

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 641 530**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **89 00156**

⑤1 Int Cl⁵ : C 04 B 35/00; H 01 L 39/12.

①2 **DEMANDE DE CERTIFICAT D'ADDITION
À UN BREVET D'INVENTION**

A2

②2 Date de dépôt : 9 janvier 1989.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 28 du 13 juillet 1990.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés : 1^{er} demande au brevet 88 01059 pris le 29
janvier 1988.

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Bernard Mercey ; Hugues Murray ; Gilles
Poullain ; Bernard Raveau.

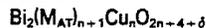
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Martin, Schrimpf,
Warcoïn et Ahner.

⑤4 Nouveau matériau composite, procédé de fabrication et application.

⑤7 L'invention concerne un nouveau matériau composite.

Il comporte une phase oxyde de cuivre à valence mixte
dérivée des perovskites déficitaires en oxygène en contact
avec une phase nitrure, ladite phase oxyde de cuivre à valence
mixte dérivée des perovskites déficitaires en oxygène corres-
pond à la formule générale :



où M_{AT} est un métal alcalino-terreux ou un mélange de métaux
alcalino-terreux;

et n est un entier choisi entre 1 et 2.

Application aux circuits électriques et électroniques.

FR 2 641 530 - A2

La présente invention concerne des oxydes de cuivre à valence mixte de type perovskite.

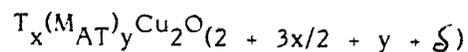
Elle a plus particulièrement trait à une sous famille de ce type d'oxyde et à un perfectionnement à la demande de brevet français n° 88 01059.

Au cours du dernier lustre, les structures du type perovskite, c'est-à-dire dérivé de la structure de la perovskite elle-même (CaTiO_3) ont fait l'objet de très nombreuses études. En particulier, les recherches ont beaucoup porté sur les oxydes de cuivre à valence mixte qui dérivent de la perovskite.

Ces structures ont des propriétés intéressantes de divers ordres. Toutefois, c'est leur propriété supraconductrice qui a été le moteur de ces recherches.

Il est extrêmement difficile de donner une formule générale de ces dérivés des perovskites ; en effet, de très nombreuses sortes de substitution ont été réalisées, et un très grand nombre de composés ont déjà été synthétisés ou sont sur le point de l'être.

A titre indicatif, et sans que cela soit en rien limitatif, on peut donner l'allure générale de la formule des oxydes de cuivre à valence mixte dérivés de la perovskite (dans la suite de la description, ce type d'oxyde de cuivre à valence mixte de type perovskite sera indifféremment appelé oxyde de cuivre ou perovskite) :



avec

ou x et y sont des nombres choisis dans l'intervalle fermé 0 et 4 avec la contrainte $x + y = 4$. De préférence, x est au moins égal à 1 ;

T représente un élément dont la valence la plus élevée est 3 et présent à cette dernière valence dans la structure ; de préférence, le numéro atomique de cet élément est supérieur à 20. Les éléments donnant les meilleurs résultats sont ceux de l'ancien groupe des terres rares, c'est-à-dire les lanthanides (à l'exception du cérium) l'yttrium et le scandium, auxquels on ajoute le bismuth, le thallium et leurs mélanges ;

M_{AT} représente un métal divalent et est dans son état de valence le plus élevé quand il y en a plusieurs. En particulier, les alcalino-terreux auxquels on ajoute les éléments qui leur sont voisins et le cuivre ainsi que leur mélange. Les alcalino-terreux préférés sont le baryum, le strontium et le calcium ; lorsque M_{AT} représente le cuivre, d'une part cet élément n'est pas
5 seul, et d'autre part, il intervient rarement pour une valeur supérieure à 1 dans la valeur de y ;

ϵ est l'excédent d'oxygène par rapport à la stoechiométrie. Il est parfois égal à zéro.

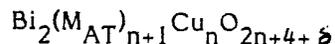
10 En effet, les structures de type spécifié ci-dessus sont des structures dont le réseau est déficitaire en oxygène. Pour pallier ce déficit, ces structures cristallines absorbent un excédent d'oxygène par rapport à la stoechiométrie, c'est cet excédent qui donnerait aux structures leur propriété supraconductrice.

