

142856

50376
1997
505
Exclu du
Pât

UNIVERSITE DE LILLE I

THESE

présentée pour obtenir

le grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**

Spécialité : Sciences des matériaux

par

Fabrice LEGENDRE



Sujet :

**OPTIMISATION DE LA MICROSTRUCTURE DE RUBANS
Bi₂Sr₂CaCu₂O₈/ Ag PREPARES PAR VOIE ELECTROLYTIQUE
ET TRAITEMENTS THERMIQUES - CORRELATION AVEC LES
PERFORMANCES SUPRACONDUCTRICES**

Proposition pour la composition de la commission d'examen :

J. Foct	Examineur
H. Raffy	Rapporteur
G. Collin	Rapporteur
G. Desgardins	Examineur
P. Manuel	Examineur
P. Régnier	Examineur

Soutenance prévue le 07 avril 1997

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
<i>Références.....</i>	<i>3</i>
PROBLEMATIQUE : OBTENTION DE FORTES DENSITES DE COURANT CRITIQUE.....	4
I.1. Historique.....	4
I.2. Structure cristalline des oxydes supraconducteurs	6
I.3. Caractéristiques des SHTC.....	8
I.3.a. Température critique	9
I.3.b. Champ magnétique critique	10
I.3.c. Densité de courant critique	11
I.4. Contraintes liées à l'élaboration des SHTC	13
I.4.a. Joints de grains et texturation	14
I.4.b. Problème de l'homogénéité du matériau.....	17
I.4.c. Ancrage des vortex.....	21
<i>Références du chapitre I</i>	<i>25</i>
SYNTHESE DES RUBANS SUPRACONDUCTEURS	
Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈	28
II.1. Méthodes de synthèse.....	28
II.1.a. Technique de la "poudre dans le tube".....	28
II.1.b. Films épais de Bi 2212	32
II.2. Formation de la phase 2212 texturée	34
II.2.a. Fusion de la phase Bi 2212	36
II.2.b. Formation et alignement des grains 2212	42
II.2.c. Recuit isotherme sous T _{solidus}	49
II.2.d. Refroidissement	51
II.2.e. Résumé	53
<i>Références du chapitre II</i>	<i>55</i>

**DEPOTS ELECTROLYTIQUES SEQUENTIELS DES
PRECURSEURS METALLIQUES 60**

III.1. Procédé électrolytique.....60
III.1.a. Principes fondamentaux de l'électrolyse..... 60
III.1.b. Solvants utilisés 62
III.1.c. Choix et préparation du substrat..... 64
III.1.d. Co-dépôts et dépôts séquentiels 65
III.2. Procédé électrolytique séquentiel d'élaboration de rubans
supraconducteurs Bi 2212/Ag - Dépôts et traitements thermiques .69
III.2.a. Dépôt de cuivre 69
III.2.b. Dépôt de la moitié du strontium et traitement thermique 70
III.2.c. Dépôt de la moitié du bismuth et traitement thermique 77
III.2.d. Dépôt de la 2eme moitié du strontium et traitement thermique 84
III.2.e. Dépôt de la 2eme moitié du bismuth et du calcium 87
III.3. Comment former la phase supraconductrice 2212?.....88

Références du chapitre III.....89

**FORMATION ET PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DE
LA PHASE Bi 2212 PREPAREE PAR DEPOT
ELECTROLYTIQUE..... 90**

IV.1. Procédé original de fusion partielle90
IV.2. Traitement d'homogénéisation.....93
IV.3. Recuit isotherme : formation de la phase 2212 texturée.... 107
IV.3.a. Influence de la vitesse de montée en température 112
IV.3.b. Influence de la température - Thermodynamique du système 117
IV.3.c. Influence de la durée de traitement - Cinétique du système..... 126
IV.3.d. Influence de la vitesse de refroidissement..... 134
IV.3.e. Problèmes des phases non supraconductrices 137
IV.3.f. Bilan - Discussion 144
IV.4. Influence de la température et du champ magnétique sur la
densité de courant critique des rubans Bi 2212/Ag 150
IV.4.a. Influence de la température et du champ magnétique..... 150
IV.4.b. Anisotropie de la densité de courant critique 152

Références du chapitre IV..... 158

CONCLUSION GENERALE160

INTRODUCTION GENERALE

Plus de 70 ans après sa découverte, la supraconductivité connaît un nouvel essor avec l'apparition en 1986 par J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] de la céramique supraconductrice La-Ba-Cu-O dont la température critique dépasse 30 K, valeur jusqu'à cette date inimaginable. Dans l'effervescence qui s'ensuit, le seuil psychologique de l'azote liquide est allègrement franchi avec le composé Y-Ba-Cu-O ($T_c = 92$ K) [2], les phases Bi-Sr-Ca-Cu-O ($T_c = 85-110$ K) [3] ou encore le système à base de thallium [4] ($T_c = 125$ K).

Parallèlement aux études sur la compréhension et l'origine du phénomène de supraconductivité dans ces oxydes céramiques, de nombreux laboratoires, motivés par l'enjeu industriel, se sont lancés dans la synthèse de matériaux supraconducteurs à haute température critique en vue d'applications. En effet, contrairement aux supraconducteurs conventionnels (Nb₃Sn par exemple) pour lesquels un fonctionnement à l'hélium liquide est indispensable, la température critique élevée permet d'entrevoir une utilisation à la température de l'azote liquide et donc une diminution importante du coût de la cryogénie. De plus, dans le domaine des basses températures (4,2 K - 30 K), les propriétés magnétiques des supraconducteurs à haute température critique permettent d'envisager des utilisations sous des champs magnétiques plus intenses que ceux supportés par les supraconducteurs conventionnels. Les applications électrotechniques potentielles sont multiples : limiteurs de courant, transformateurs, câbles de transport du courant...

Hormis la température critique, un autre paramètre conditionne les applications pratiques éventuelles : la densité de courant critique J_c . Elle atteint des valeurs élevées sur des monocristaux (10^6-10^7 A/cm²) [5]. Cependant, pour la synthèse de grandes longueurs de conducteurs aptes à transporter de fortes quantités de courant, cette solution n'est guère envisageable. Contrairement aux supraconducteurs conventionnels, les propriétés sont différentes entre un monocristal et un échantillon polycristallin. Deux raisons principales permettent d'expliquer ce phénomène. D'une part, les joints de grains peuvent constituer une barrière au passage du courant. D'autre part, la forte anisotropie de la maille cristalline nécessite un alignement parfait des grains supraconducteurs. La réussite de l'élaboration de grandes longueurs passe donc par l'obtention d'un assemblage de grains parfaitement connectés, correctement alignés et séparés par des joints d'excellente qualité.

En 1990, le CEA, l'EDF et la SORAPEC se lancent dans l'aventure en décidant de développer une méthode originale d'élaboration de rubans supraconducteurs Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ sur argent par dépôts électrochimiques et traitements thermiques. En parfaite adéquation avec les contraintes techniques et économiques du projet, le procédé d'électrolyse est peu coûteux et

facilement extensible à la fabrication des grandes longueurs de conducteurs nécessaires aux applications envisagées. Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (appelé 2212 par la suite) choisi est le supraconducteur à haute température qui se prête le mieux à la synthèse de grandes longueurs et ce n'est pas le fruit du hasard si, à l'heure actuelle, la majorité des travaux internationaux se concentrent sur la famille des composés au bismuth. En effet, ces composés ont la propriété extrêmement intéressante de cristalliser sous forme d'une structure feuilletée pour laquelle l'influence des joints de grains est significativement réduite.

La faisabilité de la technique ayant été démontrée [6-7], l'objectif principal de ce travail est d'examiner la synthèse et l'évolution des différentes phases apparaissant lors du procédé afin d'améliorer la microstructure de la céramique supraconductrice. La microstructure fixant les propriétés, cette optimisation doit permettre d'accroître les performances supraconductrices finales du matériau.

Après un bref rappel historique et une présentation des grandeurs caractéristiques des supraconducteurs à haute température critique, le chapitre I montre que l'optimisation des performances nécessite un contrôle de la microstructure.

Le chapitre II présente les techniques classiques d'élaboration de rubans supraconducteurs de la famille des composés au bismuth. Le traitement thermique de fusion partielle couramment utilisée dans la littérature, les mécanismes de formation de la phase supraconductrice 2212 et l'obtention de la texture y sont discutés en détail.

Le chapitre III décrit les différentes étapes du procédé (dépôts et traitements thermiques) et la microstructure formée à chaque stade.

Le chapitre IV traite de la formation de la phase supraconductrice 2212. L'influence des différents paramètres du traitement thermique de formation, sur la microstructure et les propriétés électriques finales, y est exposée. Le mécanisme de formation de la phase 2212 et les possibilités d'une optimisation supplémentaire sont évoqués. Une présentation des performances de nos rubans supraconducteurs en fonction de la température et du champ magnétique vient ponctuer ce chapitre.

L'annexe I décrit les différents moyens expérimentaux utilisés avec notamment la description d'une méthode de préparation de sections transverses qui se révèle parfaitement adaptée à l'examen microstructural de nos matériaux.

L'annexe II donne l'état d'avancement de la fabrication de grandes longueurs de conducteurs et évoque les difficultés restant à résoudre.

L'annexe III explique l'intérêt et la difficulté de remplacer avantageusement l'argent pur comme substrat. Les premiers résultats, obtenus à l'issue d'une recherche prospective, sont évoqués.

Références

- [1] J.G. Bednorz et K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189-293 (1986)
- [2] M.K. Wu, J. Ashburn, C.J. Tong, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang et C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi et T. Asano, Jpn.J. Lett. 27, 209-211 (1988)
- [4] Z.Z. Sheng et A.M. Herman, Nature 332, 55 (1988)
- [5] T.R. Dinger, T.K. Wortthington, W.J. Gallager, R.L. Sanstrum, Phys. Rev. Lett. 58, (1987)
- [6] Ph. Gendre, Thèse, Université Paris VI (1994)
- [7] Brevet Français n°94 02710 du 9 mars 1994

CHAPITRE I

PROBLEMATIQUE : OBTENTION DE FORTES DENSITES DE COURANT CRITIQUE

I.1. Historique

La supraconductivité est née en 1911 le jour où le physicien hollandais, Kamerlingh Onnes et ses collaborateurs [1] ont constaté l'annulation brutale de la résistivité du mercure lorsque celui-ci est refroidi en dessous de 4.2 Kelvins, température de l'hélium liquide. Un an plus tard, poursuivant leurs travaux, ces chercheurs ont montré que l'application d'un champ magnétique de quelques gauss restaurait la résistance électrique dans l'échantillon. Enfin, ils ont également mis en évidence qu'une quantité de courant supérieure à un certain seuil entraînait la disparition de la supraconductivité. A travers ces différentes observations expérimentales, on retrouve les trois grandeurs caractéristiques de l'état supraconducteur : (1) la température critique T_c , (2) la densité de courant critique J_c , (3) le champ critique H_c .

Par la suite, différentes études montrèrent que d'autres métaux étaient supraconducteurs. La supraconductivité dans le plomb est découverte en 1913 ($T_c = 7.2$ K) tandis que la plus haute température critique dans les métaux purs est obtenue en 1930 avec le niobium ($T_c = 9.2$ K).

En 1933, Walter Meissner et Robert Ochsenfeld [2] ont mis en évidence une autre propriété caractéristique de l'état supraconducteur : le diamagnétisme parfait. En effet, en dessous de la température critique, l'induction magnétique est nulle à l'intérieur du matériau et les lignes de flux sont expulsées en dehors du supraconducteur.

Les théories de la supraconductivité sont longues à apparaître. A la suite de la découverte de l'effet Meissner, F. et H. London [3] ont proposé en 1935 une théorie simple permettant d'expliquer ce comportement typique d'un supraconducteur. En 1950, en modifiant les équations de London, V.L. Ginzburg et L.D Landau [4] ont établi une théorie phénoménologique, souvent appelée théorie macroscopique. En 1957, en travaillant sur le comportement des supraconducteurs dans un champ magnétique externe, A. Abrikosov [5] a montré l'existence de deux types de matériaux supraconducteurs. Les **supraconducteurs de type I** qui expulsent totalement les lignes de flux magnétiques ($H < H_c$) et les **supraconducteurs de type II** qui se comportent comme les supraconducteurs de type I pour de faibles champs appliqués ($H < H_{c1}$) mais qui n'expulsent que partiellement les lignes de flux pour de plus hauts champs ($H_{c1} < H < H_{c2}$) (figure I-1). Ces supraconducteurs de type II, grâce à la présence de cet "état mixte", peuvent conserver

leur supraconductivité pour des champs magnétiques élevés et se révèlent être très intéressants pour des applications potentielles .

Ces théories phénoménologiques ont été rapidement supplantées par une théorie microscopique plus complète, établie par John Bardeen, Leon Cooper et Robert Schrieffer [6] : la théorie BCS. Cette théorie microscopique décrit un mécanisme pour la supraconductivité qui rend compte des principaux phénomènes observés dans les matériaux à basse température critique.

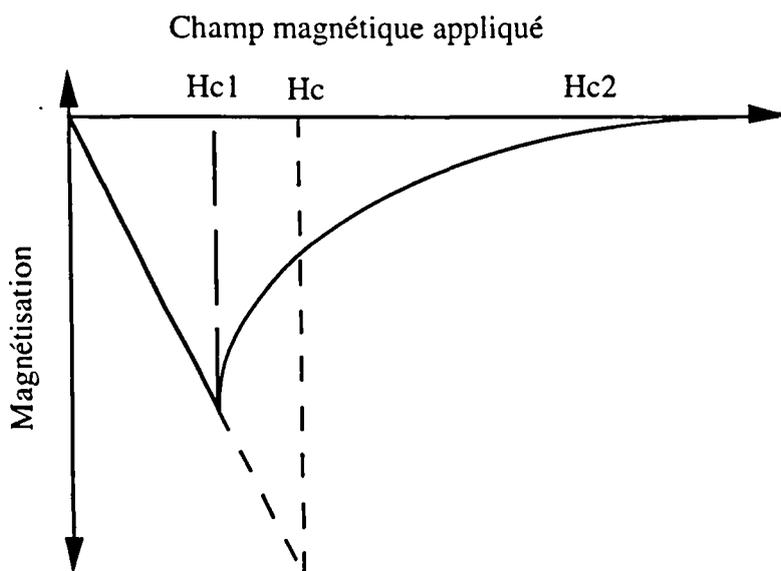


Figure I-1 : Magnétisation des supraconducteurs de type I (trait pointillé) et des supraconducteurs de type II (trait plein)

Parallèlement à la découverte de théories expliquant le phénomène de la supraconductivité, la recherche de nouveaux composés supraconducteurs s'est poursuivie. Les années soixante ont marqué la découverte des composés à base de niobium, qui se révèlent être de bons candidats à une utilisation industrielle. Une température critique de 23 K est atteinte avec l'alliage Nb_3Ge [7].

Dans un contexte scientifique où on considérait que la limite théorique de la supraconductivité se situait à 30 K, G. Bednorz et K.A. Müller ont mis en évidence, en 1986, la supraconductivité dans le composé $(La,Ba)_2CuO$ à 35 K [8]. Cette date marque la naissance des **oxydes supraconducteurs à haute température critique**.

A partir de ce moment, la course à la température critique s'accroît (figure I-2) et le seuil psychologique de l'azote liquide (77 K) est franchi par Wu [9] en 1988 avec le composé $YBa_2Cu_3O_7$ qui présente une température critique de 92 K. Cette découverte est essentielle car elle témoigne de l'existence d'un supraconducteur possédant une température critique supérieure à celle de l'azote liquide, fluide cryogénique beaucoup moins cher que l'hélium liquide.

Les composés au bismuth (BSCCO) dont les deux principaux membres sont $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Bi 2212) et $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Bi 2223) sont découverts la même année. Leurs températures critiques respectives sont 80 K et 110 K [10].

Très peu de temps après, le composé $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Tl2223) [11] avec une température critique de 125 K est découvert. Enfin, en 1993, un composé similaire, $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+y}$, voit le jour. Sa température critique est de 133 K sous pression atmosphérique [12] et de 164 K sous 30 GPa [13]. On rapporte même des signes de supraconductivité non confirmés aux alentours de 250 K dans ces composés [14-15].

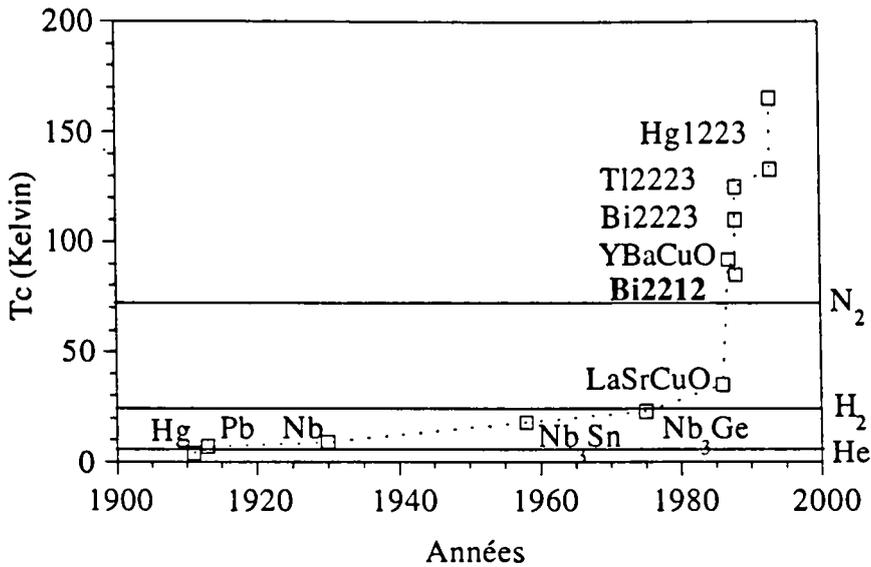


Figure I-2 : Evolution de la température critique

I.2. Structure cristalline des oxydes supraconducteurs

Contrairement aux supraconducteurs classiques (métaux et alliages métalliques), les supraconducteurs à haute température critique sont des oxydes qui possèdent tous des plans CuO_2 dans leur structure. C'est la raison pour laquelle on parle de cuprates supraconducteurs.

Tous ces composés ont en commun de dériver de la structure perovskite cubique ABO_3 (figure I-3). La séquence d'empilement est $AO-BO_2-AO$. La maille primitive de la perovskite est constituée d'un octaèdre d'oxygène inscrit dans un cube dont les sommets sont occupés par l'atome A (souvent un métal alcalino-terreux) et le centre par le cuivre. Les octaèdres formés par des anions sont reliés par leurs sommets à 6 octaèdres voisins et forment ainsi un réseau tridimensionnel. Dans les cuprates à haute température critique, l'empilement de type perovskite est déficitaire en oxygène et l'atome A diffère selon sa position par rapport aux plans CuO_2 .

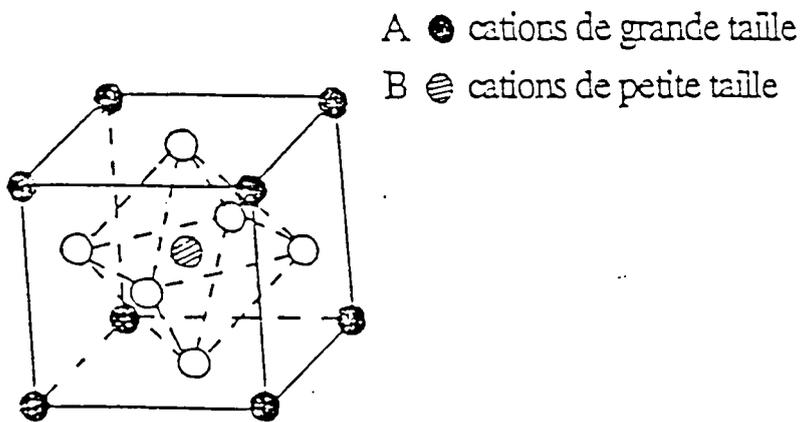


Figure I-3 : Maille élémentaire de la perovskite

La figure I-4 [16] représente la structure de la famille des cuprates supraconducteurs au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, dont le composé $n=2$ (Bi 2212) est l'objet de notre étude.

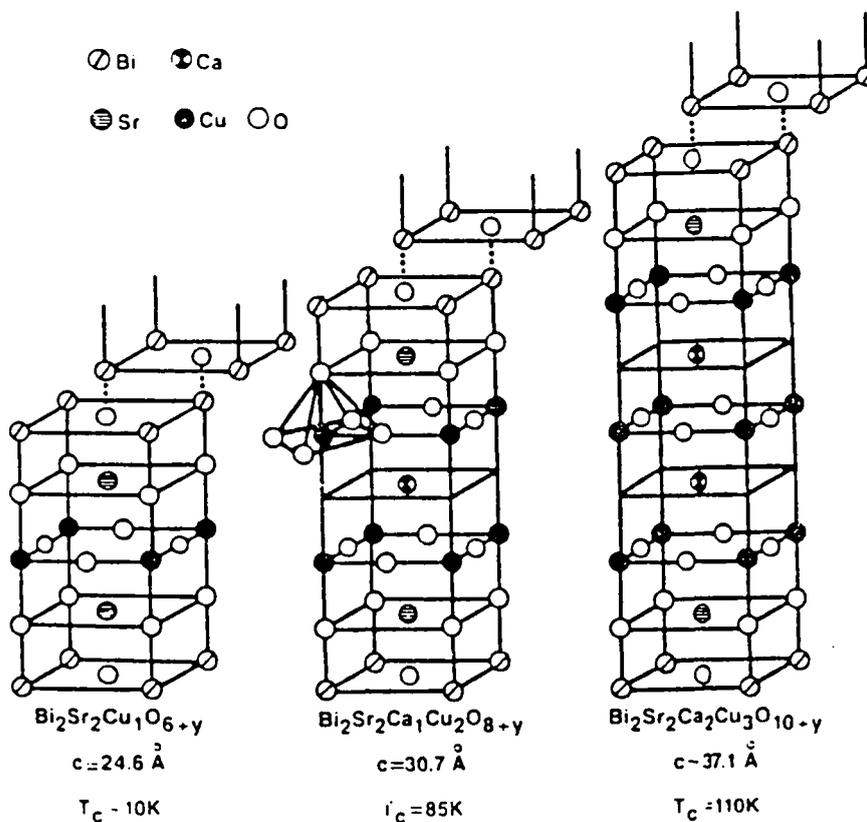


Figure I-4 : Structure des trois représentants de la famille des composés au bismuth ($n=1,2,3$)

Le composé $n=1$ présente une température critique d'environ 10 K. Cette phase Bi2201, également nommée solution solide de Raveau, possède un seul plan CuO_2 . La structure perovskite est, ici, clairement définie par la séquence $\text{SrO-CuO}_2\text{-SrO}$ à laquelle on ajoute deux plans BiO de chaque côté, ce qui donne la séquence d'empilement suivante : $\text{BiO-BiO-(SrO-CuO}_2\text{-SrO)-BiO-BiO}$.

Le composé Bi 2212 ($n=2$) a une température critique plus élevée, de l'ordre de 85 K. Sa structure se déduit du composé $n=1$ en ajoutant un plan CuO_2 et en intercalant un plan calcium. Comme précédemment, on retrouve la structure perovskite représentée ici par la séquence $\text{SrO-CuO}_2\text{-CaO-CuO}_2\text{-SrO}$ à laquelle il convient d'ajouter les deux plans BiO aux extrémités pour aboutir à la séquence d'empilement complète.

Enfin, le composé Bi2223 ($n=3$) possède une température critique encore plus élevée de 110 K. Il est obtenu en intercalant une nouvelle séquence de plans Ca et CuO_2 dans la maille du composé $n=2$.

Contrairement aux supraconducteurs conventionnels (alliages métalliques par exemple), dont les propriétés électriques ou mécaniques sont identiques dans toutes les directions, les supraconducteurs à haute température critique sont **très anisotropes** du fait de leur structure "en couche". Cet aspect particulier des Supraconducteurs à Haute Température Critique (SHTC) implique des conséquences importantes sur leurs propriétés supraconductrices. En effet, la supraconductivité apparaît au niveau des plans CuO_2 s'ils sont correctement dopés par les deux blocs isolants d'extrémités qui représentent des réservoirs de charges positives. Ainsi, le passage des "supercourants" se fait plus facilement le long des plans (a,b) que dans la direction c. En clair, l'anisotropie structurale implique une anisotropie des propriétés supraconductrices, à savoir la densité de courant critique selon l'axe c est beaucoup plus faible que la densité de courant critique dans le plan (a,b) : $J_{c_c} \ll J_{c_{ab}}$. De même, comme nous le détaillerons plus tard, l'orientation du champ magnétique est primordiale et l'application d'un champ magnétique parallèlement à l'axe c du matériau entraîne une dégradation beaucoup plus importante que s'il est appliqué selon le plan (a,b).

I.3. Caractéristiques des SHTC

Les matériaux supraconducteurs présentent la particularité de voir leur résistivité électrique s'annuler en dessous d'une température T_c , la température critique. De plus, l'application d'un champ magnétique supérieur à un champ critique H_c ainsi que le passage d'un courant supérieur à un certain seuil I_c provoque la disparition de la supraconductivité. Ces trois paramètres définissent l'espace de supraconductivité représenté sur la figure I-5 dans lequel le matériau est supraconducteur, en dehors il est dans l'état normal.

