1990)

8. J. E. Gordon *et al*, *Philo. Mag. B* **65**, 1389 (1992).

9. A. Junod *et al*, *Physica C* **162-164**, 482 (1989).

10. H. Wuhl *et al*, *Physica C* **185-189**, 755 (1991).

13. R.J. Cava *et al*, Physica C **153-155**, 560 (1988)

14. D. Ekert *et al*, Jour. Low Temp. Phys.**73**, 241 (1988)

15. B. Zhou *et al*, Phys. Rev. B **44**, 10408 (1991)

16. G. Grimvall The Electron-Phonon Interaction in Metals, (Elsevier North Holland, Amsterdeam, 1981) p 127.

17. T.K. Worthington *et al*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1160 (1987).

18. M.B. Salamon, Physical Properties of High Temperature Superconductors I (World Scientific, Singapore, 1989).

CONCLUSION

Nous avons réalisé un dispositif expérimental permettant la mesure de la chaleur spécifique de petits échantillons, de masse inférieure à 100 µg entre 50 et 300 K. L'avantage de petits échantillons est leur grande homogénéité

Dans la littérature jusqu'à aujourd'hui seule le groupe de l'université de l'Illinois (Urbana) a publié des résultats de mesure chaleur spécifique sur des échantillons d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de si petites masses.

Pour pouvoir mesurer la chaleur spécifique d'échantillons de masse inférieure à 100 µg, nous avons mis au point un procédé de fabrication d'un porte-échantillon de chaleur spécifique équivalent à un cristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 à 50 µg, disposant de deux éléments de chauffage et de deux thermomètres en couche mince.

Nous avons optimisé un dispositif électronique dont l'étage d'amplification fonctionne à la température de l'hélium liquide, nous avons ainsi atteint une résolution relative supérieure à 0.01%, et une stabilité en température moyenne de l'ordre de 0.3 µK/min.

Pour tester notre dispositif expérimental, nous avons mesuré la chaleur spécifique d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 µg, nous avons pu voir un saut de chaleur spécifique qui représente $5\ 10^{-3}$ de la chaleur spécifique de l'échantillon.

Pour améliorer le dispositif expérimental, nous envisageons de mettre au point un système d'acquisition de données, et de réaliser un dispositif qui permette de commander la source de courant de chauffage continu avec un micro-ordinateur, nous envisageons aussi de réduire la chaleur spécifique du porte-échantillon.

Les résultats obtenus sont encourageants et vont permettre de commencer un travail sur la transition des supraconducteurs à haute température critique. Nous envisageons d'étudier l'effet de la concentration d'oxygène sur le saut de chaleur spécifique, ainsi que l'effet de la fréquence de travail sur la mesure de la chaleur spécifique. Nous

envisageons aussi d'étudier le comportement de la chaleur spécifique sous champ magnétique, et de déterminer l'existence d'une transition du réseau de vortex.

Résumé

Nous présentons dans ce mémoire la mise au point et la réalisation d'un dispositif expérimental pour la mesure de la chaleur spécifique de petits échantillons. Nous utilisons pour cela une technique alternative permettant d'obtenir de grandes résolutions.

Pour pouvoir mesurer la chaleur spécifique d'échantillons de masse inférieure à 100 µg, nous avons mis au point un procédé de fabrication d'un porte-échantillon de chaleur spécifique équivalent à un cristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 à 50 µg.

Pour atteindre une résolution relative superieure à 0.01%, nous avons optimisé un dispositif électronique dont l'étage d'amplification fonctionne à la température de l'hélium liquide.

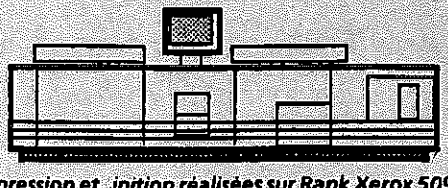
Nous avons testé notre dispositif expérimental en mesurant la chaleur spécifique d'un monocristal d'$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ de 30 µg près de la transition supraconductrice.

Mots clés:

- Chaleur spécifique
- Oscillations de température
- $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$
- Conduction thermique

CNRS REPRO

Grenoble, janvier 1994



Impression et inition réalisées sur Rank Xerox 5090, au Service Reprographie du CNRS.