15 L'oxygène ainsi fixé, bien qu'il soit fortement ancré dans le réseau cristallin, peut jouer un rôle d'oxydant vis-à-vis de matériau ou de milieux réducteurs. Par exemple, il peut être absorbé par des substrats réducteurs du type silicium ou être relargué lentement en atmosphère de vide très poussé.

20 Pour pallier ces difficultés selon la demande de brevet principal, il a été proposé de recouvrir les éléments perovskites d'une couche de nitrure d'épaisseur convenable.

Cette technique, qui a un caractère très général, peut s'appliquer aussi bien aux perovskites pures qu'aux perovskites dans lesquelles
25 l'oxygène a été partiellement substitué par de l'azote, et peut permettre de protéger les perovskites qui ne sont pas supraconductrices, pour d'autres emplois qui ne sont pas impliqués par cette propriété, permet d'obtenir selon la revendication 1 de la demande de brevet principal "un matériau composite caractérisé par le fait qu'il comporte une phase oxyde de cuivre
30 à valence mixte du type perovskite déficitaire en oxygène, en contact avec une phase nitrure".

Parmi les perovskites qui présentent un intérêt particulier, il convient de citer celles dont la formule générale est :



5

où M_{AT} est un métal alcalino-terreux ou un mélange de métaux alcalino-terreux et n un entier choisi entre 1 et 2.

De préférence, ledit métal alcalino-terreux est choisi dans le groupe constitué par le strontium, le calcium et le baryum et leur mélange. Parmi cette famille de composés, celle qui correspond à la structure $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ et celle a pour formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

10

L'application de la technique décrite et revendiquée dans la demande de brevet principal a conduit a des matériaux composites satisfaisant. Toutefois, on a constaté que les meilleurs résultats étaient obtenus lorsque la température du traitement thermique c) était de préférence inférieure à 800°C.

15

Si l'on désire toutefois maintenir une température plus élevée, qui devra toutefois rester compatible avec la résistance des nitrures, il convient alors de procéder le traitement thermique en deux étapes, une première étape que l'on pourra qualifier d'homogénéisation par diffusion à une température qui pourra être plus élevée de 800°C, suivie par une deuxième étape de recuit à température nettement inférieure 800°C et ce, sous une pression de préférence élevée d'oxygène, par exemple une pression partielle d'oxygène comprise entre 10 et 1000 kPa, de préférence entre 100 et 1000 kPa.

20

Selon le présent perfectionnement, on a également trouvé qu'il était souhaitable de chauffer la phase dérivée de la perovskite de manière directe et non au travers du support et du porte-échantillon. Pour ce faire, l'on peut faire appel aux techniques de chauffage par laser, balayant la surface de la couche de perovskite déposée après l'étape b).

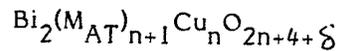
25

30

5 Cette technique permet de déposer des perovskites pour lesquelles la température préférée de traitement thermique est supérieure à la température de résistance des nitrures et/ou du substrat. Il s'établit en effet un gradient de température entre la perovskite et le porte-échantillon qui permet à la couche de nitrure de résister tout en ayant une température convenable pour le traitement thermique de ladite perovskite.

REVENDEICATIONS

1. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 6 prises
séparément du brevet principal, caractérisé par le fait que ladite phase
oxyde de cuivre à valence mixte du type pérowskite déficitaire en oxygène
5 correspond à la formule générale :

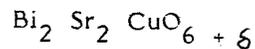


ou M_{AT} est un métal alcalino-terreux ou un mélange de métaux
alcalino-terreux ;

10 δ est l'excédent d'oxygène par rapport à la stoechiométrie,
et n est un entier choisi entre 1 et 2.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé par le
fait que ledit métal alcalino-terreux est choisi dans le groupe constitué par
le strontium, le calcium et le baryum.

15 3. Matériau composite selon les revendications 1 et 2 prises
séparément, caractérisé par le fait que ledit oxyde de cuivre à valence
mixte répond à la formule :



20 4. Matériaux selon les revendications 1 et 2, prises séparément,
caractérisé par le fait que ledit oxyde de cuivre à valence mixte a pour
formule :