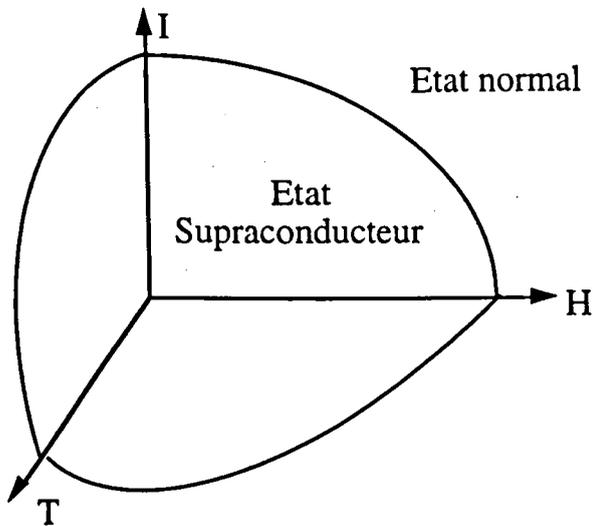


Figure I-5 : Domaine de supraconductivité

Nous allons maintenant expliciter ces trois grandeurs qui permettent de définir le domaine d'application en nous limitant au cas des supraconducteurs à haute température critique.

I.3.a. Température critique

La mesure de résistivité (ρ) en fonction de la température permet de déterminer la température critique comme indiqué schématiquement sur la figure I-6.

On peut distinguer différentes régions :

- $T > T_{conset}$: la phase se trouve dans un état normal de type métallique (quelques mohms.cm dans les oxydes supraconducteurs),

- $T = T_{conset}$: température à partir de laquelle le phénomène de supraconductivité se manifeste,

- $T_{conset} < T < T_{coffset}$: cet écart de température caractérise la transition résistive notée ΔT_c . Très faible pour les métaux et les alliages supraconducteurs (environ 0.01 K), elle est toujours plus élevée pour les oxydes supraconducteurs. Elle est également représentative de la qualité du matériau. En effet, un manque d'homogénéité ou les joints de grains dans certains cas peuvent accroître sa largeur,

- $T = T_{coffset}$: température pour laquelle la chute de potentiel est inférieure à un critère qui est le plus souvent fixé à $1 \mu V/cm$.

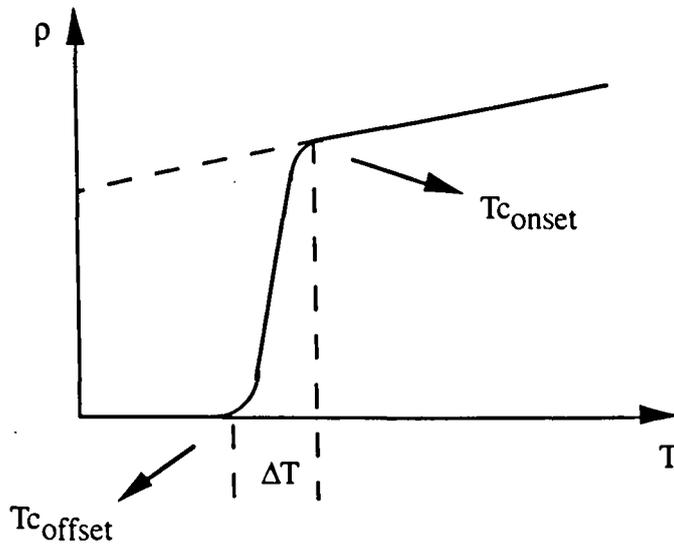


Figure I-6 : Variation de la résistivité d'un SHTC en fonction de la température

I.3.b. Champ magnétique critique

Les supraconducteurs à haute température critique sont tous des supraconducteurs de type II. Ainsi, dans le cas des SHTC, il existe deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} .

Pour $H < H_{c1}$, le matériau est diamagnétiquement parfait et l'induction magnétique est nulle au cœur de l'échantillon.

Pour $H_{c1} < H < H_{c2}$, le matériau est dans l'état mixte : le champ magnétique pénètre dans l'échantillon sous forme de tubes de flux, appelés **vortex**, qui transportent chacun un quantum de flux magnétique. Ces vortex sont caractérisés par un cœur normal de rayon ζ (longueur de cohérence) et par un rayon extérieur égal à λ (longueur de pénétration de London).

Pour $H > H_{c2}$, le matériau retrouve un état normal.

Selon Abrikosov, dans le cas des matériaux isotropes, les vortex forment un réseau tridimensionnel rigide. Dans les matériaux anisotropes comme les SHTC, nous avons vu que les "supercourants" circulaient préférentiellement dans les plans CuO_2 et ceci influence fortement la structure du réseau de vortex. En effet, quand on applique un champ magnétique parallèlement à l'axe c , les lignes de flux, pénétrant dans le matériau, sont constituées d'un empilement de vortex bidimensionnels confinés dans les couches supraconductrices (plans CuO_2). La structure de ces vortex ressemble à des "galettes" empilées, nommées "**pancakes**" en anglais [17]. La liaison entre les "pancakes" des différentes couches est déterminée par un couplage faible du type Josephson et l'orientation du champ magnétique ($H // ab$ ou $H // c$) est primordiale pour la valeur de la densité de courant critique.

Une différence importante entre les oxydes supraconducteurs et les supraconducteurs conventionnels de type II réside dans leur comportement sous champ magnétique. Ainsi, Müller et coll [18], par des mesures magnétiques, mettent en évidence un aspect particulier des SHTC.

En effet, sous l'action d'un champ magnétique croissant, l'aimantation suit une loi classique, mais lorsqu'il diminue, l'aimantation ne devient irréversible qu'en dessous d'un certain champ, le **champ d'irréversibilité H^*** . Dans les SHTC, H^* peut être très inférieur au champ critique H_{c2} . Cette grandeur, fortement dépendante de la température, est importante car elle définit le domaine d'utilisation pratique du supraconducteur. On peut représenter schématiquement sur la figure I-7 le diagramme (H,T) d'un supraconducteur à haute température critique.

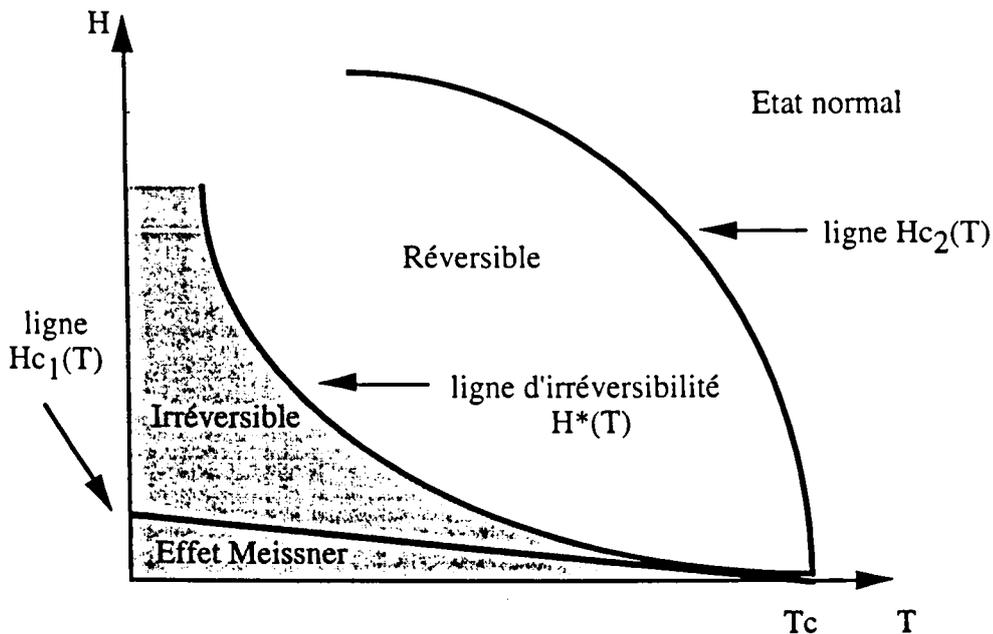


Figure I-7 : Diagramme de phases magnétiques d'un oxyde supraconducteur. La partie ombrée représente le domaine d'utilisation pratique du matériau.

I.3.c. Densité de courant critique

La densité de courant critique notée J_c , qui représente le courant critique I_c ramené à la section du supraconducteur, est la troisième grandeur caractéristique de l'état supraconducteur. A l'inverse de la température critique et du champ magnétique critique qui sont des caractéristiques intrinsèques des matériaux supraconducteurs, **J_c est un paramètre extrinsèque** dont la valeur peut être largement influencée par le mode d'élaboration. Comme précédemment, nous nous limiterons aux SHTC.

Théoriquement, la plus grande valeur de courant critique que l'on puisse obtenir dans un supraconducteur est le **courant de dépairage**, noté J_{cd} . Selon la théorie phénoménologique de London, cette limite intrinsèque peut être définie comme égale à H_c/λ . Quantitativement, elle est de l'ordre de 10^8 - 10^9 A/cm² pour les oxydes supraconducteurs [19]. Cependant, les valeurs de densité de courant critique mesurées sont beaucoup plus faibles car cette approche théorique ne tient pas compte du mouvement des vortex présents au cœur du matériau.

Dans l'état mixte, un matériau supraconducteur "idéal", c'est-à-dire sans aucun défaut, soumis à un champ magnétique, présente une densité de courant critique nulle. En effet, le passage d'un courant, J , entraîne l'apparition d'une **force de Lorentz** F_L définie par $F_L = J \times B$ (figure I-8). Cette force qui interagit avec les vortex tend à les déplacer, ce qui provoque une dissipation d'énergie dans le matériau. Pour pallier ce phénomène, il est indispensable de bloquer le mouvement dissipatif des vortex. La **force d'ancrage**, F_p , est la force de rappel qui s'oppose à ce déplacement des lignes de flux. La densité de courant critique est alors la valeur du courant pour lequel la force de Lorentz est égale à la force d'ancrage et on a $F_p = J_c \times B$. Les centres d'ancrages sont des imperfections microstructurales du cristal : impuretés, dislocations, joints de grains... Leur efficacité est maximale lorsque leur taille est comparable à celle des vortex.

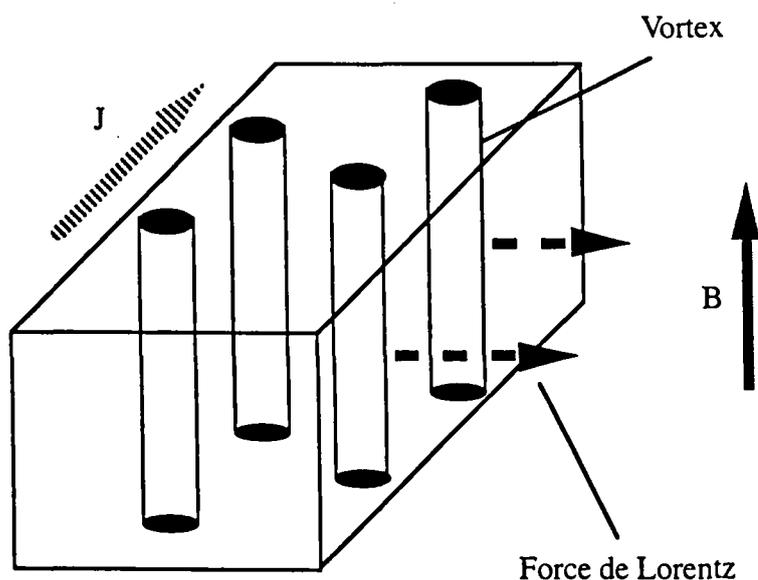


Figure I-8 : Interaction d'un vortex avec le courant dans un matériau supraconducteur

L'anisotropie des oxydes supraconducteurs influence de façon importante le phénomène d'ancrage présenté ci-dessus et il convient de distinguer deux types d'ancrage : **l'ancrage intrinsèque** et **l'ancrage extrinsèque** [20].

Pour un champ magnétique appliqué parallèlement au plan (a,b), la force de Lorentz est, alors, dirigée selon l'axe c. Les régions séparant les plans CuO_2 sont des sites de faible énergie libre pour les lignes de flux parallèles aux plans supraconducteurs. Le déplacement d'un vortex nécessite le franchissement d'une barrière de haute énergie. Cet ancrage important, appelé ancrage intrinsèque, implique des valeurs de densités de courant critique élevées même pour de forts champs magnétiques. En revanche, lorsque le champ magnétique est appliqué selon l'axe c du matériau, la force de Lorentz est orientée selon les plans (a,b). L'ancrage, maintenant extrinsèque car il dépend de la microstructure, est beaucoup plus faible. Les vortex se déplacent plus facilement et les valeurs de J_c , fortement dépendantes de l'intensité du champ magnétique, sont réduites. Ainsi, de même que l'on avait vu que $J_{c,c} \ll J_{c,ab}$, on a $J_{c,ab,H//c} \ll J_{c,ab,H//ab}$.

Il existe plusieurs régimes de déplacement des vortex dans les supraconducteurs à hautes températures critiques [21]. Lorsque $J > J_c$, la force de Lorentz, alors supérieure à la force d'ancrage, implique un mouvement d'ensemble des vortex : on parle de "**flux flow**". Pour $J \approx J_c$, le mouvement des vortex peut être thermiquement activé même si la force d'ancrage est supérieure à la force de Lorentz : on parle de "**flux creep**". Ce phénomène, plus présent dans les SHTC (on utilise parfois le terme de "giant flux creep") que dans les supraconducteurs conventionnels, peut intervenir à des températures beaucoup plus basses que T_c et constitue une limite importante à la densité de courant critique. Enfin, pour $J < J_c$, un régime "flux flow" thermiquement activé, **TAFF**, apparaît.

Cette discussion sur les limitations de la densité de courant critique s'applique à la supraconductivité dans les monocristaux. Cependant, dans les polycristaux supraconducteurs dont la synthèse est l'objectif de cette étude, la situation est plus complexe et il faut considérer la microstructure du matériau. C'est du domaine de la science des matériaux.

I.4. Contraintes liées à l'élaboration des SHTC

Les supraconducteurs à haute température critique ont rapidement laissé entrevoir un large éventail d'applications industrielles potentielles. En effet, les SHTC pourraient remplacer avantageusement les conducteurs conventionnels dans des systèmes tels que les câbles de transport, les aimants, les transformateurs... Ainsi, parallèlement à la recherche consacrée à la compréhension des mécanismes fondamentaux de ces nouveaux matériaux, de nombreux laboratoires se sont intéressés à l'élaboration des SHTC en vue d'une utilisation industrielle. L'un des objectifs est la production de conducteurs de grandes longueurs.

Selon l'application envisagée, les exigences demandées sont différentes mais on peut, ici, citer les propriétés requises pour une utilisation industrielle :

- **forts J_c (10^4 - 10^5 A/cm²) éventuellement sous forts champs magnétiques (>15T),**
- flexibilité et résistance mécanique en vue du bobinage,
- stabilité chimique,
- élaboration de grandes longueurs (> 1km),
- faible coût de fabrication.

La densité de courant critique est la propriété principale d'un supraconducteur. Comme nous l'avons dit ci-dessus, J_c est un paramètre extrinsèque et dépend fortement de l'élaboration du matériau. L'obtention de fortes valeurs de J_c relève du domaine de la science des matériaux. Nous

allons maintenant détailler les différentes contraintes liées à l'élaboration des SHTC sous forme de polycristaux.

I.4.a. Joints de grains et texturation

A l'inverse d'un supraconducteur conventionnel pour lequel les propriétés d'un monocristal et d'un polycristal sont identiques, dans les SHTC, les joints de grains influencent de façon significative la valeur de la densité de courant critique.

Les joints de grains dans un SHTC se comportent comme des jonctions Josephson. Une jonction Josephson représente une interface Supraconducteur-Isolant-Supraconducteur au travers de laquelle le passage du courant s'effectue par effet tunnel. La densité de courant critique dans cette jonction est définie par $J_c = J_{c0} \exp(-d/\zeta)$ [22] où d est l'épaisseur de la jonction, ζ la longueur de cohérence et J_{c0} , le courant intragranulaire. Dans le cas des SHTC, les longueurs de cohérence, très faibles notamment selon l'axe c , sont de l'ordre de l'épaisseur des joints de grains. Ces derniers constituent un obstacle non négligeable au passage du courant et on parle de **liaisons faibles** [23]. Ainsi, l'obtention de valeurs élevées de J_c dans les céramiques supraconductrices nécessite la propreté des joints de grains, la diminution de leur nombre...

En raison de l'anisotropie importante de la maille cristalline et des propriétés des SHTC, il apparaît qu'afin d'obtenir des valeurs de J_c élevées, l'alignement des grains au sein de la céramique supraconductrice est essentiel car il réduit le désordre atomique au niveau des joints. La figure I-9 [24] représente la variation de la densité de courant critique pour des échantillons dont les joints de grains présentent diverses relations d'orientation et pour des films minces épitaxiés.

Ainsi, en raison de la circulation préférentielle des courants supraconducteurs dans les plans CuO_2 de la structure cristalline, l'obtention de la **texture** est le problème principal à résoudre. **Les grains supraconducteurs qui se présentent sous forme de plaquettes doivent être orientés parallèlement au passage du courant.** De plus, cette texturation, obtenue par des procédés opérant en présence d'une phase liquide ou des procédés thermomécaniques, doit être optimale car même une faible désorientation implique une dégradation de la densité de courant critique et une forte dépendance en fonction du champ magnétique [25].

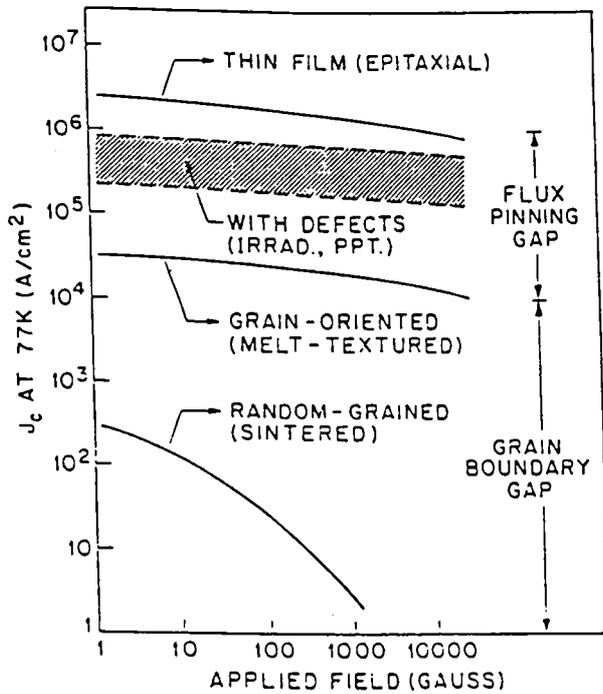


Figure I-9: Variation de J_c en fonction du champ magnétique pour le composé YBaCuO élaboré par différentes méthodes de synthèse

La plupart des travaux concernant l'élaboration de SHTC sous forme de grande longueur s'est rapidement concentrée sur la famille des composés au bismuth au détriment du composé YBaCuO qui pourtant présente une excellente tenue sous champ magnétique. Dans le composé YBaCuO polycristallin, les liaisons faibles sont très prononcées. Les joints de grains sont une barrière au passage du courant et les densités de courant critique sur les polycristaux restent très faibles. De plus, une technique de solidification dirigée, utilisée pour synthétiser des gros cristaux d'YBaCuO d'excellente qualité [26], est beaucoup trop lente pour envisager le passage à une étape industrielle de fabrication de grandes longueurs de conducteur. En raison de sa structure particulière de type "mica", la situation est beaucoup plus favorable pour la famille des composés au bismuth. En effet, cette structure bidimensionnelle sous forme de feuillets facilite l'alignement préférentiel des grains dans le plan (a,b) et permet d'obtenir des valeurs élevées de densité de courant critique. La famille des composés au thallium semble, quant à elle, posséder des propriétés intéressantes mais la toxicité de cet élément rend son élaboration délicate et son usage dangereux. Aussi, ce travail est-il consacré principalement à **l'élaboration du composé supraconducteur Bi 2212**, membre $n=2$ de la famille des cuprates supraconducteurs au bismuth.

Actuellement, deux théories permettent de décrire le passage des supercourants à travers les joints de grains et d'expliquer pourquoi des valeurs de densité de courant critique élevées sont atteintes dans les oxydes supraconducteurs au bismuth.

Le premier modèle schématise la microstructure d'un supraconducteur au bismuth comme un empilement de grains de grande dimension dans le plan (a,b) et de faible épaisseur selon l'axe

c. Cette théorie est appelée classiquement le modèle du "mur de briques" [27-28]. Dans la microstructure idéalisée représentée sur la figure I-10, deux types de joints de grains coexistent : ceux parallèles à l'axe c et ceux parallèles au plan (a,b). Dans ce modèle, la contribution des joints de grains parallèles à l'axe c est négligée et le passage du courant se résume au passage selon l'axe c des joints de grains qui y sont perpendiculaires. La forte section de passage compense la faiblesse de J_c selon l'axe c ($J_{c_c} \ll J_{c_{ab}}$) et permet d'expliquer les fortes valeurs de J_c macroscopiques obtenues dans les composés au bismuth.

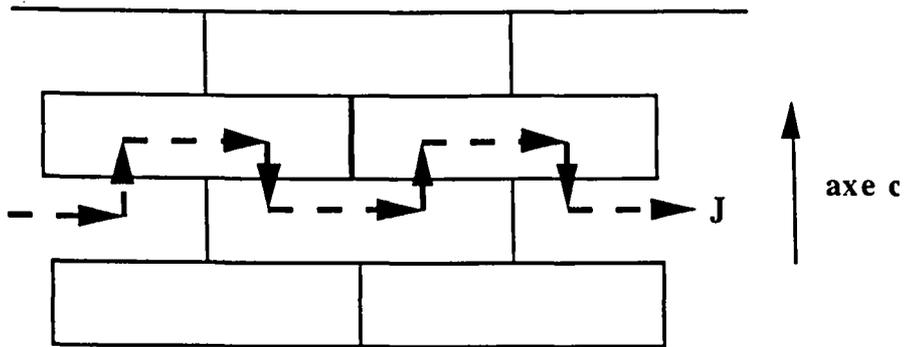


Figure I-10 : Passage du courant supraconducteur dans une microstructure idéalisée du type "mur de briques"

A partir d'analyses microstructurales et de mesures de densités de courant critique sur des échantillons de Bi2223 ($n=3$ dans la famille des composés au bismuth), B. Hensel montre que les données expérimentales ne peuvent être expliquées, de façon complète et satisfaisante, par le modèle du "mur de briques". Il existe une autre théorie : le "railway switch model" [29,30]. L'élément fondamental de ce modèle est la présence de grains légèrement désorientés par rapport à l'axe c comme décrit sur la figure I-11. Les joints de grains constituent des zones de forte conduction et le courant peut circuler facilement entre deux grains adjacents sans nécessité de passage par les joints de grains perpendiculaires aux plans CuO_2 comme c'était le cas dans le modèle précédent.

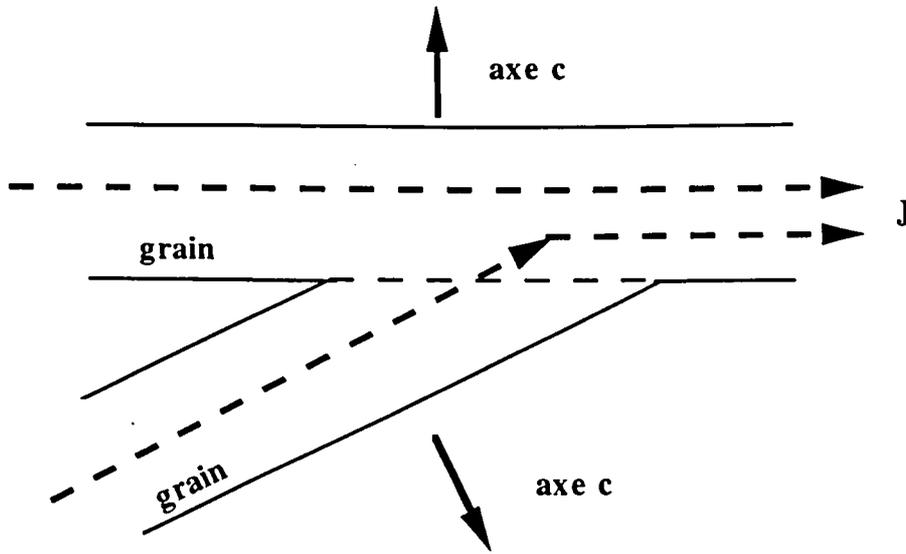


Figure I-11 : Passage du courant supraconducteur dans une microstructure du type "railway switch model"

I.4.b. Problème de l'homogénéité du matériau.

La connaissance des diagrammes d'équilibre est fondamentale pour l'étude des SHTC. Cependant, du fait du nombre important d'éléments (4 ou 5 selon les cas), leur constitution est souvent partielle.

Sur la figure I-12, on reporte le diagramme d'équilibre des composés supraconducteurs au bismuth à 850°C sous air [31]. Pour une pression partielle d'oxygène fixée, le diagramme d'équilibre est un tétraèdre équilatéral dont les sommets sont les oxydes de base et les faces, les sections isothermes extraites des quatre équilibres ternaires.

Sur ce diagramme, on retrouve les domaines d'existence des trois phases supraconductrices suivantes : Bi 2201 ($T_c=10K$), Bi 2212 ($T_c=85K$) et Bi 2223 ($T_c=110K$). Les trois composés sont des **solutions solides** et leur composition est susceptible de varier selon la composition initiale, la température et la pression partielle d'oxygène.

A 800°C, selon Holesinger [32], la solution solide Bi 2212 s'étendrait sur un domaine allant de $Bi_{2.06}Sr_{2.09}Ca_{0.83}Cu_{2.01}O_y$ à $Bi_{2.09}Sr_{1.13}Ca_{1.79}Cu_{1.99}O_y$. La composition influence les propriétés supraconductrices du matériau. On a représenté, sur la figure I-13, l'effet de la teneur en calcium ou en bismuth sur la température critique [33].

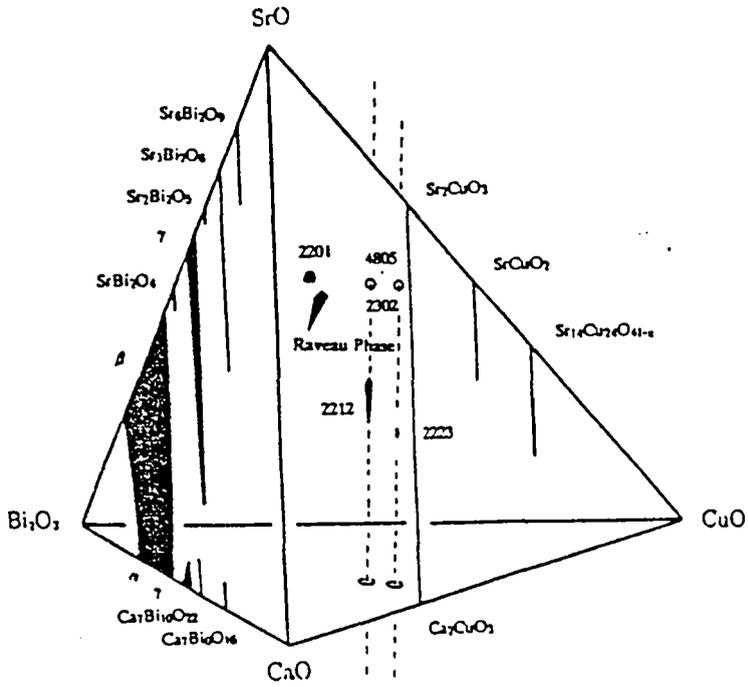
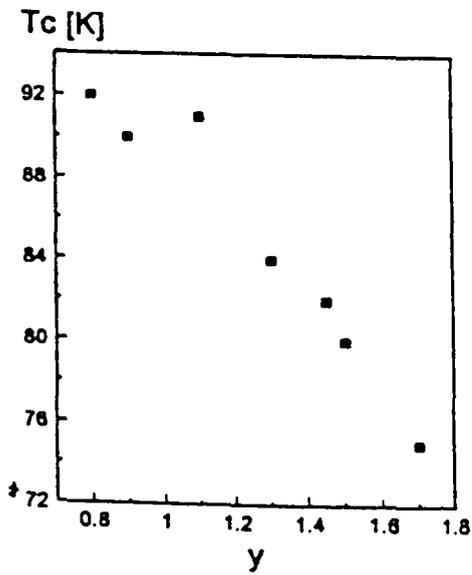
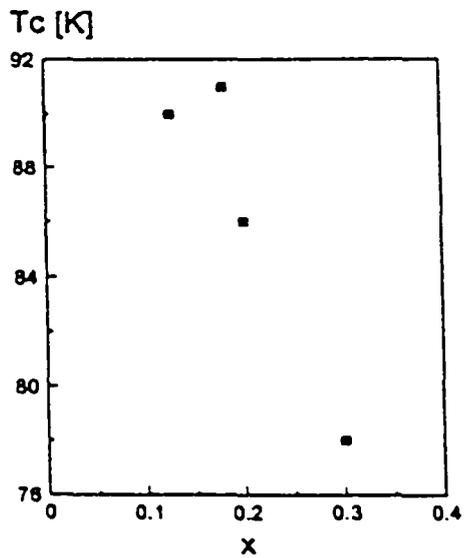


Figure I-12: Diagramme d'équilibre à 850°C sous air du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$



(a)



(b)

Figure I-13 : Evolution de la température critique (a) en fonction de la teneur en calcium (y dans $\text{Bi}_{2.18}\text{Sr}_{3-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_2\text{O}_{8+d}$) et (b) en fonction de la teneur en bismuth (x dans $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$)

Le domaine d'existence de la phase Bi2223 est beaucoup plus étroit que celui de la phase Bi 2212. Dans le but d'accroître ce domaine et d'accélérer la cinétique de formation du composé Bi2223, un sixième élément, le plomb, qui se substitue au bismuth, est ajouté. Cependant, à l'inverse de la phase Bi 2212, sa synthèse, nécessitant de nombreux traitements thermomécaniques, reste, à l'heure actuelle, très délicate. Ainsi, afin de répondre à l'objectif de fabrication de grandes longueurs performantes à faible coût, notre étude s'est limitée à l'élaboration du composé Bi 2212.

Comme nous venons de le voir, il est nécessaire de travailler dans un certain domaine de compositions afin de former la phase supraconductrice Bi 2212. Malheureusement, cette seule condition ne permet pas d'aboutir à la synthèse d'échantillons polycristallins monophasés. En effet, la phase supraconductrice peut coexister avec d'autres phases appartenant au diagramme d'équilibre de la figure I-12. Le tableau I-1 regroupe les différentes phases qui peuvent coexister avec les phases Bi2201 et Bi 2212 sous air. De même que la phase supraconductrice, les phases secondaires sont des solutions solides.

CuO	CuO
Ca _{2-x} Sr _x Cu ₂₄ O _{41-x} avec 0.2 < x < 0.3	Ca _{2-x} Sr _x Cu ₂₄ O _{41-x} avec 0.2 < x < 0.3
Sr _{14-x} Ca _x Cu ₂₄ O ₄₁ avec x < 7	Sr _{14-x} Ca _x Cu ₂₄ O ₄₁ avec 3 < x < 7
Bi 2212 avec Sr/Ca = 1.5/1.5-2.2/0.8	Bi2201 avec Sr/Ca = 1.9/0.1-1.5/0.5
Sr _{3-x} Ca _x Bi ₂ O ₆ avec x < 1.5	Bi2223 avec Sr/Ca = 1.9/2.1-2/2
Sr _{2-x} Ca _x Bi ₂ O ₅ avec x < 0.1	Sr _{3-x} Ca _x Bi ₂ O ₆ avec 1 < x < 1.5
Sr _{1-x} Ca _x Bi ₂ O ₄ avec x < 0.3	(Sr-Bi)-γ avec Sr/Ca = 1.1
(Sr-Bi)-γ avec Sr/Ca < 1.1	CaO avec Sr/Ca < 1.1
(Sr-Bi)-β	Liquide avec Sr/Ca = 1.5/0.5-0.8/1.2
CaO avec Sr/Ca < 1.1	
Liquide avec Sr/Ca = 1.5/0.5	

Tableau I-1 : Phases secondaires coexistant avec les phases supraconductrices Bi 2201 (gauche) et Bi 2212 (droite)

Selon le mode d'élaboration, ces phases secondaires peuvent exister en plus ou moins grande quantité dans le matériau supraconducteur final. Elles ont, alors, un effet préjudiciable sur les performances du matériau et entraînent une dégradation de la densité de courant critique. En effet, ces **phases non supraconductrices** inhibent le passage du courant, perturbent l'alignement de la phase supraconductrice et empêchent la transformation complète du matériau [34]. Ainsi, la synthèse de supraconducteurs à forte densité de courant critique nécessite une optimisation fine du nombre et de la taille de ces phases secondaires. Endo et al [35] ont montré

l'existence d'une corrélation étroite entre les valeurs de J_c et la distribution des phases secondaires dans le matériau supraconducteur (figure I-14).

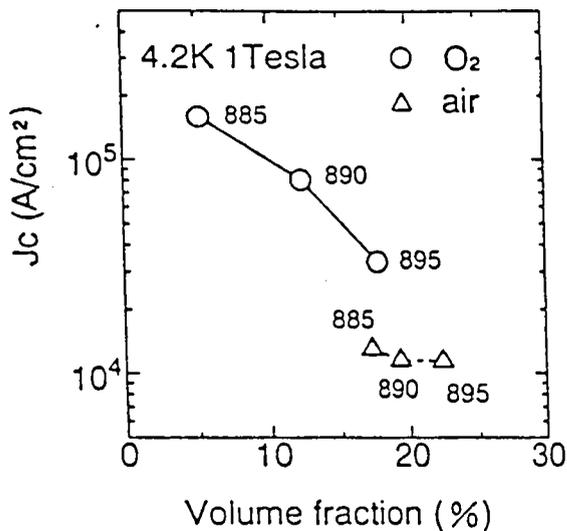


Figure I-14 : Variation de J_c (4.2 K, 1T) en fonction de la fraction volumique des phases dans le système Sr-Ca-Cu-O pour des échantillons élaborés à différentes températures sous air et sous oxygène

Dans cette étude, la synthèse du composé Bi 2212 effectuée sous oxygène plutôt que sous air permet d'éviter la coalescence des phases du système Sr-Ca-Cu-O et d'augmenter la densité de courant critique. De même, la synthèse de la phase Bi 2212 avec une composition initiale riche en bismuth permet une réduction de la fraction volumique des phases secondaires et une augmentation de la fraction supraconductrice 2212 [36].

Cette hétérogénéité du matériau se révèle être le problème majeur de la synthèse des SHTC en vue de la fabrication de grandes longueurs. Elle explique, en grande partie, les variations importantes de densité de courant critique citées dans la littérature et la différence constatée, pour une même méthode d'élaboration, entre la meilleure valeur de J_c et celles atteintes de façon reproductible. Une étude de D. Larbalestier a permis de visualiser la distribution de la densité de courant critique au sein d'un échantillon de Bi2223 par une technique d'images magneto-optiques (figure I-15). Dans cette expérience, la pénétration des lignes de flux à l'intérieur de l'échantillon permet d'extrapoler le passage du courant au sein du matériau à partir d'un modèle [37,38].

La figure I-15 met en évidence la forte hétérogénéité du courant au sein du matériau. Pour la "bonne" région du matériau, le courant circule préférentiellement dans les couches extrêmes du matériau et les valeurs de J_c sont élevées. A l'inverse, dans la région centrale de l'échantillon la circulation du courant est "turbulente" et les valeurs de J_c sont plus faibles d'un rapport 2-4. Pour les "mauvaises régions", la situation est identique mais les couches de "fort J_c " sont minces et

discontinues et le caractère désorienté de la circulation du courant est plus marqué dans la zone centrale du matériau. Cette analyse montre que **la section utile de transport du courant peut s'avérer beaucoup plus faible que sa section géométrique**. Des analyses microstructurales montrent que l'alignement parfait des grains supraconducteurs dans le plan (a,b) expliquent les zones de fort J_c . Quant aux zones de faibles J_c , elles sont caractérisées par des grains désorientés ou par la présence de phases secondaires non supraconductrices. Cette étude confirme que les performances des supraconducteurs SHTC (Bi 2212 et Bi2223 dans ce cas) peuvent être améliorées de façon significative par une diminution des hétérogénéités microstructurales qui entraînerait notamment une augmentation de la fraction volumique des grains supraconducteurs bien alignés.

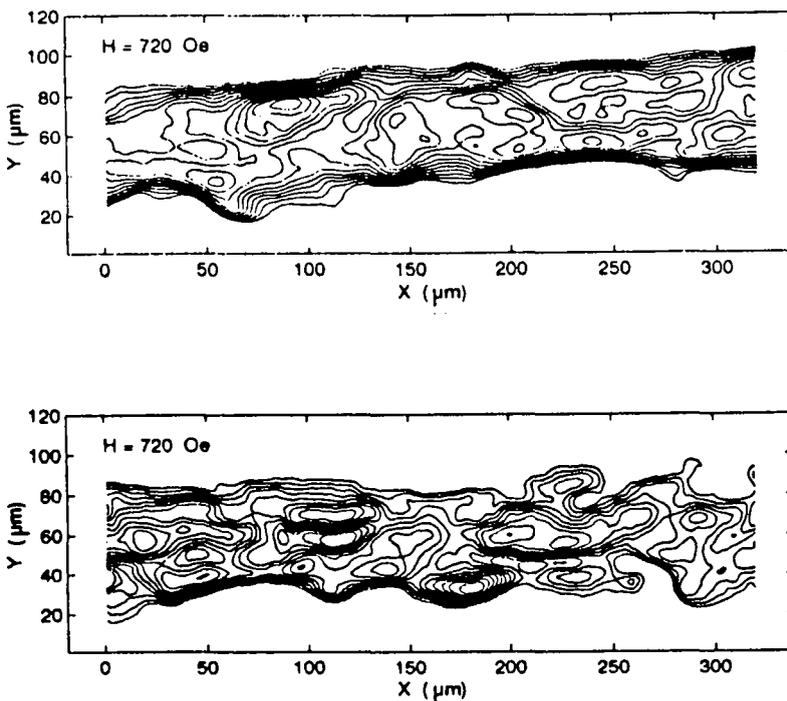


Figure I-15: Lignes de courant dans une "bonne région" du matériau (image du haut) et dans une mauvaise région (image du bas). Un champ magnétique de 720 Oe est appliqué selon le plan du matériau (quasi parallèlement au plan (a,b))

I.4.c. Ancrage des vortex

Hormis la texturation du matériau et son homogénéité, un troisième paramètre conditionne, de façon importante, les performances et les applications d'un supraconducteur : **l'ancrage des vortex**. L'application d'un champ magnétique, comme nous l'avons vu précédemment, peut entraîner un mouvement dissipatif des vortex et une dégradation, voir une annulation, de la densité de courant critique.

Ainsi, même si le composé Bi 2212 apparaît comme l'un des candidats les plus prometteurs pour l'élaboration de grandes longueurs de rubans ou de fils avec de fortes densités de courant critique, sa faible capacité d'ancrage se traduit par une forte dépendance de J_c en fonction du champ magnétique pour des températures supérieures à 20-30 K (figure I-16) [39].

Dans les supraconducteurs conventionnels, l'ancrage des vortex dépend des imperfections cristallines. En augmentant le nombre de telles imperfections, on peut augmenter leurs performances [40]. Ce principe a été appliqué aux SHTC. En effet, afin de limiter cet effet préjudiciable de mouvement thermiquement activé des vortex dans le composé Bi 2212, la recherche concernant l'accroissement du nombre de **centres d'ancrage** dans le matériau supraconducteur s'est intensifiée. A l'heure actuelle, deux voies semblent intéressantes : (1) **l'introduction de défauts par irradiation** et (2) **le dopage chimique**.

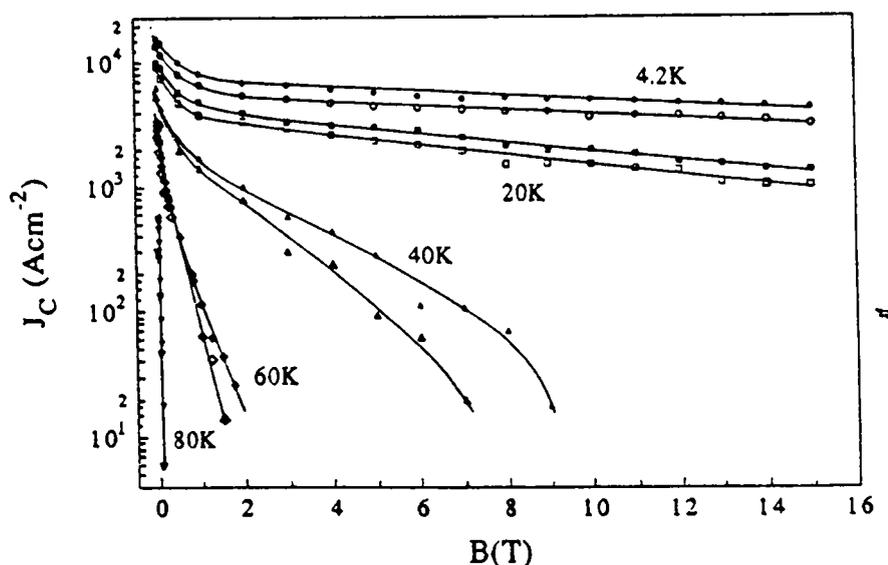


Figure I-16 : Variation de J_c d'un fil de Bi 2212 pour un champ magnétique appliqué parallèlement au plan du ruban (symboles pleins) et perpendiculairement (symboles vides)

De nombreuses expériences d'irradiation aux neutrons, aux protons ou aux ions lourds sur des rubans Bi 2212 et Bi 2223 ont montré la possibilité d'accroître les performances supraconductrices des matériaux supraconducteurs. Kummeth et coll. [41] ont observé une augmentation significative de la densité de courant critique à haute température ($T > 30K$) par une irradiation aux ions lourds. Cette amélioration des performances s'explique par l'addition dans le matériau de défauts colonnaires sur lesquels les vortex peuvent s'ancrer. La présence de ces défauts nanométriques implique une limitation de l'effet "flux creep" et une optimisation des qualités supraconductrices. De même, l'irradiation aux neutrons d'un échantillon polycristallin de Bi 2212 améliore les propriétés d'ancrage. Quantitativement, à 20K et 30K, l'augmentation de l'ancrage due à l'irradiation est d'un facteur 2.2 [42]. Cependant, ces études, scientifiquement importantes, semblent difficilement applicables du fait des moyens matériels à mettre en œuvre.

Par analogie avec l'observation expérimentale de M. Murakami [43] qui améliore les capacités d'ancrage d'une céramique $YBa_2Cu_3O_7$ par l'introduction de précipités de phases secondaires Y_2BaCuO_5 , le dopage chimique, dans les composés au bismuth, constitue une voie prometteuse pour l'augmentation des propriétés d'ancrage. P. Majewsky et coll. [44] ont étudié l'influence de l'introduction de centres d'ancrage artificiels dans des céramiques Bi 2212 et Bi 2223. De fins précipités Ca_2CuO_3 jouent le rôle de centres d'ancrage et améliorent les propriétés supraconductrices. En effet, le rapport $J_c(1\text{ T}) / J_c(0\text{T})$ est augmenté d'un rapport 5-10 à 30 K. De même, le dopage du supraconducteur par des phases étrangères laisse entrevoir de larges possibilités d'amélioration des propriétés supraconductrices. Ce dopage hétérogène doit répondre à plusieurs conditions : (1) être compatible chimiquement avec la matrice supraconductrice, (2) la dispersion des précipités doit être la plus fine possible et (3) la ségrégation aux joints de grains doit être évitée. Ainsi, K. Fosshem [45] montre que l'introduction de nanotubes de carbone dans une céramique supraconductrice Bi 2212 conduit à une augmentation de la densité de courant critique (un ordre de grandeur) par rapport à l'échantillon non dopé. De plus, la ligne d'irréversibilité semble décalée vers les plus forts champs et les plus hautes températures. Une étude comparative menée par P.E Kazin [46] sur des rubans de Bi 2212 purs et dopés avec des précipités de $SrZrO_3$ permet de quantifier les effets bénéfiques du dopage sur les performances et les capacités d'ancrage du supraconducteur. En effet, une étude magnétique met en évidence que l'échantillon contenant des phases $SrZrO_3$ présente des valeurs de J_c , à 60 K, plus fortes et moins sensibles à l'application d'un champ magnétique. Enfin, W. Wei [47] a étudié l'influence de l'addition de particules fines de MgO et de TiO_2 dans un ruban supraconducteur Bi 2212. Tandis que la présence de TiO_2 entraîne une dégradation de la supraconductivité, l'ajout de MgO permet l'amélioration de la valeur de J_c , mesurée par méthode magnétique, à 5 K, 30 K et 50 K. De plus, la dégradation de J_c en fonction du champ magnétique est plus faible à haute température pour les échantillons dopés (figure I-17).

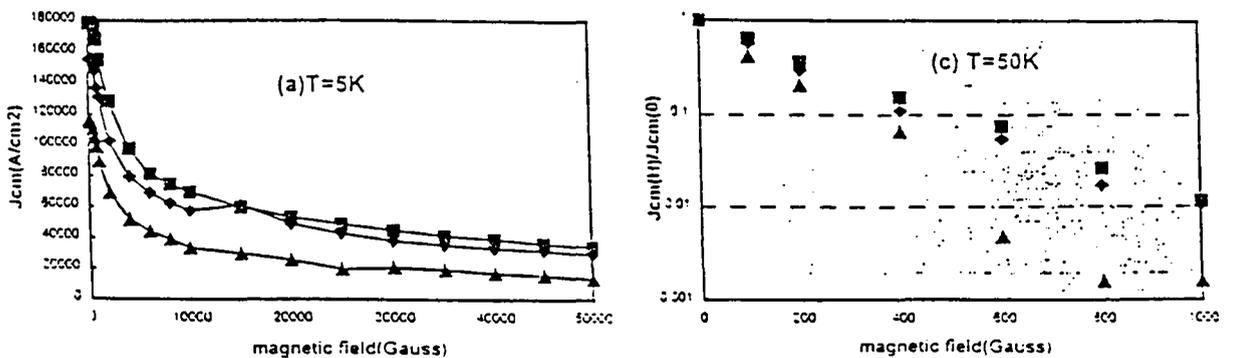


Figure I-17 : Variation de J_c en fonction du champ magnétique appliqué pour deux échantillons dopés avec MgO (carrés et losanges) et l'échantillon pur (triangle) à 5 K (gauche) et 50 K (droite)

Notre étude s'est attachée, principalement, à l'optimisation de la densité de courant critique dans les rubans Bi 2212 préparés par une méthode électrochimique. Le problème de l'ancrage des vortex, évoqué ci-dessus, n'a été que très peu abordé. Cependant, parallèlement à ce travail, une thèse, actuellement en cours au laboratoire, a pour but l'amélioration des propriétés d'ancrage dans les rubans Bi 2212. Afin d'atteindre ces objectifs, la voie suivie consiste à doper le matériau avec de l'oxyde de magnésium. Les premiers résultats semblent prometteurs [48].

Références du chapitre I

- [1] H.K Onnes, Commun.Phys, Lab. Univ. Leiden, 120b, 3 (1911)
- [2] W. Meissner et R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21, 787 (1933)
- [3] F. et H. London, Proc.Roy.Soc, A149, 71 (1935)
- [4] V.L. Ginzburg et L.D. Landau, Zh. Eksperim. Teor. Fiz.20, 1064 (1950)
- [5] A.A. Abrikosov, Sov. Phys. JETP, 1174 (1957)
- [6] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, Phys. Rev. 108, 1175-1204 (1957)
- [7] J.E. Kunzler, E. Buehler, F.S.L. Hsu et J. Wernick, Phys. Rev. Lett 6, 89-91 (1961)
- [8] J.G. Bednorz et K.A. Müller, Z. Phys. B 64, 189-293 (1986)
- [9] M.K. Wu, J. Ashburn, C.J. Tong, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang et C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- [10] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi et T. Asano, Jpn.J. Lett. 27, 209-211 (1988)
- [11] Z.Z. Sheng et A.M. Herman, Nature 332, 55 (1988)
- [12] S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaisssen et M. Marezio, Nature 362, 226 (1993)
- [13] L. Gao, Y.Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R.L. Meng, D. Ramirz, C.W. Wu, J.H. Eggert et H.K. Mao, Phys. Rev B 50, 4260 (1994)
- [14] M. Laguës, X.M. Xie, H. Tebbji, X.Z. Xu, V. Mairat, C. Hatterer, C.F. Bauran et C. Deville-Cavellin, Science 262, 1850-1852 (1993)
- [15] J.L. Tholence, B. Souletie, O. Laborde, J.J. Caponi, C. Chaillout et M. Marezio., Phys. Lett 186, 336 (1994)
- [16] J.M. Tarascon, W.R. Mckinnon, P. Barboux, D. Hwang, B.G. Bagleuy, L.H. Greene, G.W. Hull, Y.L. Page, N. Stoffel et M. Giroud, Phys. Rev B 38, 8885-8892 (1988)
- [17] J.R. Clem, Phys. Rev. B 43, 7837 (1991)
- [18] K.A. Müller, M. Takashige et J.G. Bednorz., Phys. Rev. Lett 58, 1143 (1987)
- [19] D. Shi, "High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering", Pergamon (1995)
- [20] M.P. Maley, J. Appl. Phys. 70, 6189 (1991)

- [21] E.H. Brandt, *Physica C* 195, 1 (1992)
- [22] E. Meilikov et Y. Gershanov, *Physica C* 157, 431 (1989)
- [23] T.P. Sheahen, "Introduction to High-Temperature Superconductivity", Plenum Press (1994)
- [24] S. Jin, "High Temperature Superconducting compounds III", The Minerals, Metals and Materials Society, 67 (1991)
- [25] D. Dimos et P. Chaudhari, *Phys. Rev. Lett.* 61, 219 (1988)
- [26] R.L. Meng, L. Gao, P. Gautier-Picard, D. Ramirez, Y.Y. Sun et C.W. Chu, *Physica C* 232, 337 (1994)
- [27] L.N. Bulaevsky, J.R. Clem, L.I. Glazmann et A.P. Malozemoff, *Phys. Rev B* 45, 2545 (1992)
- [28] L.N. Bulaevsky, L.L. Daemen, M.P. Maley et J.Y. Coulter, *Phys. Rev B* 48, 13798 (1993)
- [29] B. Hensel, J.C. Grivel, A. Jeremie, A. Perin, A. Pollini et R. Flükiger, *Physica C* 205, 329 (1993)
- [30] Y.H.Li, J.A. Kilner, M. Dhalle, A.D. Caplin, G. Grasso et R. Flukiger, *Supercond. Sci. Technol* 8, 764 (1995)
- [31] K. Schulze, P. Majewski, B. Hettich et G. Petzow, *Z. Metallkd.* 81, 836 (1990)
- [32] T.G. Holesinger, D.J. Miller et L.S. Chumbley, *Physica C* 217, 85 (1993)
- [33] P. Majewsky, H.L. Su et F. Aldinger, *Physica C* 229, 12 (1994)
- [34] R.D. Ray II et E.E. Hellstrom, *Physica C* 251, 27 (1995)
- [35] A. Endo et S. Nishikida, *IEEE Trans. Appl. Supercond* 3, 931 (1993)
- [36] S. Wu, Thesis of University of Illinois at Urbana (1994)
- [37] D. Larbalestier, X.Y. Cai, H. Edelman, M.B. Field, Y. Feng, J. Parrell, A. Pashitski et A. Polyanskii, *Journal of Metals* (1994)
- [38] A.E. Pashitski, A. Polyanskii, A. Gurevitch, J.A. Parrell et D.C. Larbalestier., *Physica C* 246, 133 (1995)
- [39] C.M. Friend, J. Tenbrink et D.P. Hampshire, *Physica C* 258, 213 (1996)

- [40] E.W. Collings, "Applied Superconductivity, Metallurgy and Physics of Titanium Alloys", Plenum Press (1986)
- [41] P. Kummeth, H.W. Neumüller, G. Ries, M. kraus, S. Klaumünzer, G. Saemann-Ishenko, J. Alloys. Comp. 195, 403 (1993)
- [42] M. Turchinskaya, D.L. Kaiser, A.J. Shapiro et J. Schwartz, Physica C 246, 375 (1995)
- [43] M. Murakami et col., "High-Temperature Superconductors-Materials Aspects", 13 (1991)
- [44] P. Majewski, B. Hettich, S. Elschner et F. Aldinger, Applied. Supercond 2, 93 (1994)
- [45] K. Fossheim, E.D. Tuset, T.W. Ebbesen, M.M.J. Treacy et J. Schwartz Physica C 248, 195 (1995)
- [46] P.E. Kazin, M. Jansen, A. Larrea, G.F. de la Fuente et Y.D. Tretyakov, Physica C 253, 391 (1995)
- [47] W. Wei, Y. Sun, J. Schwartz, K. Goretta, U. Balanchandran et A. Bhargava présenté à Appl. Superconductivity. Conf. at Pittsburgh (1996)
- [48] L. Zani, M. Menget, P. Régnier, J. Le Bars, T. Dechambre et P. Nicolas présenté à Appl. Superconductivity. Conf. at Pittsburgh (1996)

CHAPITRE II

SYNTHESE DES RUBANS SUPRACONDUCTEURS $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$

L'objectif principal de la recherche appliquée sur les supraconducteurs à haute température critique est la fabrication de conducteurs de grandes longueurs. Ces conducteurs peuvent se présenter sous des géométries variables : fils, rubans ou films. Même si plusieurs méthodes de préparation existent, le principe reste constant et peut grossièrement se décomposer en deux étapes. La première est la mise en forme du matériau (elle diffère selon les techniques d'élaborations employées) et la seconde est la synthèse de la phase supraconductrice par un traitement thermique qui détermine la microstructure finale. L'optimisation de cette microstructure est essentielle car c'est elle qui fixe les propriétés supraconductrices du matériau.

Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons les différentes techniques d'élaboration. La méthode de la poudre dans le tube (OPIT), qui est la plus couramment employée, sera plus largement discutée. Mais nous présenterons également les différentes méthodes de préparation des conducteurs sous forme de films, objets qui présentent les performances supraconductrices les plus élevées [1]. **Notre procédé original de préparation de rubans supraconducteurs par dépôts électrochimiques séquentiels sera rapidement évoqué ici et sera détaillé dans les chapitres III et IV de ce manuscrit.**

Dans la seconde partie, le traitement thermique de synthèse de la phase supraconductrice Bi 2212 sera discuté. Une attention particulière sera portée aux mécanismes de formation des phases intermédiaires et de la phase supraconductrice Bi 2212 texturée. Enfin, la corrélation entre la microstructure et le procédé sera abordée.

II.1. Méthodes de synthèse

II.1.a. Technique de la "poudre dans le tube"

La technique de la "poudre dans le tube" consiste, comme son nom l'indique, à introduire dans un tube, le plus souvent en argent, la poudre 2212. Le tube, après avoir été scellé, subit des opérations mécaniques d'étirage et de laminage qui lui confèrent la géométrie désirée. Enfin, un

traitement thermique approprié permet de fritter la poudre et de texturer le matériau [3]. La figure II-1 décrit schématiquement les différentes étapes du procédé.

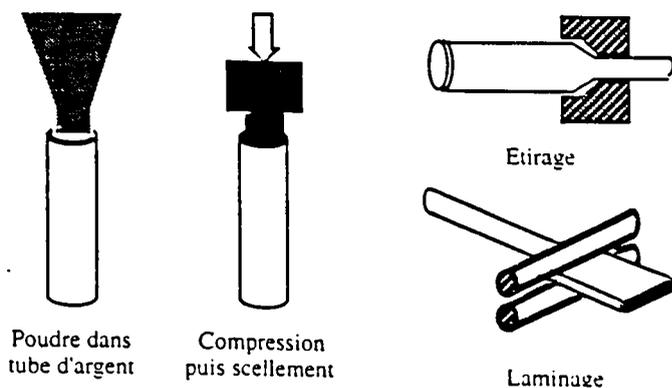


Figure II-1 : Technique de la "poudre dans le tube"

De nombreuses techniques ont été utilisées pour préparer les précurseurs : réaction à l'état solide, coprécipitation, méthode sol-gel... La pureté et la granulométrie des précurseurs sont importantes pour les qualités supraconductrices finales [4-5]. Une étude a montré, par exemple, l'influence du carbone dans la poudre Bi 2212 initiale [6]. Une teneur importante en carbone génère des phases non supraconductrices et une forte porosité du matériau final. Cette dégradation de la microstructure se traduit par de faibles propriétés supraconductrices ($10\,000\text{ A/cm}^2$ à 4,2 K). De plus, les poudres employées doivent être fines avec des tailles inférieures à $5\text{ }\mu\text{m}$. En effet, la présence de particules larges ($>30\text{ }\mu\text{m}$) et dures (par rapport à la matrice en argent) entraîne l'apparition de défauts lors des différentes opérations mécaniques. Ce phénomène a un effet préjudiciable sur les valeurs de J_c [7]. Un soin particulier doit donc être apporté à la synthèse des précurseurs afin de partir d'un mélange pur et homogène. Leur préparation peut nécessiter, dans le cas d'une réaction à l'état solide, des recuits longs à haute température entrecoupés d'opérations de broyage.

De plus, la poudre doit être compactée de façon uniforme dans le tube en argent. Après les opérations mécaniques, la densification de la poudre est incomplète (70-75 %) [8]. L'air piégé au sein du matériau ne peut s'échapper et crée des défauts et une désorientation des grains dans la microstructure. Des études sur l'augmentation de la densification ont été menées afin d'optimiser les propriétés supraconductrices [9-10].

La déformation mécanique du matériau composite matrice en argent - poudre d'oxyde est une étape importante de l'élaboration des conducteurs par la méthode de la poudre dans le tube. Des études ont montré que la valeur de la densité de courant critique dépendait fortement de l'épaisseur du matériau [11-13]. La figure II-2 met en évidence la décroissance de J_c avec l'augmentation de l'épaisseur du ruban [14].

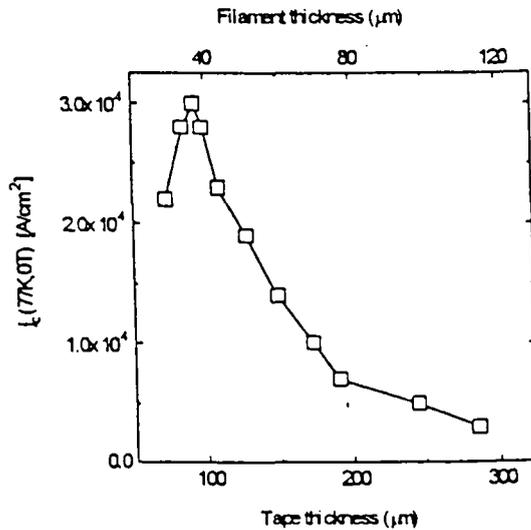


Figure II-2 : Variation de la densité de courant critique en fonction de l'épaisseur d'un ruban BSSCO après laminage

La réduction de l'épaisseur est donc nécessaire pour l'obtention de bonnes propriétés supraconductrices. Malheureusement, l'association d'un métal mou et ductile comme l'argent, avec une céramique supraconductrice, dure et fragile, se prête mal aux différentes opérations mécaniques. Cette différence des propriétés mécaniques provoque l'apparition de fissures tant longitudinales que transversales dans le supraconducteur lors des dernières étapes de laminage. La figure II-3 représente une section transversale d'un ruban préparé par la méthode OPIT sur laquelle on peut remarquer l'interface irrégulière et ondulée entre l'argent et le supraconducteur. Ces fluctuations sont de plus en plus marquées lorsque l'on diminue l'épaisseur du ruban [15]. Ce phénomène, appelé "sausaging", a un effet dramatique sur les propriétés supraconductrices et peut entraîner une dispersion importante des valeurs de J_c sur des grandes longueurs de conducteurs. Une étude sur des rubans Bi 2212 a montré qu'une optimisation de l'interface argent/supraconducteur permettait d'augmenter les valeurs de J_c d'un facteur 3 [16].

Afin d'éviter cette dégradation microstructurale, une optimisation de paramètres comme la taille initiale des grains de poudre, la densité ou les paramètres mécaniques (vitesse de laminage, taux de réduction par passe...) est nécessaire. Par exemple, C.T. Wu a montré qu'il était préférable d'effectuer plusieurs laminages à faible taux de réduction pour aboutir à l'épaisseur désirée. La répétition de ces opérations mécaniques successives permet d'atteindre des plus fortes valeurs de J_c [14]. Une étude rapporte l'influence bénéfique de l'ajout de particules d'argent dans la poudre Bi 2212 initiale. L'interface et les propriétés mécaniques du ruban Bi 2212 se trouvent améliorées et les valeurs de J_c accrues [17]. Des recherches consistant à accroître les propriétés mécaniques de l'argent ont également été effectuées [18-22]. En effet, l'argent peut être renforcé par dispersion d'oxydes. Des éléments, ajoutés au métal, vont lors d'un traitement thermique à

haute température, s'oxyder pour former des précipités et durcir le métal. Ainsi, en raison de leurs propriétés mécaniques accrues, des alliages Ag-Cu ou Ag-Mg par exemple, permettent d'obtenir une déformation uniforme de l'interface métal/céramique lors des opérations mécaniques [19-20].

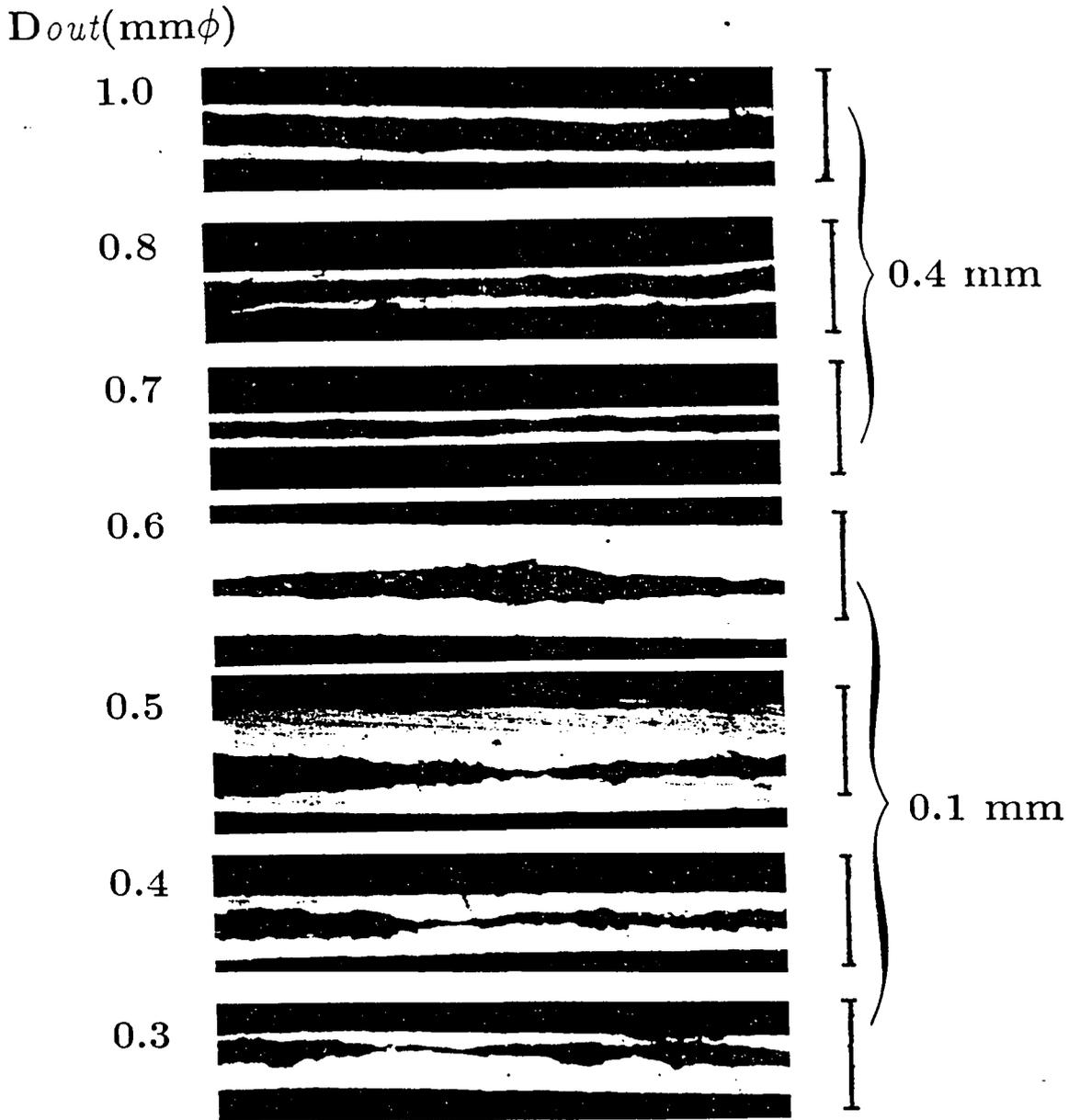


Figure II-3 : Sections transverses (parallèles à la direction du courant) d'un ruban BSCCO pour différentes épaisseurs

II.1.b. Films épais de Bi 2212

Le procédé de la poudre dans le tube aboutit à la fabrication d'un long conducteur se présentant essentiellement comme un ruban constitué d'argent avec le supraconducteur à l'intérieur. Cependant, diverses techniques de préparation de films Bi 2212 possédant de fortes densités de courant critique [23] se sont également développées.

La figure II-4 résume les différentes étapes des procédés "doctor-blade" et "dip-coating".

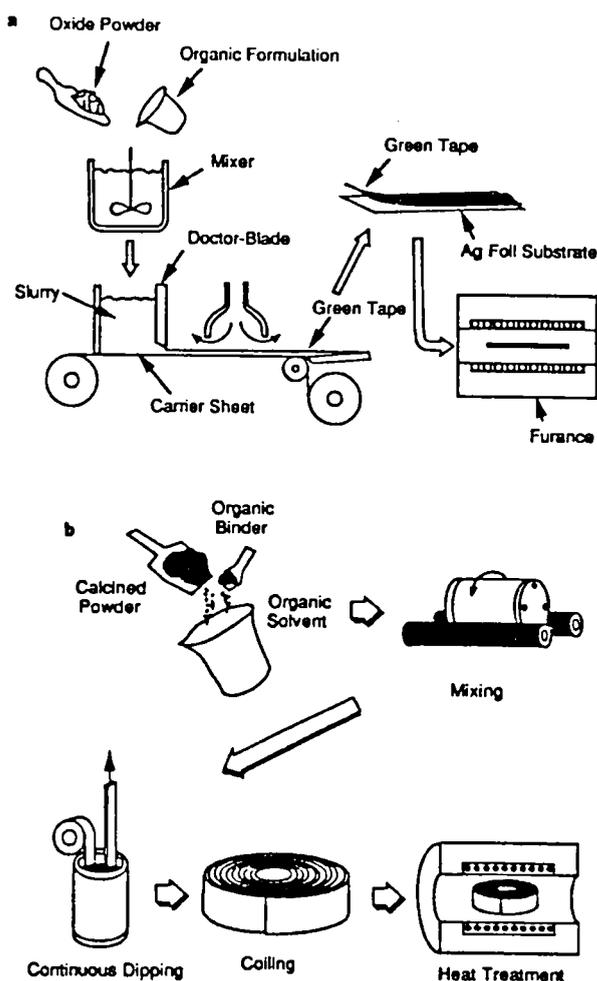


Figure II-4 : Représentation schématique des procédés "doctor-blade" et "dip-coating" [45]

Le procédé "**doctor-blade**" (ou "tape casting") permet de synthétiser des films de Bi 2212 [12,24-26]. La poudre supraconductrice est mélangée avec un liant organique, un solvant pour réguler la viscosité, un agent mouillant... Cette barbotine est versée sur le substrat, étalée et portée à l'épaisseur désirée par un "racloir". Le film formé (appelé "green tape") est ensuite recuit.

Pour le procédé "**dip-coating**", la feuille d'argent passe à une vitesse constante dans un mélange contenant la poudre supraconductrice et des espèces organiques. Ce mélange forme un

film sur le substrat dont l'épaisseur dépend des liants organiques utilisés, de leur proportion et de la vitesse de défilement. Après avoir séché le ruban, les espèces organiques sont pyrolysées et le traitement thermique est effectué [27-29].

L'électrophorèse s'est révélée être une bonne technique de préparation des supraconducteurs au bismuth [30-31]. La poudre supraconductrice est introduite dans une solution organique contenant un agent capable de charger les particules. Sous l'action d'un champ électrique, les particules supraconductrices en suspension vont se déposer sur une feuille d'argent, qui joue le rôle d'anode. Le temps d'électrophorèse, le champ électrique appliqué et la concentration des particules en suspension déterminent l'épaisseur du dépôt. De même que pour les autres procédés, un traitement thermique approprié conclut la synthèse.

Le dépôt électrolytique est apparu, depuis 1988, comme une voie prometteuse à la synthèse de rubans supraconducteurs à haute température critique. Les avantages de cette technique sont multiples : (1) simplicité, rapidité et faible coût, (2) possibilité de synthèse sur des géométries variables et (3) surtout extension facile à un procédé de fabrication de grandes longueurs de conducteurs. La plupart des SHTC : Bi-Sr-Ca-Cu-O [32-35], Y-Ba-Cu-O [36-38], Tl-Ba-Cu-O [39-40] et Hg-Ba-Cu-O [41] ont pu être synthétisés par une technique de dépôts électrolytiques. Cependant, les propriétés supraconductrices restent en général inférieures à celles obtenues par les procédés classiques. Ainsi, V.N. Shinde synthétise un film Bi 2212/Ag dont la densité de courant critique à 77 K atteint seulement 1000 A/cm^2 [35].

Dans ce contexte, pour répondre à l'utilisateur dont le désir est la fabrication à faible coût de grandes longueurs de supraconducteurs, une recherche sur la synthèse de films supraconducteurs par voie électrolytique a débuté au laboratoire en 1991 [2]. Le procédé, qui fait l'objet d'un brevet [42], consiste en un dépôt électrolytique séquentiel des différents éléments constitutifs du composé (Bi, Sr, Ca, Cu) suivi d'un traitement thermique de formation. Le matériau final est constitué d'une lame d'argent de $50 \mu\text{m}$ recouverte des deux côtés par une couche d'oxyde supraconductrice 2212 dont l'épaisseur est de l'ordre de $4 \mu\text{m}$.

On peut également citer d'autres procédés : procédé "screen-printing" [43], procédé de dépôts de composés organométalliques [44]...

II.2. Formation de la phase 2212 texturée

Dès le début de la recherche sur la phase supraconductrice Bi 2212 [3], **la fusion partielle** ("partial melt processing") s'est avérée bien adaptée à sa synthèse et à l'obtention de bonnes propriétés supraconductrices. En effet, le précurseur, porté à une température supérieure à la température de fusion de la phase 2212, fond de **façon incongruente pour former un liquide qui coexiste avec une ou plusieurs phases cristallines.**

La présence de ce liquide est souhaitable car elle entraîne :

- la densification importante du matériau,
- la diffusion accélérée des éléments qui provoque une augmentation de la cinétique

de formation et de la vitesse de croissance des grains. Ces mécanismes engendrent une forte croissance des grains supraconducteurs et une diminution du nombre des joints de grains, qui rappelons le, sont néfastes à l'obtention de fortes valeurs de J_c ,

- l'orientation préférentielle des grains dans le plan du liquide et par conséquent une texturation des grains supraconducteurs formés, nécessaire pour atteindre des performances supraconductrices élevées.

L'inconvénient majeur de la présence de la phase liquide est lié à ses avantages. En effet, la diffusion et la coalescence extrêmement rapides dans le liquide accélèrent la formation et la ségrégation des phases solides non supraconductrices qui dégradent les performances supraconductrices.

Les techniques de synthèse de supraconducteurs Bi 2212 sont multiples. Cependant, même si des différences existent entre les équipes de recherche, le traitement thermique de formation de la phase Bi 2212 supraconductrice reste dans son principe identique. La figure II-5 représente de façon schématique les différentes étapes de ce traitement thermique [45].

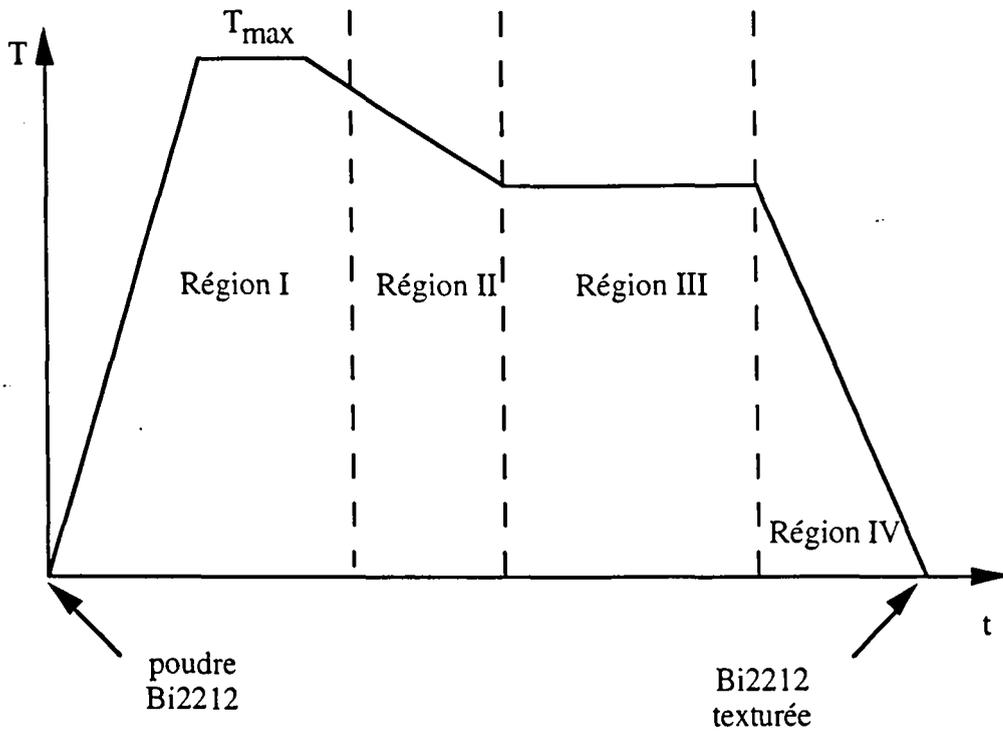


Figure II-5 : Traitement thermique générique de la fusion partielle de la phase Bi 2212

Ce traitement thermique peut être divisé en plusieurs étapes :

- région I : elle correspond à la fusion incongruente de la phase Bi 2212 avec la formation d'un liquide coëxistant avec des phases cristallines. La nature et la distribution des phases secondaires au sein du liquide sont cruciales pour la microstructure et les propriétés supraconductrices finales des rubans supraconducteurs,
- région II : elle correspond au refroidissement du liquide et commence au début de la cristallisation de la phase Bi 2212. Lors de cette étape, les grains supraconducteurs Bi 2212 se forment avec un alignement préférentiel dans le plan du substrat,
- région III : ce palier isotherme permet une optimisation de l'alignement et de la microstructure des grains Bi 2212 précédemment formés,
- région IV : lors de cette étape, le matériau est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Nous allons maintenant détailler les différentes régions en s'attachant à décrire les évolutions microstructurales du matériau à chaque étape du traitement thermique. La relation entre la microstructure et les propriétés supraconductrices sera également discutée.

II.2.a. Fusion de la phase Bi 2212

La phase Bi 2212 présente une fusion péritectique. La figure II-6 schématise un diagramme de phases d'un système binaire présentant une fusion péritectique [46].

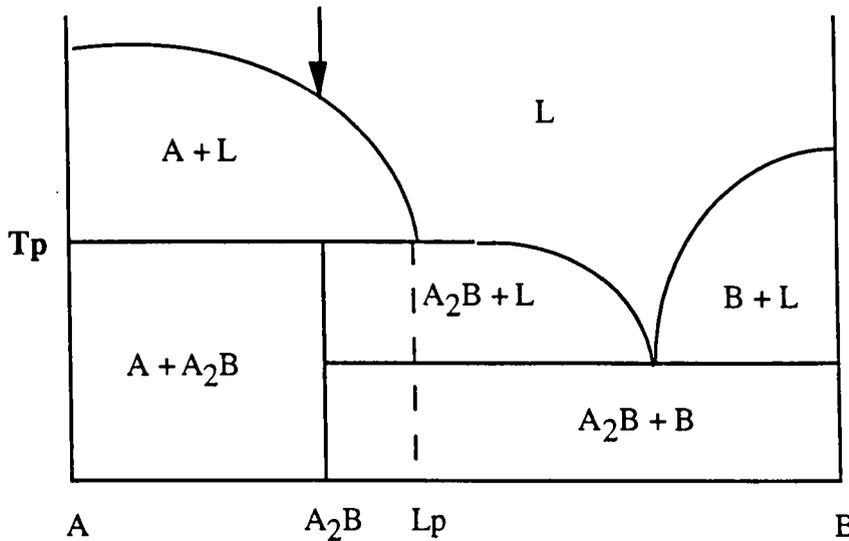


Figure II-6 : Diagramme de phase "modèle" pour un système binaire avec fusion péritectique

Un matériau de composition A_2B porté à une température péritectique T_p se transforme en un mélange d'un liquide et d'une phase solide A. Pour $T_p < T < T_{\text{liquidus}}$, le liquide est en équilibre avec la phase solide. Les compositions du liquide et du solide sont différentes de la composition initiale, la fusion du composé A_2B est dite incongruente.

Lors du refroidissement d'un liquide de composition A_2B , la phase solide A commence à se former. En franchissant le liquidus, les proportions et les compositions de A et de L changent selon la règle du bras de levier.

Quand on atteint la température péritectique, T_p , si le solide A est extrêmement divisé, il réagit rapidement avec le liquide L et se transforme rapidement en A_2B suivant la réaction de solidification péritectique suivante : $A + L \rightarrow A_2B$. On a alors une situation d'équilibre et toute la transformation s'effectue à la température T_p . C'est par exemple ce qui se passe dans certains procédés de synthèse de poudres.

Pour les échantillons massifs, seuls les atomes de A contenus dans le liquide et ceux présents sur la couche externe des particules solides de A peuvent réagir pour former A_2B . La première situation correspond à la germination homogène et la seconde à la germination hétérogène. Dans un cas comme dans l'autre, en raison de la barrière de germination, les premiers germes de A_2B apparaissent en fait en dessous de la température péritectique T_p . Simultanément, la quantité de A consommée pour former ces germes est remplacée par la dissolution partielle des particules de A. La situation est donc comparable à celle d'un système thermodynamiquement

ouvert de composition moyenne L_p et non A_2B dans lequel on introduirait progressivement des atomes de A. Dans cette optique, il est clair que la faible quantité de liquide de composition L_p qui s'est transformée en solide A_2B a généré une quantité encore plus faible de liquide correspondant à celle du liquidus eutectique. L'homogénéisation du liquide étant extrêmement rapide, on voit que finalement la composition du liquide lors du refroidissement ne suit ni le liquidus d'équilibre eutectique, ni le liquidus métastable (extrapolation du liquidus péritectique) mais une ligne intermédiaire. Par suite, les particules A se trouvent entourées par un liquide plus pauvre en A que le liquide d'équilibre métastable ce qui tendrait à forcer leur dissolution. Cependant, lorsque le refroidissement est lent (comme c'est le cas pour la synthèse des grains 2212), les particules de A restent longtemps en présence du liquide. Elles poursuivent donc leur coalescence et on se retrouve avec des particules de plus en plus grosses dont la dissolution est de plus en plus lente. Les particules de A finissent alors emprisonnées dans la phase A_2B avec la présence d'un liquide figé résiduel dans la matrice A_2B .

La distribution finale des particules de A est d'autant plus fine que leur distribution initiale est elle même plus fine. Par suite, comme nous venons de le voir pour un cas théorique, l'assemblage des phases au dessus de la température de fusion péritectique est un paramètre essentiel pour le contrôle de la microstructure finale. Ainsi, l'optimisation des procédés d'élaboration nécessite une caractérisation précise des différentes phases qui coexistent après la fusion péritectique.

Un des moyens d'étudier la fusion de la phase Bi 2212 est la technique de diffraction des rayons X à haute température (HTXRD). En observant les spectres de diffraction des rayons X, il est possible de déduire la formation ou la disparition des phases dans le composé. De plus, cette technique ne présente pas l'inconvénient rencontré dans les expériences de trempe où l'assemblage des phases à haute température est susceptible d'évoluer lors du refroidissement. M. Xu et coll. [47-48] ont, ainsi, examiné la fusion de la phase Bi 2212 sous air. Leur étude met en évidence la présence de trois phases solides distinctes selon la température. A 870°C , la phase Bi 2212 se décompose avec l'apparition d'une phase solide de type $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$, appelée plus brièvement (11). Après quelques minutes à 870°C , cette phase commence à disparaître au profit d'une nouvelle phase du type $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_3$, nommée (21), qui cristallise très rapidement à 880°C . A 900°C , ce dernier composé a disparu et seule une phase du type $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{O}$, (10), est présente dans le mélange. Ces phases solides coexistent avec un liquide riche en bismuth, du fait de l'absence de cet élément dans les composés cités précédemment. Les auteurs ont également effectué des analyses microstructurales sur des échantillons trempés depuis des températures comprises entre $870-900^\circ\text{C}$. La composition du liquide solidifié étant proche de Bi 2201, cette phase cristalliserait lors du refroidissement. M. Xu et coll. ont également étudié l'influence de l'argent. Leurs résultats montrent que la présence d'argent ne modifie pas la séquence de fusion

péritectique mais abaisse le point de fusion péritectique d'environ 30°C. Cette séquence de fusion est en accord avec l'étude précédemment effectuée par Oka et coll [49].

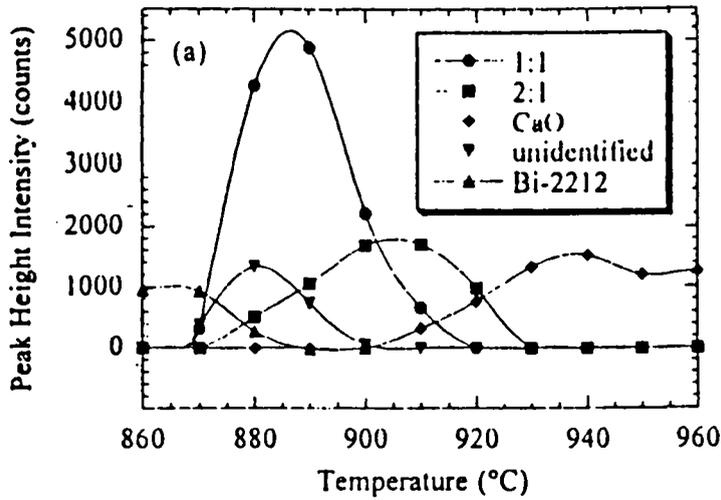
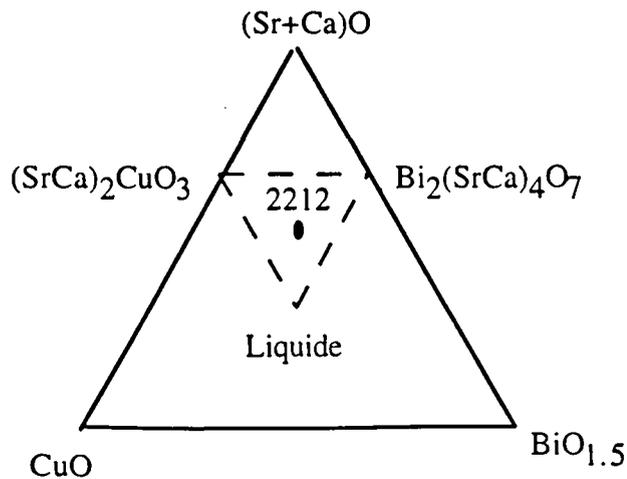


Figure II-7 : Séquence de fusion péritectique de la fusion de la Bi 2212 extraite de l'intensité des pics du spectre HTXRD [39]

Cependant, S.T. Misture et coll. [50] ont relevé, en addition des trois phases solides (21), (11) et (10), la présence d'une autre phase non identifiée. Cette dernière apparaît lors de la formation du liquide à 870°C et croît jusqu'à disparaître à 900°C. La figure II-7 représente la proportion relative des différentes phases (extraites de l'intensité des pics du spectre de diffraction des rayons X) suivant la température. De même, T. Hasegawa et coll. [51-52] observent sur les spectres de diffraction X un pic important qui apparaît dès le début de la fusion péritectique de la phase Bi 2212. S'appuyant sur des analyses microstructurales effectuées après trempe, ils attribuent ce pic à une phase dépourvue de cuivre dont la composition serait $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$. Dans ce cas, l'assemblage de phases à 900°C sous air serait le suivant :



T. Kanai et coll. [53] signalent, également, la présence de la phase $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$ lors de la fusion de la phase Bi 2212 mais la phase sans bismuth présente dans le liquide a une composition différente de celles des études précédentes, elle serait $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Selon ce groupe, en accord avec le diagramme de phases de la figure II-8, la décomposition de la phase Bi 2212 aboutirait à la formation d'un liquide de composition proche de Bi2201, qui coexisterait avec deux phases solides $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$ et $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$.

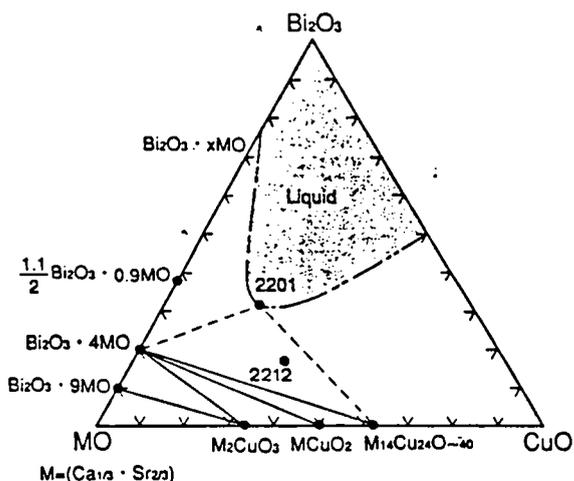


Figure II-8 : Diagramme de phase $\text{Bi}_2\text{O}_3-(\text{Sr}_{2/3}\text{Ca}_{1/3})\text{O}-\text{CuO}$ reproduit à partir des études de Lee et coll. [54] et de Majewsky et coll [55]

Des analyses microstructurales effectuées sur des échantillons portés à des températures comprises entre 850°C et 920°C puis trempés dans l'huile confirment l'assemblage de phases précédent [56]. Une étude préalable [57] du même groupe a montré que la vitesse de trempe était un paramètre essentiel dans ce type d'expérience. En effet, une trempe à l'air entraîne la formation de la phase Bi2201 lors du refroidissement et une trempe rapide est nécessaire pour éviter la cristallisation de cette phase, préservant l'assemblage des phases à haute température. Le tableau suivant répertorie les phases présentes dans le matériau en fonction de la température (la phase Bi 2212 fond, dans cette étude, à 869°C).

Temp (°C)	Liquide	$(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$	$\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$	$(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$	CaO
869	×	×	×		
875-880	×	×	×		
885-890	×	×	×	×	
895-900	×	×	×	×	×
905-910	×	×		×	×
915	×			×	×
920	×				×

B. Heeb et coll. [58] ont également étudié les évolutions microstructurales durant la fusion de la phase Bi 2212. Une poudre 2212 est refroidie à l'air avec des vitesses de refroidissement allant de 350K/min à 0.083 K/min. Pour des vitesses de refroidissement supérieures à 7K/min, ils mettent en évidence la présence de trois phases cristallines dans une matrice amorphe: $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{CuO}_2$, une phase sans cuivre et une phase de composition proche de 2201. Pour des vitesses de refroidissement plus lentes, la phase Bi 2212 commence à se former mais nous reviendrons sur ce point dans l'étude de la région II du traitement thermique de fusion partielle (cf figure II-5).

En conclusion, même si les compositions des phases peuvent différer suivant les auteurs, on peut dire que **la fusion incongruente de la phase Bi 2212 aboutit à la formation d'un liquide qui coexiste avec principalement une phase sans bismuth du type $(\text{Sr,Ca})_x\text{Cu}_y\text{O}_z$ et, selon les études, une phase sans cuivre.** Notons qu'il serait illusoire de donner une température "universelle" de fusion péritectique car celle-ci est intimement liée au procédé d'élaboration et dépend de la composition initiale ou de la présence d'argent par exemple.

Les résultats détaillés ci-dessus concernent la synthèse de la phase Bi 2212 sous air. Par ailleurs, l'influence de la pression partielle d'oxygène a fait l'objet de plusieurs études mettant en évidence une évolution microstructurale du matériau lors de la fusion.

La pression partielle d'oxygène modifie la température de fusion de la phase Bi 2212 : la température de fusion péritectique de la phase supraconductrice baisse avec PO_2 . Ainsi, K. Shitubani et coll [59], par des analyses thermiques différentielles, trouvent que la température de fusion passe de 880°C sous 0.5 atm à 840°C sous 0.01 atm.

De plus, l'assemblage des phases dans le liquide varie suivant la pression partielle d'oxygène. Par trempe, W. Zhang et coll. [60] étudient la synthèse d'un ruban Bi 2212 préparé par la méthode la poudre dans le tube pour des pressions partielles d'oxygène variant de 0.001 à 1 atm. Les phases (coexistant avec le liquide) présentes à la fusion sont regroupées dans le tableau suivant :

PO_2 (atm)	Phases sans bismuth	Phases sans cuivre
0.001-0.01	$(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$	$\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{O}_6$
0.075-0.3	$(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$	$\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$
0.4-1	$(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	$\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_4\text{O}_7$

D'autres résultats corroborent cette description de l'assemblage des phases dans le liquide en fonction de la pression partielle d'oxygène [61-62]

Cette évolution de la composition des phases s'accompagne d'un changement de morphologie des phases cristallines au sein du liquide [60]. En effet, alors que la phase $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_3\text{O}_6$ pour $0.001 < \text{PO}_2 < 0.01$ atm et que la phase $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ pour $0.075 < \text{PO}_2 < 0.3$ atm présentent des grains de taille importante, la distribution pour des $p\text{O}_2 > 0.4$ atm est plus fine avec des grains de taille réduite. Cette dispersion fine des éléments au sein du liquide favorise la formation ultérieure de la phase Bi 2212 et, dans cette étude, la synthèse sous 1 atm est optimale.

La composition Bi : 2/Sr : 2/Ca : 1/Cu : 2 est la plus couramment étudiée dans les travaux concernant la synthèse du supraconducteur Bi 2212. Cependant, la phase Bi 2212 est une solution solide et l'influence de la composition initiale a été étudiée. M. Jiang et coll.[63] montrent, à partir d'expériences de trempe, que les produits de la fusion péritectique peuvent différer selon la composition initiale. Les résultats (on indique uniquement les phases majoritaires) sont regroupés dans le tableau suivant :

Composition	Phases coëxistantes avec le liquide
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	$(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ + phase sans cuivre
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$	$(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$
$\text{Bi}_{2,15}\text{Sr}_{1,83}\text{Ca}_{1,02}\text{Cu}_2\text{O}_x$	$(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$

Par une étude microstructurale de rubans Bi 2212 élaborés sous oxygène, W. Zhang et coll. [64] mettent en évidence l'influence de la composition sur la fraction volumique et la taille des grains des phases coëxistant avec le liquide lors de la fusion péritectique. Ainsi, une augmentation de la teneur en bismuth et une diminution de la teneur en cuivre provoquent une diminution de la taille des grains et de la fraction volumique de la phase $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ présente dans le liquide. La composition $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_{1,95}\text{O}_x$ paraît, selon eux, optimale et fournit une microstructure homogène favorable à la formation ultérieure de la phase supraconductrice Bi 2212.

En résumé, la microstructure (phases, morphologie) après la fusion péritectique est largement influencée par le procédé d'élaboration et dépend de la température, du temps de maintien, de la pression partielle d'oxygène et de la composition initiale.

La figure II-9 [65] représente la variation de la densité de courant critique en fonction de la température maximale (T_{max} du traitement thermique de la figure II-5). Une température de 875°C , qui est le début de la fusion de la phase Bi 2212 selon l'analyse thermique différentielle, correspond à une densité de courant critique nulle. En se plaçant à une température de 5°C au

dessus du solidus, les propriétés supraconductrices sont optimales. Des températures supérieures à 880°C impliquent une dégradation importante des valeurs de densité de courant critique.

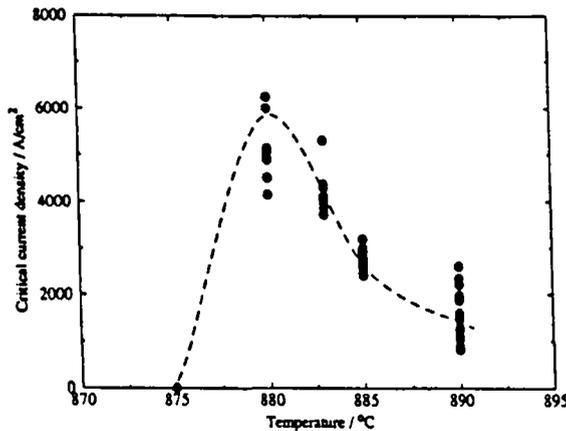


Figure II-9 : Variation de la densité de courant critique en fonction de la température maximale T_{max} . (Tous les échantillons après avoir été portés à T_{max} subissent le même traitement thermique : refroidissement à 5°C/h jusqu'à 850°C puis recuit pendant 70h et trempe)

Cette analyse met en évidence l'importance de la microstructure dans l'état fondu sur les propriétés finales supraconductrices. En effet, la forte dépendance de la densité de courant critique en fonction de la température maximale est attribuée à la présence de phases secondaires de taille importante [12,23].

Ainsi, afin d'obtenir une microstructure finale optimale, les phases cristallines présentes dans le liquide doivent être les plus fines possibles.

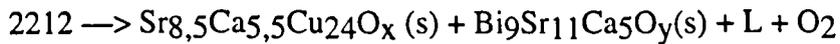
II.2.b. Formation et alignement des grains 2212

La région II du traitement thermique correspond à la formation de la phase Bi 2212 et à l'alignement des plans CuO_2 des grains.

Dans le procédé de fusion partielle, la poudre pure est chauffée à une température supérieure à la température du solidus, impliquant une fusion péritectique décrite dans la section précédente. Lors du refroidissement, la phase Bi 2212 se forme par une réaction de solidification péritectique : $L+S_1+S_2+O_2 \rightarrow 2212$ où S_1 est la phase cristalline sans cuivre et S_2 la phase cristalline sans bismuth. Malheureusement, en raison de la complexité d'un tel système (plusieurs produits de réaction, cinq composants), l'équilibre thermodynamique est difficile à atteindre et des phases métastables peuvent coexister avec le produit final.

Grâce à des expériences de trempe, Th. Lang et coll.[66] ont caractérisé l'évolution microstructurale durant un procédé de fusion partielle sous oxygène.

La réaction de fusion péritectique de la phase Bi 2212 sous oxygène est la suivante :



Le traitement thermique utilisé pour l'étude des réactions de solidification consiste à porter l'échantillon à une température de 893°C (fusion péritectique) puis à refroidir à une vitesse de 5K/h jusqu'à 850°C. Les échantillons sont trempés à l'huile depuis différentes températures durant le refroidissement afin d'analyser le développement de la microstructure. La figure II-10 représente la fraction volumique mesurée des différentes phases en fonction de la température de trempé.

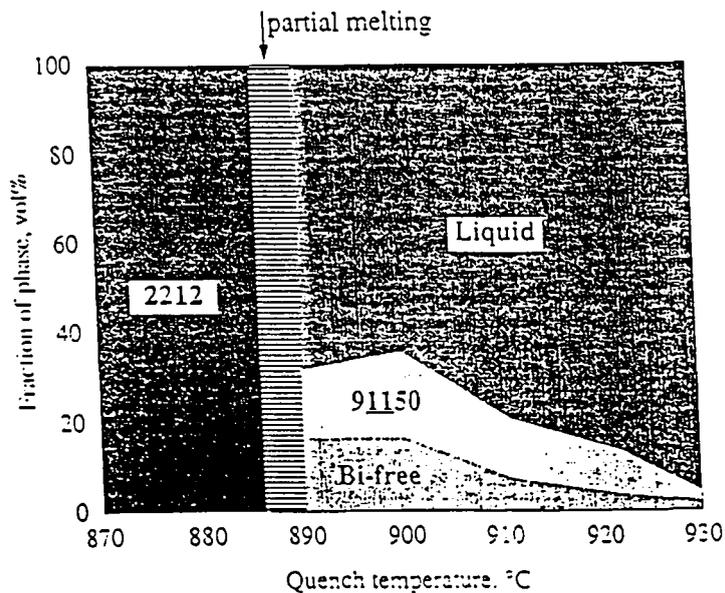


Figure II-10 : Variation de la fraction volumique des différentes phases obtenues à partir d'analyses d'images effectuées sur les sections transverses d'échantillons en fonction de la température de trempé

De 893°C à 883°C, aucun changement de la microstructure n'est observé. Dans les échantillons trempés depuis 875°C, les premiers grains de Bi 2212 sont détectés par microscopie et par diffraction des rayons X tandis que la quantité de phases secondaires diminue légèrement. A 870°C, la phase Bi 2212 représente 70% de l'échantillon et le liquide a pratiquement disparu. A 865°C, la majorité de l'échantillon est transformée en phase Bi 2212. Cependant, même si le spectre de diffraction des rayons X semble indiquer que la phase est pure, des analyses en microscopie révèlent la présence de 10% de liquide figé et de 10% de phases non supraconductrices. A 850°C, la cinétique de transformation est lente et la microstructure n'évolue quasiment plus.

L'échantillon trempé à partir de 875°C, température à laquelle débute la cristallisation de la phase supraconductrice Bi 2212, est examiné par microscopie électronique en transmission à haute résolution. Les grains 2212 se trouvent en contact direct avec une matrice amorphe. Comme la

phase Bi 2212 fond de façon péritectique, au refroidissement elle devrait se former par une réaction entre le liquide et les différentes phases cristallines. Cette analyse indique une croissance de la phase Bi 2212 à partir du liquide et non par une réaction classique de solidification péritectique solide/liquide. Les phases solides produites par la fusion péritectique ne sont pas un site de germination préférentiel des grains 2212. Elles doivent se dissoudre dans le liquide lors du refroidissement afin de fournir les cations nécessaires à la cristallisation de la phase Bi 2212.

Des études antérieures [67-68] concernant la formation de la Bi 2212 dans des échantillons massifs contredisent ce résultat. En effet, la phase Bi 2212 se forme majoritairement par une réaction liquide/solide impliquant la phase Bi2201. Une explication possible pour rendre compte de la différence de mécanisme entre les films et les échantillons massifs concerne l'oxygénation des échantillons. En effet, selon ces études, comme le liquide est déficient en oxygène par rapport à la phase supraconductrice, les échantillons doivent s'enrichir en oxygène lors du refroidissement. Dans les échantillons massifs, les chemins de diffusion pour l'oxygène sont plus longs que dans les films, l'absorption est retardée et la formation de la phase Bi 2212 directement à partir du liquide n'est plus possible.

Des études sur des films de Bi 2212/Ag synthétisés sous air confirment les résultats précédents, à savoir la croissance de la phase Bi 2212 directement dans le liquide [12,69]. La figure II-11 représente les spectres de diffraction des rayons X réalisés lors du refroidissement [69].

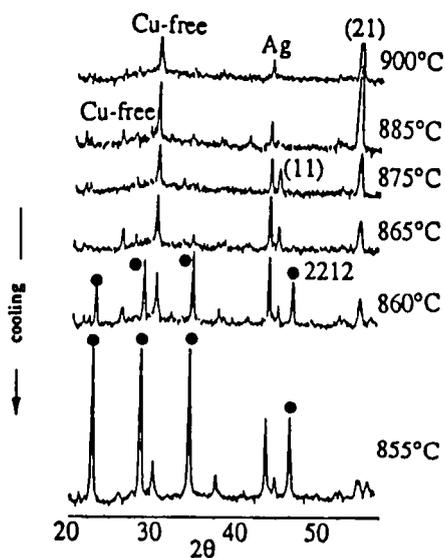


Figure II-11 : Spectres de diffraction des rayons X à différentes températures lors du refroidissement d'un film de Bi 2212/Ag

Dans cette analyse, le refroidissement débute à 900°C. A cette température, les phases solides $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ et une phase sans cuivre sont détectées et continuent à croître jusqu'à 885°C. Pour une température inférieure à 885°C, la phase $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ décroît de façon monotone avec la température et à partir de 875°C, la phase $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ apparaît. Aux environs

de 860°C, les intensités de la phase $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ et de la phase sans cuivre disparaissent avec la croissance simultanée de la phase Bi 2212.

Lors de la croissance de cristaux par une réaction de solidification, la vitesse de refroidissement est un paramètre essentiel. D. Buhl et coll. [70] ont examiné l'influence de la vitesse de refroidissement sur des films de Bi 2212/Ag portés à une température maximale de 880°C et refroidis jusqu'à 850°C sous oxygène. Les échantillons refroidis à 5°C/h possèdent la plus forte quantité de phase Bi 2212. En augmentant la vitesse de refroidissement, les grains de Bi 2212 formés présentent des défauts d'intercroissance et la phase Bi2201 apparaît dans la microstructure. Une vitesse de refroidissement trop élevée se traduit par une microstructure polyphasée avec des grains de phase Bi 2212 imparfaits. De même, D.P. Matheis et coll. [71] montrent qu'un refroidissement trop rapide entraîne un déficit en cuivre du liquide se traduisant par la formation de la phase Bi2201. Dans ce cas, la vitesse élevée de refroidissement employée empêche la dissolution des phases secondaires dans le liquide nécessaire à la formation de la phase Bi 2212. **La vitesse de refroidissement, lors du procédé de fusion partielle de la phase Bi 2212, est un paramètre essentiel car elle influence la microstructure et les propriétés supraconductrices [72].**

Lors du refroidissement du liquide péritectique, la réaction de solidification ne permet pas d'aboutir à la phase pure et la phase Bi 2212 coexiste avec des phases secondaires. De plus, la microstructure des échantillons à la fin de l'étape de solidification est représentative de la microstructure finale des échantillons de Bi 2212 ayant subi le traitement thermique complet. La figure II-12 est la section transverse d'un film de Bi 2212 [12].



Figure II-12 : Section transverse d'un film Bi 2212/Ag porté à $T_{\text{max}} = 890^\circ\text{C}$, refroidi à 10°C/h jusqu'à 820°C, 2 h à 820°C puis trempé à 300°C/h jusqu'à l'ambiante.
D = 2212, C = phase sans cuivre et B = $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$

Selon le diagramme d'équilibre, la phase $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ ne coexiste pas avec la phase Bi 2212 dans l'état solide. Elle aurait dû réagir avec le liquide pour former la phase supraconductrice lors du refroidissement. Cependant, la cinétique de dissolution dans le liquide est plus lente que la

vitesse de refroidissement. Aussi, cette phase métastable reste présente dans la microstructure finale.

La fraction volumique des phases secondaires résiduelles (phases sans cuivre et sans bismuth) dans la microstructure finale semble déterminée par l'équilibre thermodynamique lors de la fusion et non par l'équilibre thermodynamique lors de la solidification [70,73]. Afin de conduire à une microstructure homogène, le liquide doit contenir des grains de phases secondaires de faible taille lorsque la phase Bi 2212 commence à se former. En effet, avec des particules de faible taille distribuées de façon uniforme dans le conducteur, la distance de diffusion entre les grains des phases cristallines et le liquide est réduite, favorisant la formation de la phase 2212.

Outre la formation de la phase 2212, l'alignement des grains supraconducteurs, essentiel pour obtenir des propriétés supraconductrices élevées, se produit dans la région II du traitement thermique. Afin d'optimiser cette texture et de connaître ses limitations, le mécanisme d'alignement des grains de Bi 2212 lors du refroidissement mérite d'être discuté.

Des analyses microstructurales en section transverse sur des films trempés lors du refroidissement montrent une influence importante de l'épaisseur du film sur l'alignement [26]. Une microstructure fortement alignée est observée pour des films d'épaisseur finale inférieure à 20 μm . Lorsque l'épaisseur dépasse 30 μm , les grains sont uniquement texturés à la surface et, dans une moindre mesure, à l'interface entre le supraconducteur et l'argent. Ces résultats suggèrent que l'alignement de la phase 2212 débute à la surface et peut-être à l'interface avec le substrat. La surface libre, site de nucléation préférentiel, joue un rôle prépondérant pour l'obtention de la texture.

A l'inverse des résultats précédents, des études récentes [74-76] montrent l'absence de sites de nucléation pour la phase 2212 et une orientation aléatoire des grains supraconducteurs lors de leur apparition.

La figure II-13 [76] représente la section transverse d'un film de 2212 partiellement fondu à 893°C puis lentement refroidi jusqu'à 875°C et enfin trempé. La micrographie met en évidence la présence d'une phase sans cuivre (gris) et d'une phase sans bismuth (noir) au sein du liquide trempé. Les flèches indiquent des grains de 2212 qui commencent à apparaître à 875°C.

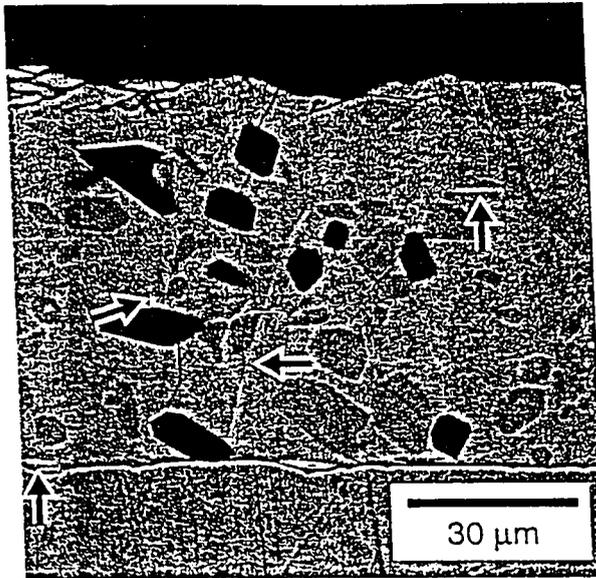


Figure II-13 : Section transverse d'un film Bi 2212/Ag trempé depuis 875°C (particules noires : phase sans bismuth, particules grises : phase sans cuivre, flèches : phase 2212)

Cette caractérisation microstructurale confirme deux points importants : (1) la nucléation de la 2212 ne se fait pas préférentiellement au contact de l'une des phases solides péritectiques, de la surface libre ou de l'interface avec le substrat en argent, (2) la croissance initiale de la phase supraconductrice est totalement désordonnée.

A partir de ces résultats expérimentaux, un mécanisme de croissance et d'alignement de la 2212 a été proposé [74-75]. Dans ce modèle, la nucléation de la 2212 dans le liquide est aléatoire. La croissance beaucoup plus rapide dans la plan (a,b) que dans la direction c explique que ces germes croissent sous forme de plaquettes. Dans les films ou les rubans, qui présentent une géométrie quasi bidimensionnelle, la croissance des grains de 2212, dont les plans (a,b) sont parallèles au plan du substrat, est maximale. A l'inverse, les grains dont l'orientation est défavorable rencontrent rapidement des obstacles (surface libre ou substrat), leur croissance s'arrête, leur taille reste faible et par suite ils disparaissent par recristallisation. La figure II-14 représente schématiquement le mécanisme d'alignement dans un ruban supraconducteur [74]. Ainsi, **la croissance anisotrope de la 2212 dans le liquide et la géométrie quasi bidimensionnelle de l'échantillon permettent d'expliquer la forte texture obtenue dans les films (ou rubans) supraconducteurs.** L'analyse de la texture dans un échantillon massif de 2212 confirme ce modèle [76]. Comme l'épaisseur de l'échantillon (1000 μm) est beaucoup plus grande que la taille moyenne des grains dans le plan (a,b) (100-500 μm), aucune restriction géométrique ne force l'alignement des grains 2212 et la texture finale est faible.

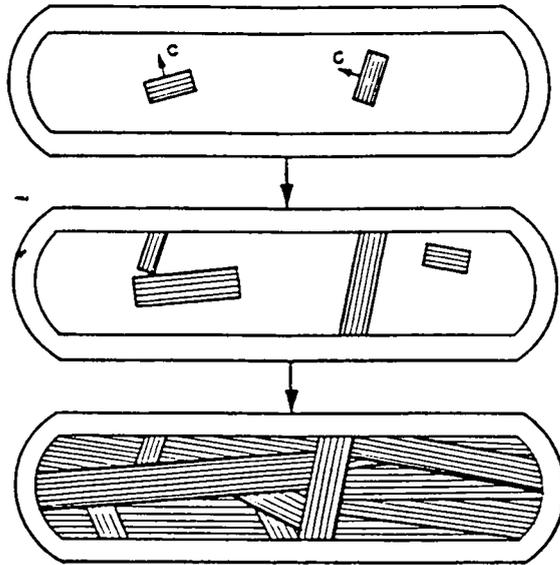


Figure II-14 : Représentation schématique de la formation de la texture lors de la solidification d'un ruban supraconducteur Bi 2212

Ce modèle permet de comprendre les variations des propriétés supraconductrices avec l'épaisseur et la vitesse de solidification. En effet, une augmentation de l'épaisseur provoque une dégradation de la densité de courant critique [11]. De même, une vitesse de refroidissement lente ($2-20^{\circ}\text{C/h}$) est nécessaire pour atteindre des performances optimales [72].

Lorsqu'on diminue l'épaisseur d'oxyde supraconducteur, pour un grain de taille donnée, l'angle de désorientation entre le plan du film (ou du ruban) et les plans (001) du grain supraconducteur diminue. La texture du matériau est optimale, expliquant les fortes valeurs de densités de courant critique pour des films $< 20\ \mu\text{m}$.

Avec une vitesse de refroidissement lente, peu de germes de 2212 sont formés par unité de temps dans le liquide : le mécanisme de croissance est favorisé par rapport à la germination. Les grains ont alors plus d'espace pour croître jusqu'à une taille maximale. La croissance et l'alignement des grains supraconducteurs sont alors optimisés favorisant l'obtention de fortes propriétés électriques.

Les phases non supraconductrices de forte taille sont néfastes à la texture parfaite du conducteur. En effet, ces phases présentes dans le liquide sont un obstacle à l'alignement des grains 2212. Lors de sa croissance, le grain 2212, rencontrant une phase péritectique peut être amené à la contourner. La texture et les propriétés supraconductrices sont alors réduites.

En résumé, lors de la solidification, la formation et l'alignement de la phase 2212 passe par (1) une distribution fine et uniforme des solides péritectiques dans le liquide, (2) une vitesse de refroidissement lente et (3) une épaisseur réduite.

II.2.c. Recuit isotherme sous T_{solidus}

La région III est un recuit isotherme (1-100 h) à une température inférieure à la température de fusion (820-850°C). Cette étape permet l'optimisation de l'alignement et de la formation de la phase Bi 2212. Cependant, la littérature reste discrète sur les mécanismes intervenant lors de cette étape.

La corrélation entre l'augmentation des valeurs de densité de courant critique et la microstructure d'un film supraconducteur a été effectuée dans une étude récente [65]. Comme indiqué sur la figure II-15, J_c s'accroît avec la durée de recuit. Dans les premières heures de recuit (10-15 h), l'augmentation de J_c est la plus prononcée (80%).

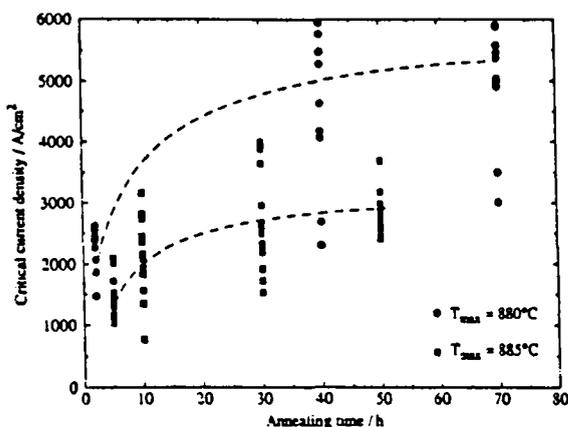
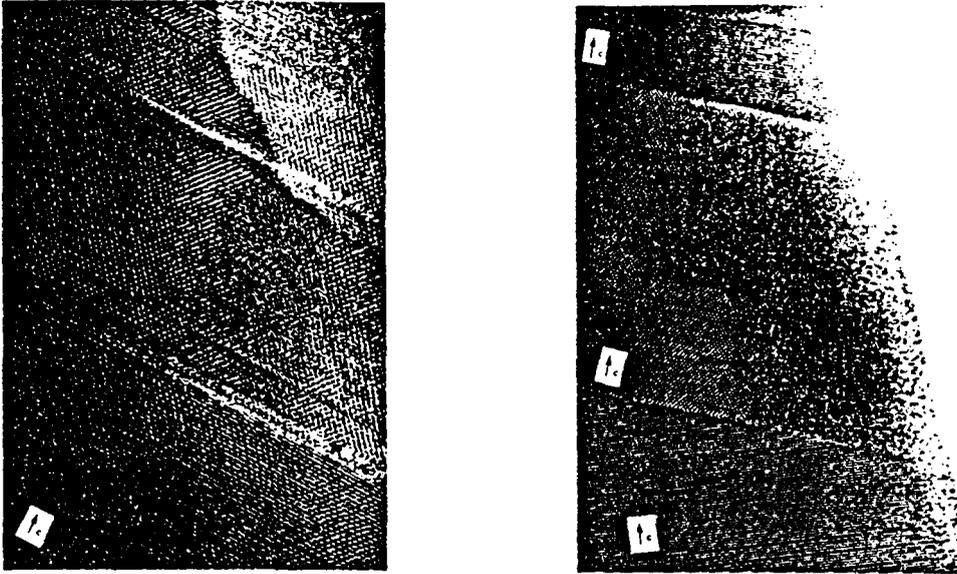


Figure II-15 : Variation de la densité de courant critique en fonction de la durée de recuit à 850°C pour deux films synthétisés à partir de deux températures maximales (880 et 885°C). La ligne pointillée montre la tendance pour $J_{c\text{moyen}}$.

La réaction solide/liquide au début du recuit isotherme explique la forte amélioration des propriétés supraconductrices. Cependant, il est peu probable que l'amélioration du J_c soit due à une augmentation de la fraction volumique de 2212 dans le matériau, qui était déjà importante à l'issue de l'étape de solidification (85%). Une analyse en microscopie électronique en transmission, présentée sur la figure II-16, effectuée avant et après recuit permet d'éclaircir ce point. A l'issue de l'étape de solidification, le liquide non réagi se situe aux joints des grains et se transforme rapidement en phase 2212. Ainsi, bien que la fraction volumique de phase supraconductrice n'évolue guère, la connexion entre les grains supraconducteurs s'améliore et explique l'augmentation du J_c lors des premières heures du recuit.



*Figure II-16 : Micrographies (MET) d'un échantillon avant (gauche) et après un recuit isotherme de 70 h à 850°C (droite)
 avant recuit : grains 2212 avec intercroissances de 2201 et bandes amorphes aux joints de grains
 après recuit : grains de 2212 sans intercroissances et joints de grains propres*

Le ralentissement de l'évolution de la densité de courant critique après 15 h de recuit s'explique par un changement de cinétique réactionnelle avec le passage à une réaction solide/solide. A l'issue de l'étape de solidification (région II), les grains de 2212 sont imparfaits et présentent des intercroissances de 2201. Ce résultat confirme une étude réalisée sur des échantillons massifs [68]. Des recuits de longue durée éliminent ces défauts plans et permettent d'obtenir des valeurs de J_c plus élevées.

Du fait de la faible mobilité cationique, un recuit prolongé n'affecte guère la taille et la fraction des phases secondaires. Aussi, une fois la connexion et la pureté des grains optimisées, la microstructure n'évolue plus et l'amélioration du J_c en fonction du temps de recuit s'arrête.

Le recuit isotherme (région III) influence également l'alignement des grains [77]. Un mécanisme d'alignement dû à la croissance des grains alignés au détriment des grains désorientés peut être envisagé. En effet, un grain orienté favorablement croît de façon importante et peut consommer des grains plus petits désorientés. Cependant, ce mécanisme reste lent et n'est pas prépondérant dans la texture finale du matériau [75].

En résumé, le recuit isotherme à $T < T_{\text{solidus}}$ permet (1) une meilleure connexion intergranulaire et (2) une légère optimisation de l'alignement mais ne conduit pas à une diminution des phases secondaires.

II.2.d. Refroidissement.

La région IV est le refroidissement jusqu'à la température ambiante. La vitesse utilisée influence la densité de courant critique et la température critique du matériau supraconducteur.

La figure II-17 représente la variation de J_c à 4.2 K sous 10 Tesla en fonction de la vitesse de trempe dans des rubans Bi 2212/Ag[78].

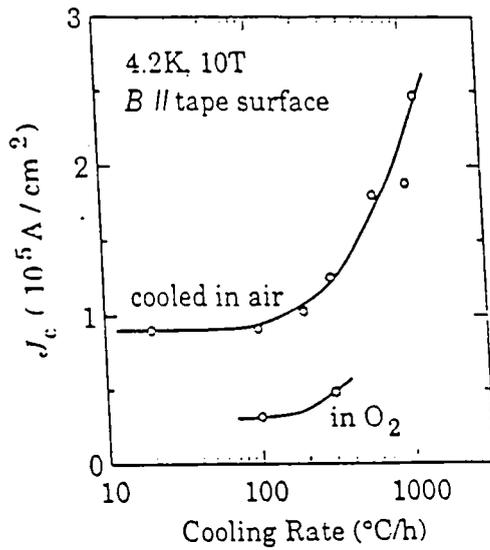


Figure II-17 : Variation de J_c à 4.2 K sous 10T en fonction de la vitesse de trempe pour des rubans Bi 2212/Ag

La décomposition de la Bi 2212 pour des vitesses de refroidissement lentes explique la dégradation des propriétés supraconductrices. En effet, la phase Bi 2212 devient instable et se décompose partiellement en Bi 2201, CuO et une phase du système Bi-Sr-Ca-O [79]. De plus, H. Noji et coll ont mis en évidence une augmentation du nombre et de la taille des phases secondaires lors d'un refroidissement lent [80].

La différence des coefficients de dilatation entre la couche d'oxyde et l'argent peut cintrer l'échantillon lors du refroidissement. Sur un échantillon trempé dans l'azote liquide, des observations en section transverse indiquent la présence de fissures [80]. Pour éviter ce phénomène et la dégradation des propriétés qui en découle, une des solutions consiste à recouvrir les deux côtés de l'argent par la couche d'oxyde supraconductrice .

La vitesse de refroidissement affecte la température critique finale du matériau. En effet, cette dernière diminue avec la vitesse de trempe et peut varier de 76 K à 94 K suivant les conditions [72,80].

Dans le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$, de nombreuses études ont montré que la valeur de la température critique dépendait fortement de la teneur en oxygène [79, 81-82]. La figure II-18 représente la variation de la température critique en fonction de la teneur en oxygène [83]. La température critique est maximale (87 K) pour une teneur en oxygène de 8.13 ($\delta=0.13$) et chute à 78 K pour $\delta=0.2$. La disparité de la valeur optimale de δ trouvée dans la littérature ne sera pas discutée mais cette courbe permet de comprendre l'évolution de la température critique avec la vitesse de refroidissement. En effet, dans la région IV, la phase supraconductrice peut absorber de l'oxygène. Lorsque la vitesse de refroidissement est lente, le matériau s'enrichit fortement et cet excès d'oxygène provoque une chute de la température critique.

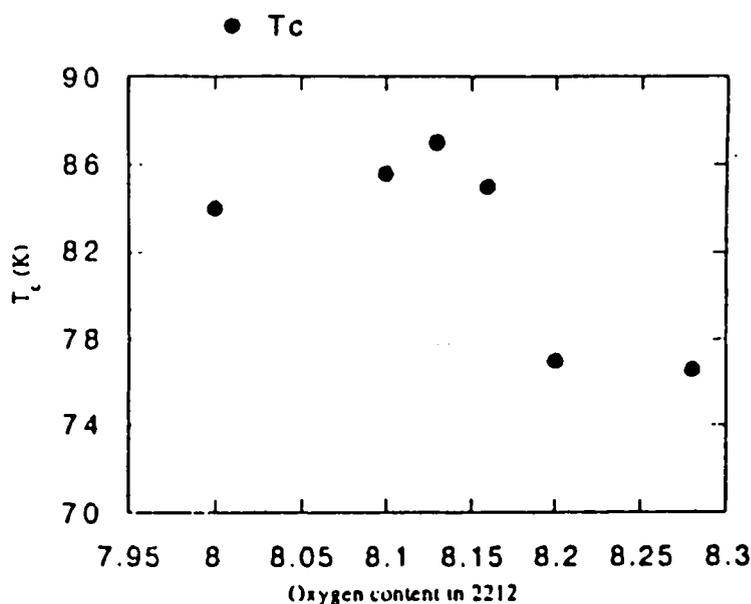


Figure II-18 : Variation de la température critique en fonction de la teneur en oxygène dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

En résumé, le refroidissement du ruban supraconducteur jusqu'à l'ambiante doit être rapide pour (1) éviter la décomposition de la 2212 et (2) obtenir une température critique élevée.

A l'issue de la synthèse de la phase Bi 2212 par fusion partielle, certains groupes effectuent un traitement thermique supplémentaire (non représenté sur la figure II-5) à basse température sous pression partielle d'oxygène réduite. Ce traitement de réduction doit permettre une optimisation de la teneur en oxygène et une augmentation de la température critique. Ainsi, un traitement de 2 h à 650°C sous $\text{PO}_2 = 10^{-4}$ atm permet d'atteindre une température critique de 94 K [78]. Même si la littérature est assez unanime pour reconnaître le bienfait d'un traitement de réduction sur la valeur de T_c [84-87], la température critique dépend d'autres paramètres. La

figure II-19 montre que, pour des compositions non stœchiométriques, un traitement de réduction modifie peu la valeur de la température critique [88].

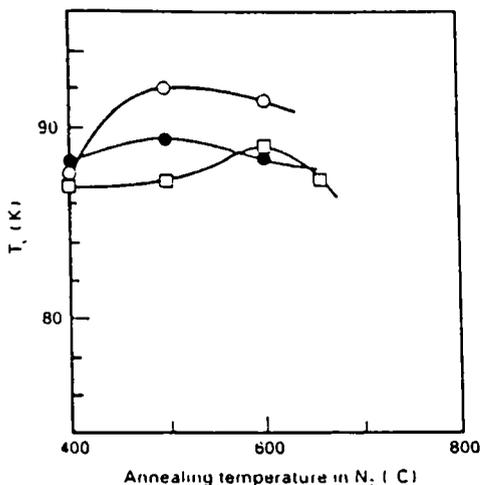


Figure II-19 : Variation de T_c pour des échantillons de compositions différentes recuits sous azote à plusieurs températures. Cercle vide : 2212, cercle plein : 2/1.7/1.3/2, carré : 2.1/1.7/1/2

Sur des couches minces de Bi 2212, G. Ballestrino et coll. [84] ont montré qu'un traitement de réduction augmente la température critique mais provoque une diminution de la densité de courant critique. De même, un recuit de 15 h sous azote favorise la formation des phases secondaires et dégrade les performances supraconductrices [80]. Pour comprendre ce résultat qui reste très controversé dans la littérature à l'heure actuelle, les phénomènes de décomposition de la 2212 dans des gaz inertes doivent être pris en compte [89].

II.2.e. Résumé

Cette revue détaillée des mécanismes de formation des rubans supraconducteurs Bi 2212 par fusion partielle montre que, même si la compréhension a fortement progressé depuis la découverte du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ en 1988, des améliorations sont encore possibles. La complexité d'un système à 5 constituants, la fusion péritectique du composé par exemple permettent d'expliquer les divergences constatées dans la littérature.

Chaque étape du traitement thermique (température maximale, vitesse de solidification, recuit isotherme, vitesse de trempe) influence la microstructure du matériau supraconducteur et ses propriétés supraconductrices. De plus, il est important de noter qu'aucune étape ne peut compenser l'effet dramatique d'une autre étape. Dans ce contexte, outre la composition utilisée, la température, la durée de recuit, les vitesses de chauffe et de refroidissement et la pression partielle d'oxygène méritent d'être étudiées afin d'optimiser la microstructure et les propriétés supraconductrices.

Avec cette présentation, on a également pu comprendre que la région I (fusion péritectique) et la région II (solidification) étaient prépondérantes pour l'obtention d'un matériau homogène et parfaitement texturé. La distribution fine et homogène des phases solides péritectiques lors de la fusion et leur dissolution dans le liquide lors de la solidification sont les objectifs essentiels de l'optimisation de la formation des rubans supraconducteurs 2212. Outre des études concernant des modifications de la composition ou une variation de la pression partielle d'oxygène, des traitements thermiques modifiés ont été proposés : fusion partielle avec solidification par étape [90], fusion partielle isotherme [91].

Références du chapitre II

- [1] S. Jin, "Processing of long lengths of superconductors", The Minerals, Metals and Materials Society, 3 (1994)
- [2] P. Gendre, Thèse, Université Paris VI (1994)
- [3] K. Heine, J. Tenbrink et M. Thöner, Appl. Phys. Lett. 55, 2241 (1989)
- [4] S.X. Dou et H.K. Li, Mater. Sc. Forum 137-139, 649 (1993)
- [5] V. Beilin, M. Schieber, Y. Yaroslavsky, I. Sosonkin, H. Hermon, L. Ben-Dor et J. Greenberg, IEEE. Trans. Appl. Supercond. 5, 1051 (1995)
- [6] W. Zhang et E.E Helstrom, Physica C 234, 137 (1994)
- [7] T. Haugan, S. Chen, S. Patel, F. Wong, P. Bush et D.T. Shaw, Cryogenics 35, 853 (1995)
- [8] T. Haugan, M. Pitsakis, S.S. Li, S. Patel et D.T. Shaw, "Processing of long length Superconductors", TMS Society, 91 (1994)
- [9] M. Satou, Y. Yamada et S. Murase, Appl. Phys. Lett. 64, 640 (1994)
- [10] M. Karuna, J.A. Parell et D.C. Larbalestier, IEEE Trans. Appl. Supercond 5, 1051 (1995)
- [11] H. Kumakara, K. Togano, H. Kumakara, D.R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase et T. Morimoto, Supercond. Sc. Technol. 4, S157 (1991)
- [12] W. Zhang et E.E. Helstrom, Physica C 218, 141 (1993)
- [13] K. Venugopal et G. Swaminathan, Cryogenics 34, 325 (1994)
- [14] C.T. Wu, K.C. Goretta et R.B. Pöppel, Appl. Supercond 1, 33 (1993)
- [15] K. Osamura, S.S. Oh et S. Ochiai, Supercond. Sci. Technol. 5, 1 (1992)
- [16] M. Okada, K. Tanaka, J. Sato, S. Awaji et K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys 34, 4770 (1995)
- [17] R. Zhou, W.L. Hults, J.F. Bingert, J.Y. Coulter, E.J. Peterson et J.L. Smith, Physica C 249, 166 (1995)
- [18] Y. Tanaka, T. Asano, T. Yanagiya et M. Fukutomi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, 235 (1992)
- [19] J.H. Ahn, K. Ha, S. Lee et J. Ko, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1298 (1994)

- [20] J. Keßler, J. Alloys. Comp. 195, 511 (1993)
- [21] J. Tenbrink, M. Wilhelm, K. Heine et H. Krauth, IEEE. Trans. Appl. Supercond. 3, 1051 (1993)
- [22] M. Ishikuda, Y. Tanaka et H. Maeda, Physica C 252, 339 (1995)
- [23] J. Shimoyama, N. Tomita, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura et M. Seido Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1328 (1992)
- [24] E. Yanagisawa et T. Morimoto, Appl. Phys. Lett. 54, 2602 (1989)
- [25] H. Kumakura, K. Togano, J. Kase, T. Morimoto et H. Maeda, Cryogenics 30, 919 (1990)
- [26] K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dietrich, H. Maeda et J. Kase, "High Temperature Superconducting Compounds III", TMS Society, 363 (1991)
- [27] K. Togano, H. Kumakura, K. Kadowaki, H. kitaguchi, H. Maeda, J. Kase, J. Shimoyama et K. Nomura, Advances in Cryogenics Engineering 38, 1081 (1991)
- [28] M.S. Walker, C.M. Traitwein, L.R. Motowildo, D.R. Dietderich et F.A. List, IEEE. Trans. Appl. Supercond. 5, 1857 (1995)
- [29] J.W. Burgoyne, C.J. Eastelle, C.G. Morgan, D. East, R.G. Jenkins, R. Storey, M. Yang, D. Dew-Hugues, H. Jones, C.R.M. Grovenor et M.J. Goringe, Applied Superconductivity 1995 1, 335 (Eucas 1995)
- [30] M. Yang, M.J. Goringe, C.R.M. Grovenor, R. Jenkins et H. Jones, Supercond. Sc. Technol. 7, 378 (1994)
- [31] L.D. Woolf, T.L. Figueroa, R.A. Olstad, F.E. Elsner et T. Ohkawa, IEEE. Trans. Appl. Supercond. 5, 1287 (1995)
- [32] M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger et R.H. Baughman, Appl. Phys. Lett. 54, 1932 (1989)
- [33] S.H. Pawar et H.A. Mujawar, Mat. Res. Bull. 25, 1443 (1990)
- [34] S. Chaterjee, S. Banerjee, S. Mollah et B.K. Chaudhuri, Indian. J. Cryog. 18, 98 (1993)
- [35] V.N. Shinde et S.H. Pawar, Indian. J. Phys 68A, 423 (1994)

- [36] R.N. Bhattacharya, P.A. Parilla, A. Mason, L.L. Roybal, R.K. Ahrenkiel, R. Noufi, R.P. Hellmer, J.F. Kwak et D.S. Ginley, *J. Mater. Res.* 6, 1389 (1991)
- [37] S.H. Pawar, M.J. Ubale, S.B. Kulkarni et V.N. Shinde, *Indian. J. Cryog.* 18, 128 (1993)
- [38] S.H. Pawar, R.S. Nimbalkar, M.M. Tonape et V.N. Shinde, *Indian. J. Cryog.* 18, 79 (1993)
- [39] R.N. Bhattacharya, P.A. Parilla et R.D. Blaugher, *Physica C* 211, 475 (1993)
- [40] L.Y. Su, C.R.M. Governor et M.J. Goringe, *Supercond. Sc. Technol.* 7, 133 (1994)
- [41] S.H. Pawar, M.J. Ubale et S.B. Kulkarni, *Mater. Lett.* 20, 279 (1994)
- [42] Brevet Français n°94 02710 du 9 mars 1994
- [43] H. Noji, W. Zhou, B.A. Glowaki et A. Oota, *Physica C* 205, 397 (1993)
- [44] T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura et K. Togano, *IEEE. Trans. Appl. Supercond.* 5, 1845 (1995)
- [45] D. Shi, "High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering", Pergamon (1995)
- [46] T.P. Sheahen, "Introduction to High-Temperature Superconductivity", Plenum Press (1994)
- [47] J. Polonka, M. Xu, Q. Li, A.I. Goldman et D.K. Finnemore, *Appl. Phys. Lett.* 59, 3640 (1991)
- [48] M. Xu, J. Polonka, A.I. Goldman et D.K. Finnemore, *Appl. Supercond.* 1, 53 (1993)
- [49] Y. Oka, N. Yamamoto, Y. Tomii, H. Kitaguchi, K. Oda et J. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L801 (1989)
- [50] S.T. Misture, D.P. Matheis, R.L. Snyder, T.N. Blanton, G.M. Zorn et B. Seebacher, *Physica C* 250, 175 (1995)
- [51] T. Hasegawa, T. Kitamura, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi et K. Togano., *Appl. Phys. Lett.* 60, 2692 (1992)
- [52] T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi et K. Togano, *Advance in Superconductivity V*, 737 (1993)
- [53] T. Kanai, N. Inoue et T. Kamo, *J. Mater. Res.* 9, 1363 (1994)

- [54] C.L. Lee, J.J. Chen, W.J. Wen, T.P. Perng, J.M. Wu, T.B. Wu, T.S. Chin, R.S. Liu et P.T. Wu, *J. Mater. Res* 5, 1403 (1990)
- [55] P. Majewsky, B. Freilinger, B. Hettich, T. Popp et K. Schulze, *Proceedings IMMC'90*, 393 (1990)
- [56] E.E. Helstrom, R.D. Ray II et W. Zhang, *Appl. Supercond.* 1, 1535 (1993)
- [57] R.D. Ray II et E.E. Hellstrom, *Physica C* 175, 255 (1991)
- [58] B. Heeb, S. Œsch, P. Bohac et L.J. Gauckler, *J. Mater. Res.* 7, 2949 (1992)
- [59] K. Shitubani, T. Hase, Y. Fufumoto, S. Hayashi, Y. Inoue, R. Ogawa et Y. Kawate, *IEEE. Trans. Appl. Supercond.* 5, 1849 (1995)
- [60] W. Zhang et E.E. Helstrom, *Supercond. Sc. Technol.* 8, 430 (1995)
- [61] T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura et K. Togano, *IEEE. Trans. Appl. Supercond.* 5, 1845 (1995)
- [62] S. Chernyaev, J. Hauck, A. Mozhaev, K. Bickmann et H. Altenburg, *Physica C* 243, 139 (1995)
- [63] M. Jiang, W.E. Delaney, M.T. Lanagan, S.R. Olson et K.C. Goretta, *Proceedings of High Temperature Superconductors Symposium, Anaheim, CA, 1996*
- [64] W. Zhang, E.A. Goodilin et E.E. Helstrom, *Supercond. Sc. Technol.* 9, 211 (1996)
- [65] D. Buhl, T. Lang, M. Cantoni, D. Risold, B. Hallstedt et L.J. Gauckler, *Physica C* 257, 151 (1996)
- [66] Th. Lang, D. Buhl, M. Cantoni, B. Hallstedt, D. Risold, S. Al-Wakeel, D. Schneider et L.J. Gauckler, preprint soumis à publication dans *J. Mater. Res* (1996)
- [67] T.G. Holesinger, D.J. Miller, H.K. Viswanathan et L.S. Chumbley, *J. Mater. Res* 8, 2149 (1993)
- [68] B. Heeb, L.J. Gaucler, H. Heinrich et G. Kostorz, *J. Mater. Res* 8, 2170 (1993)
- [69] T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura et K. Togano, *Supercond. Sci. Technol* 7, 579 (1994)
- [70] D. Buhl, T. Lang, M. Cantoni, D. Risold, B. Hallstedt et L.J. Gauckler, *Physica C* 257, 151 (1996)
- [71] D.P. Matheis, S.T. Mixture et R.L. Snyder, *Physica C* 217, 319 (1993)

- [72] J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dietderich, N. Kirisawa, T. Morimoto et H. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 29, 1096 (1990)
- [73] R.D. Ray II et E.E. Helstrom, *Physica C* 172, 435 (1991)
- [74] T.D. Akesenova, P.V. Bratukhim, S.V. Shavkin, V.L. Melnikov, E.V. Antipova, N.E. Klebova et A.K. Shikov, *Physica C* 205, 271 (1993)
- [75] R.D. Ray II et E.E. Hellstrom, *Physica C* 251, 27 (1995)
- [76] Th. Lang, D. Buhl, D. Schneider, S. Al-Wakeel et L.J. Gauckler, preprint soumis à publication dans *J. Electr.* (1996)
- [77] E.E. Helstrom, *JOM*, 48 (1992)
- [78] J. Shimoyama, J. Kase, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano et H. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, L1167 (1992)
- [79] T. Morimoto, J. Shimoyama, J. Kase et E. Yanagisawa, *Supercond. Sci. Technol* 5, S328 (1992)
- [80] H. Noji, W. Zhou, B.A. Glowaki et A. Oota, *Physica C* 205, 397 (1993)
- [81] A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28, L1372 (1989)
- [82] G. Triscone, J.Y. Genoud, T. Graf, A. Junod et J. Muller, *Physica C* 176, 247 (1991)
- [83] P. Krishnaraj, M. Lelovic, N.G. Eror et U. Balachandran, *Physica C* 234, 318 (1994)
- [84] G. Balestrino, M. Marinelli, E. Milani et A. Paoletti, *J. Appl. Phys.* 73, 3903 (1993)
- [85] A.Q. Pham, M. Hervieu, A. Maignan, C. Michel, J. Provost et B. Raveau, *Physica C* 194, 243 (1992)
- [86] Y. Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Miura et N. Yamazoe, *Jpn. J. Appl. Phys* 30, L1798 (1991)
- [87] C. Namgung, J.T. Irvine, J.H. Binks, E.E. Lachoski et A.R. West, *Supercond. Sci. Technol* 2, 181 (1989)
- [88] D.C. Sinclair, J.T.S. Irvine et A.R. West, *J. Mater. Sci.* 30, 2743 (1995)
- [89] L.M. Rubin, T.P. Orlando, J.B; Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope et R. Beyers, *Physica C* 217, 227 (1993)
- [90] R.D. Ray II, PhD. Thesis, Univ. of Wisconsin, USA
- [91] T.G. Holesinger, D.S. Phillips, J.Y. Couler, J.O. Willis et D.E. Peterson, *Physica C* 243, 93 (1995)

CHAPITRE III

DEPOTS ELECTROLYTIQUES SEQUENTIELS DES PRECURSEURS METALLIQUES

Le procédé de revêtement par électrolyse, couramment utilisé dans des domaines aussi variés que la protection contre la corrosion, la décoration ou l'amélioration des contacts électriques, peut se décomposer en trois étapes : le conditionnement de la surface à recouvrir, le dépôt électrolytique et parfois le traitement thermique du dépôt. Ce chapitre s'attache à décrire le procédé utilisé pour déposer les éléments constitutifs de la phase Bi 2212.

III.1. Procédé électrolytique

III.1.a. Principes fondamentaux de l'électrolyse

L'électrochimiste s'intéresse aux processus et aux facteurs qui gouvernent le transport des charges à travers l'interface entre un **électrolyte** et une **électrode**. A l'électrolyte (solutions liquides, sels fondus, solides ioniques conducteurs), les charges sont transportées par les ions. A l'électrode (métaux, semi-conducteurs), le mouvement des électrons permet le transport des charges. L'échange des électrons entre le métal, par exemple, et les corps en solution est la réaction électrochimique et la transformation ainsi réalisée constitue l'**électrolyse**.

Lorsqu'une électrode est plongée dans un électrolyte, un système thermodynamique réversible s'établit et on peut relier le potentiel de l'électrode à la concentration des espèces ioniques présentes dans l'électrolyte. Cette relation fondamentale de l'électrochimie s'appelle la **relation de Nernst** et peut s'écrire: $E_{eq} = E_0 + RT/nF \ln a_{M^{Z+}}$ où E_0 représente le potentiel normal lorsque l'activité des ions M^{Z+} en solution est égale à l'unité.

Ces potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence. En général, on utilise l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.). La cellule électrochimique d'un système de mesure du potentiel standard de l'électrode M^{Z+}/M par rapport à l'E.N.H. peut alors s'écrire : $Pt/H_2, H^+ (a_{H^+} = 1) // M^{Z+} (a_{M^{Z+}} = 1)/M$. Le potentiel de cellule mesuré est alors égal à $E_0(M^{Z+}/M)$. Le tableau III-1 donne les potentiels standards par rapport à l'E.N.H. à 25°C des différentes électrodes impliquées dans la synthèse du matériau 2212/Ag.

Electrodes	E_0 (volts)	Réaction
Ag ⁺ /Ag	0.80	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag
Cu ²⁺ /Cu	0.34	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu
Bi ³⁺ /Bi	0.17	Bi ³⁺ + 3e ⁻ → Bi
H ⁺ /H ₂	0.00	H ⁺ + e ⁻ → 1/2 H ₂
Ca ²⁺ /Ca	-2.80	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca
Sr ²⁺ /Sr	-2.90	Sr ²⁺ + 2e ⁻ → Sr

Tableau III-1 : Potentiels standards des électrodes M^{z+}/M du système Bi 2212/Ag par rapport à l'E.N.H. à 25°C

D'après ce tableau, dans les conditions standards, un élément tend à s'oxyder (comportement anodique) vis-à-vis de tous les éléments qui ont un potentiel standard plus élevé que le sien. A l'inverse, un élément tend à se réduire (comportement cathodique) vis-à-vis de tous les éléments ayant un potentiel standard plus petit que le sien.

Les dépôts électrolytiques sont effectués dans une cellule d'électrolyse représentée schématiquement sur la figure III-1. L'électrode reliée au pôle négatif du générateur de courant est la cathode. A la cathode, une réaction de réduction se produit et les électrons sont consommés par la décharge des cations A^+ selon la réaction $A^+ + e^- \rightarrow A$. A l'inverse, à l'anode (reliée au pôle positif), une réaction d'oxydation correspondant à la décharge des anions B^- se produit selon la réaction $B^- \rightarrow B + e^-$.

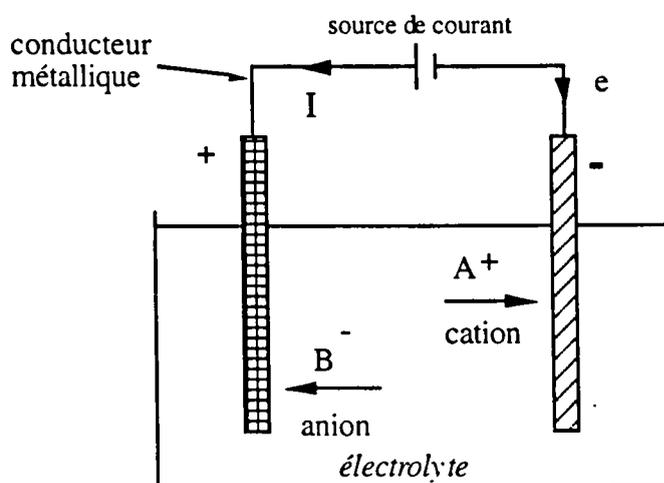


Figure III-1 : Cellule d'électrolyse

Dans la pratique, le dépôt d'un métal par électrolyse est réalisé dans des conditions fortement irréversibles avec la circulation d'un fort courant au sein de la cellule d'électrolyse. Dans ce cas, le potentiel des électrodes E n'est pas le potentiel d'équilibre E_{eq} défini par la loi de

Nernst. Cette différence de potentiel est appelée la **surtension d'activation** (η) et le potentiel de l'électrode est donné par la relation $E = E_{eq} + \eta$. Le terme d'activation exprime le fait que la réaction à l'électrode est un procédé cinétique dans lequel l'espèce électroactive doit acquérir une certaine énergie pour franchir la barrière d'énergie créée par le champ électrique dans la zone d'interface. La surtension d'activation dépend de la densité de courant utilisée, de la température, du type d'électrode, de la réaction produite et enfin de la composition de l'électrolyte.

La surtension d'activation permet de comprendre pourquoi les dépôts électrolytiques de certains métaux en milieu aqueux sont possibles bien que leur ion soit moins facilement réductible que le proton à l'équilibre thermodynamique. En effet, il suffit que $E(M^{z+}/M) + \eta(M^{z+}/M) > E(H^+/H_2) + \eta(H^+/H_2)$

D'autres types de surtension peuvent exister lors de l'électrolyse : surtension de concentration (due aux variations de concentration aux électrodes), surtension de cristallisation (adsorption de substances étrangères à la surface de l'électrode)...

La relation entre la quantité de courant (Q) et la quantité de matière transformée aux électrodes (m) est donnée par la **loi de Faraday** : $m = (M/zF) \times Q = (M/zF) \times I \times t$ où M est la masse molaire de l'espèce réduite. Cette relation est essentielle car elle permet de connaître la quantité de matière théoriquement déposée en fonction du temps et de la quantité de courant. Cette formule est valide dans la mesure où on connaît toutes les réactions se produisant aux électrodes. Lorsque plusieurs espèces participent à l'électrolyse, chacune consomme une partie de l'électricité fournie, entraînant une diminution du rendement de la réaction souhaitée.

III.1.b. Solvants utilisés

L'électrolyte le plus couramment utilisé est l'eau. La figure III-2 représente les domaines de potentiel dans lesquels l'eau est stable, se réduit ou s'oxyde en fonction de son pH à 25°C [1]. Au regard de ce diagramme et compte tenu des potentiels standards des couples rédox Cu^{2+}/Cu , Bi^{3+}/Bi , Ca^{2+}/Ca , Sr^{2+}/Sr (respectivement 0.34 V, 0.17 V, -2.80 V et -2.85 V), on s'aperçoit que seuls les éléments cuivre et bismuth peuvent être déposés en milieu aqueux. Nous sommes donc contraints d'utiliser un solvant stable au-delà de -2.90 V pour Ca^{2+} et Sr^{2+} .

Outre un domaine de stabilité électrochimique étendue, les propriétés que doit présenter le solvant sont multiples :

- à l'inverse de l'eau, il devra être aprotique c'est à dire ne pas céder facilement un proton car ceux-ci seraient réduits,
- le pouvoir de solvation doit être suffisamment élevé afin que les espèces puissent se dissoudre convenablement dans le solvant (une constante diélectrique élevée le favorise),

- la conductance (déplacement des ions dans le solvant) doit être bonne. Elle est d'autant meilleure que la viscosité est faible et la constante diélectrique élevée,
- la toxicité du solvant doit être la plus faible possible.

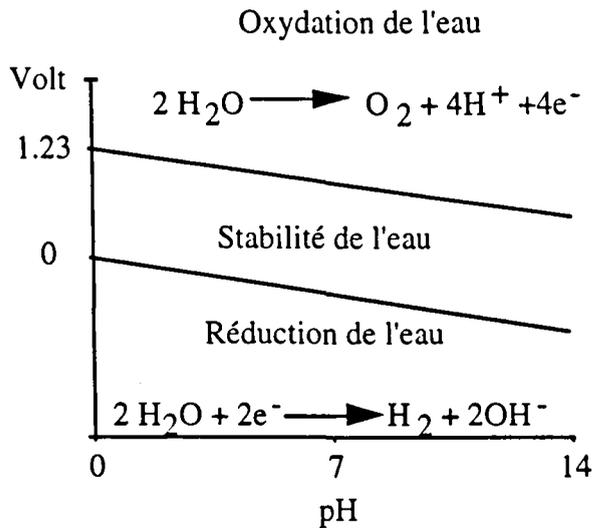


Figure III-2 : Diagramme de stabilité de l'eau

Une étude antérieure [1] a montré que l'utilisation du **diméthylsulfoxyde (DMSO)** était adaptée à notre procédé et répondait aux critères de choix précédents. De plus, un mélange d'**acétonitrile (AN)** et de DMSO diminue la viscosité du solvant et favorise la conductance des ions lors de l'électrolyse. Le tableau III-2 regroupe les propriétés physico-chimiques de l'eau, du DMSO et de l'acétonitrile.

Solvant	Tf (°C)	Te (°C)	Densité (g/cm ³) (25°C)	Viscosité (cP) (25°C)	Moment dipolaire (D) (25°C)	Constante diélectrique e (25°C)
Eau	0	100	1	0.8903	1.84	78.54
DMSO	18.4	188.8	1.096	1.096	3.90	46.6
AN	-45.8	80.8	0.777	0.339	3.97	36

Tableau III-2 : Propriétés physiques de l'eau, du DMSO et de l'AN [2]

Le domaine de stabilité du DMSO, mesuré par voltamétrie par rapport à l'électrode Ag+/Ag, s'étend de -4.5 V à 3.75 V [1]. Les dépôts des éléments Cu, Sr, Bi et Ca sont donc théoriquement réalisables dans ce solvant.

III.1.c. Choix et préparation du substrat

Nous avons choisi l'argent polycristallin comme substrat pour les raisons suivantes :

- il est un bon conducteur électrique et assure le transfert électronique au niveau de la cathode,
- il est flexible, ce qui permet éventuellement de le bobiner
- il ne s'oxyde pas et conserve ses propriétés aux températures exigées pour la synthèse de la phase supraconductrice (800-900°C),
- il est **inerte chimiquement** par rapport à la phase supraconductrice. Ceci est un point essentiel car toute interaction entre l'oxyde formé et le substrat peut provoquer une dégradation importante de la microstructure et des propriétés finales du matériau.

Cependant, l'argent ne constitue pas un substrat idéal. Ses inconvénients majeurs sont :

- sa faible tenue mécanique,
- son comportement thermomécanique : la différence des coefficients de dilatation entre la céramique et le métal engendre des contraintes lors du traitement thermique qui peuvent être à l'origine de fissures,
- son coût relativement élevé.

Lors de cette étude, une recherche prospective de nouveaux substrats susceptibles de remplacer avantageusement l'argent a été engagée. Les résultats seront présentés dans l'annexe III de ce manuscrit.

L'argent polycristallin utilisé nous est fourni par la société Goodfellow. Sa pureté est de 99,95% et son épaisseur 50 μm . D'un point de vue pratique, on découpe, avec une lame de rasoir, des lames d'argent de 20 mm \times 50 mm \times 0.05 mm. La surface cathodique utile (surface sur laquelle le dépôt est réalisé) a pour dimensions 20 mm \times 35 mm. Nous rappelons, ici, que les différents éléments sont déposés simultanément sur les deux faces des lames d'argent.

Dans un procédé de dépôt électrolytique, l'un des problèmes majeurs est l'adhérence du dépôt sur le substrat. La présence de substances étrangères sur la surface de l'électrode réduit l'adhérence du dépôt sur le substrat. De plus, lorsque les paramètres cristallographiques ne sont pas trop différents, le dépôt est épitaxial. Afin d'obtenir une forte adhérence et cette reproduction cristallographique, une des conditions essentielles est la propreté de l'électrode .

Avant tout dépôt électrolytique, nous effectuons un recuit à haute température (typiquement 10 min à 860°C sous air) de la lame d'argent afin d'obtenir une surface parfaitement propre. Lors de ce traitement thermique, les grains d'argent recristallisent. La figure III-3 présente une

micrographie de l'argent après recuit. On remarque que la surface de l'argent n'est pas exempte de défauts : gravage des joints de grains, mâclage, facettage...

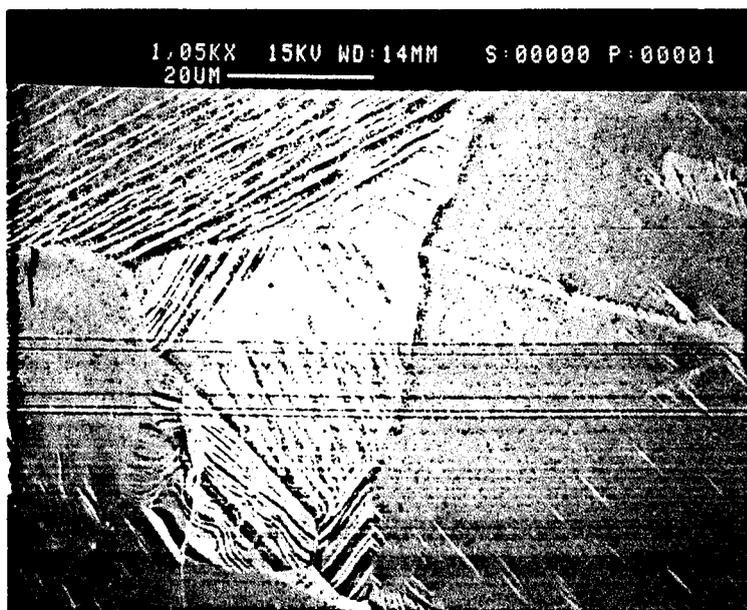


Figure III-3 : Micrographie (MEB) de la surface de l'argent après 10 min à 860°C

III.1.d. Co-dépôts et dépôts séquentiels

L'électrolyse la plus simple consiste à déposer un seul ion sur la cathode. Néanmoins, la synthèse par dépôt simultané de deux ou plusieurs cations métalliques est possible et présente deux avantages : une seule étape de dépôt et un mélange intime des atomes. Dans notre procédé, les deux techniques, **co-dépôt** et **dépôt séquentiel**, ont été examinées lors d'un travail précédent. Nous présenterons uniquement les conclusions de cette étude et les raisons qui ont motivé le choix de la technique.

Pour la première technique, il s'agit de réaliser le co-dépôt des métaux cuivre, bismuth, calcium et strontium dans une composition proche de 2Bi-2Sr-1Ca-2Cu.

La figure III-4 représente la courbe de polarisation théorique d'un co-dépôt de deux éléments A et B. Avec l'application d'un potentiel de travail E_{app} , les densités de courant pour les deux éléments sont J_A et J_B ($J = J_A + J_B$). Selon la loi de Faraday, le rapport de matière des deux espèces déposées est donné par la formule suivante : $m_A/m_B = I_A \times M_A \times Z_B / I_B \times M_B \times Z_A$.

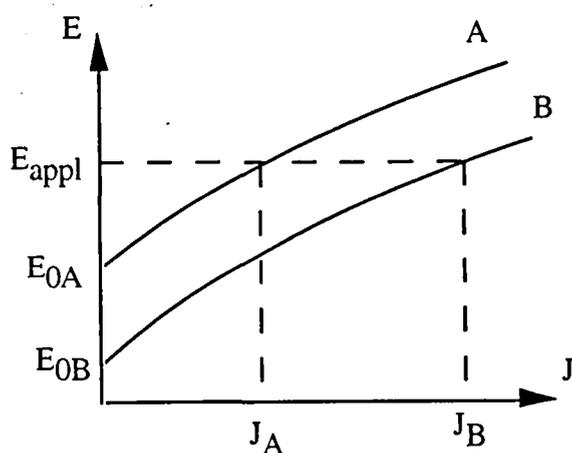


Figure III-4 : Courbe de polarisation théorique pour un co-dépôt de deux éléments A et B

Le principe consiste à appliquer un potentiel suffisamment négatif afin de pouvoir déposer tous les éléments. La composition désirée est alors obtenue en ajustant deux paramètres indépendants, le potentiel de travail et la concentration des divers ions dans la solution.

Les résultats montrent que, du fait du nombre important de constituants et des fortes différences entre les potentiels standards de réduction mis en jeu, **la synthèse de la phase 2212 par co-dépôts est difficile à mettre en œuvre et manque significativement de reproductibilité**. Nous l'avons abandonnée au profit des dépôts séquentiels.

Lors d'un procédé séquentiel, les différents métaux sont déposés les uns à la suite des autres. Même si de nombreux paramètres (concentrations ioniques, sels utilisés, solvant, température, pH...) influencent la qualité du dépôt, la quantité déposée dépend d'un seul paramètre : la charge totale traversant la cellule. Selon la relation de Faraday, il suffit donc d'imposer un courant cathodique constant pendant un temps t pour déposer la quantité de métal désirée (en faisant l'hypothèse que le rendement de l'électrolyse est de 100 %!).

La notion de séquence implique la notion d'ordre. D'un point de vue purement électrochimique, l'ordre des dépôts est fixé par le potentiel d'oxydo-réduction des divers couples M^{Z+}/M mis en jeu. Lorsque cette condition n'est pas respectée, lors du dépôt d'un métal M , une dissolution du métal préalablement déposé (m) se produit selon la réaction : $m + M^{Z+} \rightarrow \frac{z}{x} m^{x+} + M$ car $E_{M^{Z+}/M} > E_{m^{x+}/m}$. Dans notre cas, en se rapportant aux valeurs des couples Bi^{3+}/Bi , Cu^{2+}/Cu , Ca^{2+}/Ca et Sr^{2+}/Sr présentées dans le tableau III-1, la condition $E_{M^{Z+}/M} > E_{m^{x+}/m}$ implique la séquence suivante : (1) cuivre, (2) bismuth, (3) calcium (4) strontium. De même, la similitude des potentiels d'oxydo-réduction des couples Ca^{2+}/Ca et Sr^{2+}/Sr permet d'envisager une séquence (1) cuivre, (2) bismuth, (3) strontium (4) calcium (séquence 1). De plus, comme nous le verrons par la suite, après l'électrolyse du strontium (ou du calcium), le dépôt est peu conducteur et interdit tout dépôt électrolytique supplémentaire. La solution trouvée consiste à effectuer **un traitement thermique afin de rendre la couche conductrice**.

Des rubans supraconducteurs ont été élaborés avec la séquence de dépôt électrolytique précédente (séquence 1) suivie d'un traitement thermique de formation de la phase supraconductrice. Les densités de courant critique obtenues sont au maximum égales à 5000 A/cm^2 . L'observation microstructurale en section transverse réalisée sur un échantillon à l'issue de la dernière séquence (figure III-5) permet d'expliquer cette faiblesse des performances supraconductrices. En effet, cette analyse microstructurale met en évidence une forte irrégularité de l'interface substrat(argent)/dépôt et une diffusion des éléments cuivre et bismuth à l'intérieur de l'argent. Ce phénomène est attribué à l'apparition d'un liquide dans le système Ag-Cu-Bi-O lors du traitement thermique à haute température.

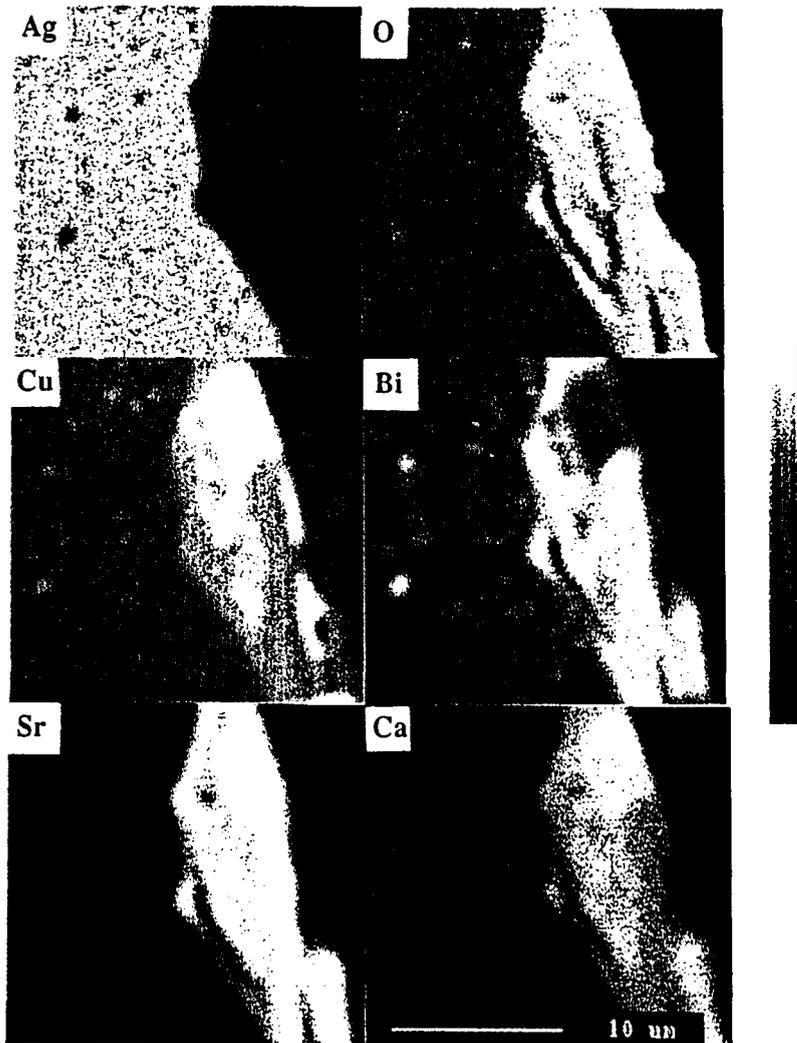


Figure III-5 : Cartographie de la section transverse d'un échantillon préparé selon la séquence 1

Afin d'éviter cette interaction dramatique pour les propriétés supraconductrices de nos matériaux, une nouvelle séquence de dépôts électrolytiques entrecoupés de traitements thermiques a été établie. La figure III-6 la représente dans sa totalité. Cette séquence tient compte de la qualité des dépôts (adhérence, homogénéité) et de l'effet des traitements thermiques intermédiaires.

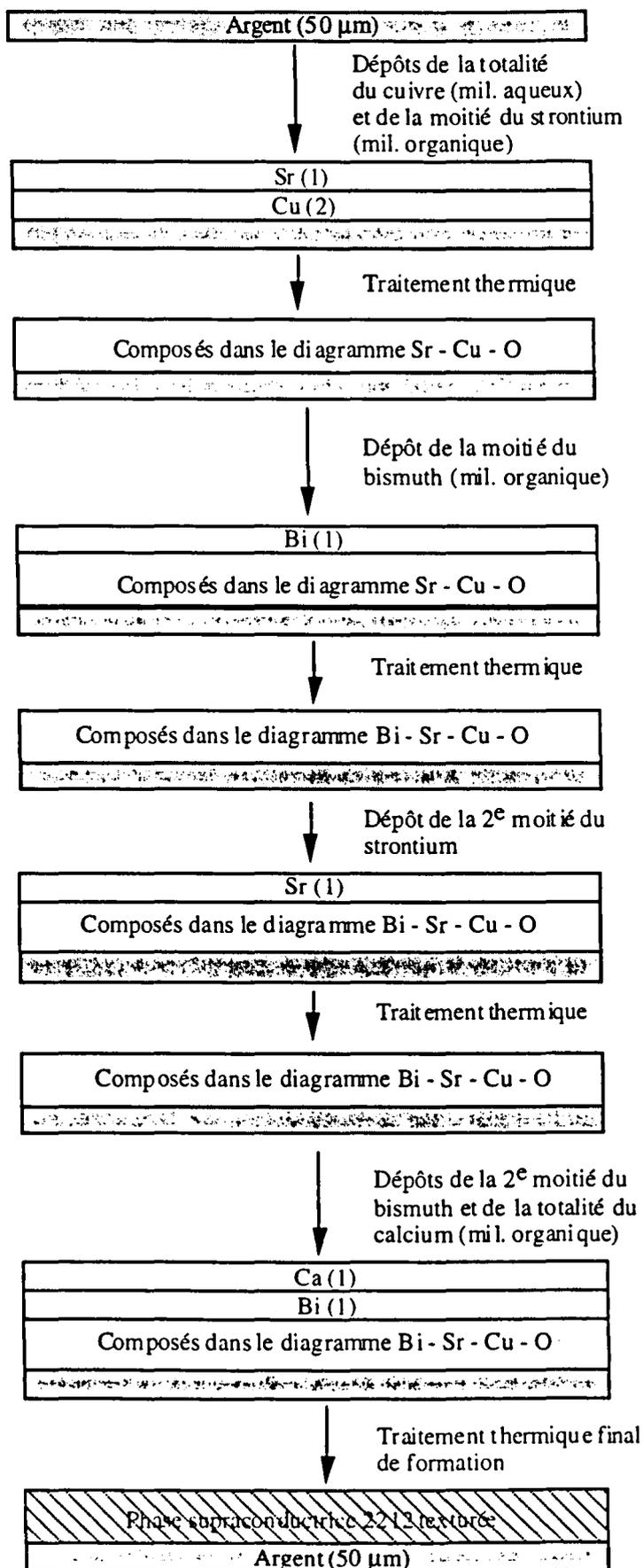


Figure III-6 : Procédé électrolytique séquentiel d'élaboration de rubans supraconducteurs Bi 2212/Ag

III.2. Procédé électrolytique séquentiel d'élaboration de rubans supraconducteurs Bi 2212/Ag - Dépôts et traitements thermiques

III.2.a. Dépôt de cuivre

Le cuivre est l'un des métaux qui se dépose le plus facilement par électrolyse. Nous avons utilisé un bain classique au sulfate de cuivre et les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau III-3.

Bain d'électrolyse	
sulfate de cuivre (CuSO ₄ , 5H ₂ O)	1 M
acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	0.5 M
solvant	eau
Conditions de dépôt	
courant	180 mA
température	20-25°C
anodes	platine

Tableau III-3 : Bain d'électrolyse et conditions de dépôt pour le cuivre

D'un point de vue pratique et afin d'obtenir un matériau dans une stœchiométrie 2/2/12 pour l'épaisseur désirée, le **temps d'électrolyse du cuivre est de 120 s**. A l'issue de l'électrolyse, l'échantillon doit être soigneusement rincé à l'eau et à l'alcool et enfin séché à l'acétone.

La similitude entre la masse de cuivre réellement déposée ($m_{\text{exp}} = 7.05 \text{ mg}$) et la masse théorique déterminée par la loi de Faraday ($m_{\text{th}} = 7.11 \text{ mg}$) montre que le rendement est quasiment égal à 100%. L'épaisseur de la couche déposée, donnée par la relation $e_{\text{Cu}} = m_{\text{Cu}} / (d_{\text{Cu}} \times S)$ (avec $d_{\text{Cu}} = 8.96 \text{ g/cm}^3$ et $S = 2 \text{ cm} \times 3,5 \text{ cm} \times 2$ (deux faces)), est égale à $0.66 \mu\text{m}$.

La figure III-7 représente la micrographie du dépôt de cuivre sur de l'argent recuit à haute température. Le dépôt épouse les reliefs du substrat d'argent (sillons de gravages des joints de grains, macles, facettes). De plus, comme l'argent recristallisé, le cuivre déposé présente une texture du type (hk0).

Le cuivre métallique est stable à la température ambiante sous air. Lorsqu'il est chauffé, il est oxydé complètement au-dessus de 500°C. Le produit obtenu est l'oxyde CuO de structure monoclinique.

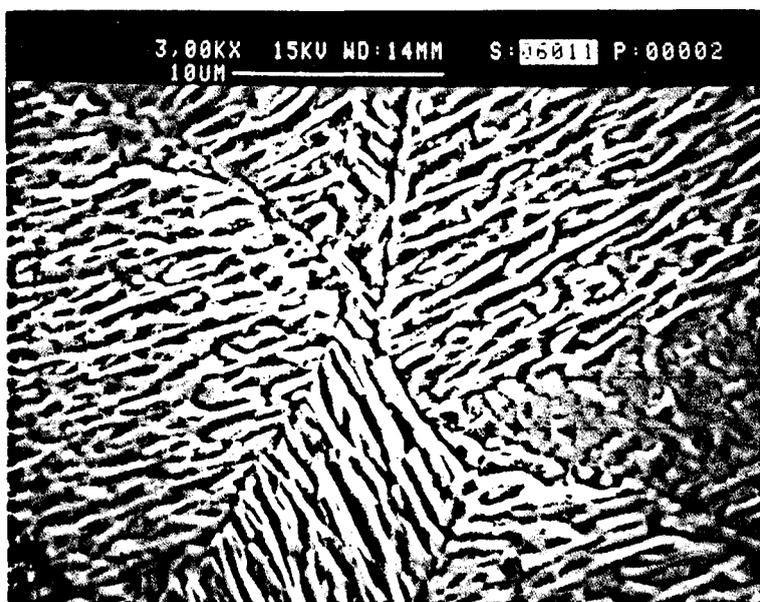


Figure III-7 : Micrographie (MEB) de la surface du dépôt de cuivre sur de l'argent polycristallin recristallisé

III.2.b. Dépôt de la moitié du strontium et traitement thermique

Comme nous l'avons déjà précisé, en raison de son caractère fortement électropositif, il n'est envisageable de déposer le strontium que dans un solvant organique capable de résister à des potentiels négatifs supérieurs à -3V vs ENH. Pour l'électrolyse du strontium, nous avons utilisé comme solvant un mélange DMSO-AN qui fournit des dépôts plus homogènes que ceux réalisés avec un bain de DMSO pur. Les conditions de dépôt sont résumées dans le tableau III-4.

Bain d'électrolyse	
chlorure de strontium hydraté ($\text{SrCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$)	0.1 M
solvant	1 DMSO / 6 AN
Conditions de dépôt	
courant	180 mA
température	20-25°C
anodes	platine

Tableau III-4 : Bain d'électrolyse et conditions de dépôt pour le strontium

En théorie, il serait logique de déposer une quantité de strontium égale à la quantité de cuivre déposée sur l'argent lors du premier dépôt afin de viser la quantité stœchiométrique finale 2/2/1/2 recherchée. Cependant, lorsque l'épaisseur de la couche de strontium déposée dépasse un certain seuil, un phénomène d'écaillage se produit et l'adhérence est alors mauvaise. **La solution**

pour contourner cette difficulté consiste à déposer la quantité de strontium désirée en deux étapes comme indiqué sur la figure III-6.

D'un point de vue pratique, le temps d'électrolyse du strontium est de 60 s. A l'issue de l'électrolyse, l'échantillon est séché entre deux feuilles de papier absorbant puis chauffé pendant quelques minutes dans une chaufferette (T. ~ 100°C).

La figure III-8 représente le spectre de diffraction des rayons X effectué sur l'échantillon à l'issue de l'électrolyse. Outre le cuivre et l'argent, le dépôt obtenu est constitué non pas de strontium métallique mais d'un hydroxyde de strontium. L'analyse ne permet pas de déterminer avec précision la nature de la phase en présence, à savoir Sr(OH)₂, H₂O ou Sr(OH)₂, 8 H₂O.

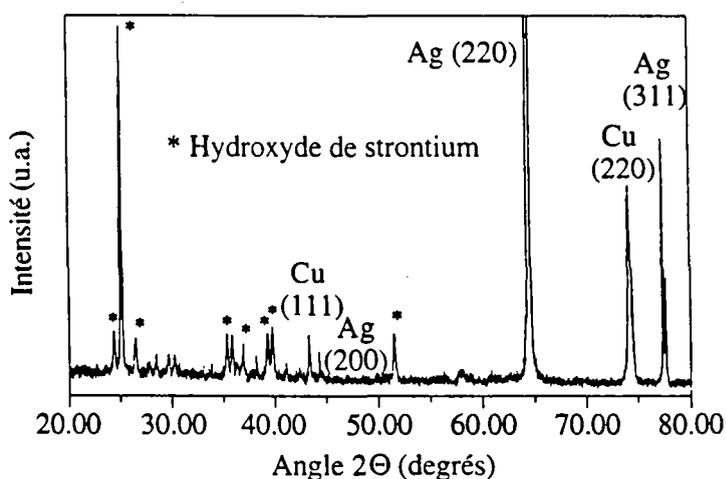
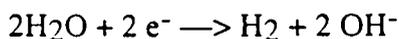


Figure III-8 : Spectre de diffraction des rayons X à l'issue du dépôt de strontium

L'hydroxyde de strontium peut se former : (1) in-situ dans la cellule d'électrolyse ou par (2) une oxydation à la sortie de la cellule lorsque l'échantillon est confronté à l'air de l'atmosphère. Une réflexion sur la nature des réactions mises en jeu permet de valider la première hypothèse.

Lors du dépôt de strontium, si on utilise un sel anhydre, le courant d'électrolyse est très faible. Il faut donc utiliser de préférence un sel hydraté et dans ce cas, l'eau est présente dans une proportion au moins égale à celle du strontium. Comme l'eau est plus réductible que l'ion Sr²⁺, il faut s'attendre à sa réduction selon la réaction :



Cette réaction permet de comprendre le dégagement gazeux observé à la cathode lors de l'électrolyse. Les ions hydroxydes produits à la cathode réagissent avec les ions Sr²⁺ présents dans la solution selon la réaction chimique de précipitation suivante :



Par conséquent, le mécanisme par lequel nous formons notre dépôt de "strontium" met en jeu la réduction de l'eau et non celle de l'ion Sr^{2+} .

Au cours de l'étude, nous nous sommes aperçu d'une instabilité du bain de strontium. En effet, après plusieurs dépôts électrolytiques, le rendement diminue de façon importante. Afin de quantifier ce phénomène, des dépôts électrolytiques à temps fixé (60s) et courant d'électrolyse constant (180 mA) ont été préparés les uns à la suite des autres. Les échantillons sont pesés avant et après électrolyse afin de connaître l'évolution du rendement en fonction de la quantité d'électricité échangée ($Q = i \times t$) dans le bain. La figure III-9 présente les résultats de l'étude. Le rendement diminue de façon importante et chute de 50% pour un temps d'électrolyse de 50 min. Cette instabilité du bain de strontium nécessiterait un renouvellement des bains, peu envisageable pour la production industrielle économique recherchée. Cependant, une solution, tenant compte du mécanisme de dépôt par précipitation chimique décrit ci-dessus, a permis de stopper cette chute du rendement.

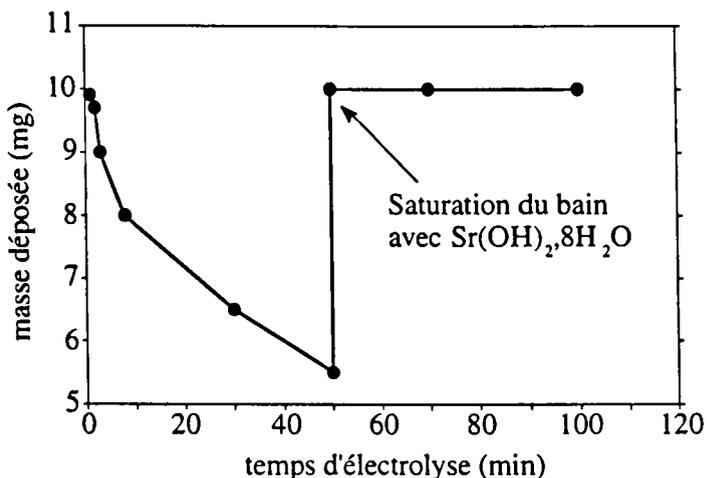
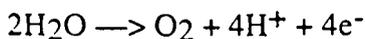


Figure III-9 : Evolution de la masse déposée (par pesée) en fonction du temps d'électrolyse. A $t=50$ min, le bain a été saturé avec $\text{Sr}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$

Pour établir les conditions de stabilité d'un bain d'électrolyse, les réactions à la cathode et à l'anode doivent être prises en compte. Les réactions cathodiques ont été détaillées ci-dessus et à l'anode, les réactions d'oxydation pouvant se produire sont :



Le pH d'un bain "neuf" n'ayant jamais servi est proche de 7. Avec le passage d'un courant de 180 mA pendant 60 s, le pH de la solution diminue jusqu'à 3. Pour une quantité Q de courant d'électrolyse, il se forme Q/nF mole d'hydroxyde de strontium ($n=2$) et, si la réaction d'oxydation

de l'eau est la seule à se produire à l'anode, $2Q/nF$ mole de protons. Si l'eau est la seule espèce oxydée, le pH du bain doit s'établir à $-\log(10^{-7} + 2Q/nFV) = 2.9$. Sans conclure que la réaction d'oxydation de l'eau est la seule à se produire, nous pouvons affirmer qu'elle est de loin la plus fréquente.

La production de protons provoque une acidification du milieu et il est raisonnable de penser que la chute de rendement observée est due à ce phénomène. En effet, comme le mécanisme de formation du dépôt cathodique de composition $\text{Sr}(\text{OH})_2, x\text{H}_2\text{O}$ passe par une réduction de l'eau et une précipitation de l'ion Sr^{2+} sous forme d'hydroxyde, il est nécessaire, pour favoriser la formation d'un tel corps, que le pH de la solution soit alcalin.

L'acidification du milieu étant à l'origine de la chute de rendement observée, on a envisagé de **tamponner le milieu à un pH alcalin**. En effet, un corps alcalin introduit en excès agit comme un régulateur de pH. Pour des valeurs de $\text{pH} < 7 + 1/2\text{pK}_a + 1/2 \log(\text{base})$, il se dissocie afin de ramener le pH à la valeur d'équilibre $\text{pH} = 7 + 1/2\text{pK}_a + 1/2\log(\text{base})$. Comme ce corps doit être compatible avec le dépôt désiré, nous avons opté pour l'hydroxyde de strontium $\text{Sr}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$.

Comme indiqué sur la figure III-9, cette solution est un succès. Avec l'ajout de $\text{Sr}(\text{OH})_2, 8\text{H}_2\text{O}$ dans le bain de strontium utilisé pendant 50 min, le pH passe de 0.8 à 12. de ce fait, le rendement initial est restauré et reste stable même après une longue électrolyse. **Il est utile d'ajouter qu'une agitation du bain d'électrolyse pendant le dépôt est nécessaire pour obtenir une régulation convenable du pH.**

Traitement thermique d'oxydation - réaction

L'hydroxyde de strontium est peu conducteur et tout dépôt électrolytique ultérieur conduirait à une couche poreuse et peu adhérente. Pour contourner ce problème, nous effectuons **une oxydation du matériau à haute température**. Ce traitement thermique améliore la conductivité de la surface et homogénéise partiellement la couche dans son épaisseur.

Comme l'indique le diagramme d'équilibre CuO-SrO (figure III-10), il existe trois composés définis dans ce système: (1) Sr_2CuO_3 qui fond environ à 1225°C en donnant SrO solide et du liquide, (2) SrCuO_2 qui fond environ à 1085°C en donnant Sr_2CuO_3 et du liquide et (3) $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ qui fond environ à 955°C en donnant SrCuO_2 et du liquide.

De façon classique, nous oxydons nos dépôts à 870°C pendant 5 minutes. Différents essais consistant à varier la température (850°C - 900°C) et le temps de maintien (1-15 min) n'ont pas montré d'évolutions significatives de la microstructure.

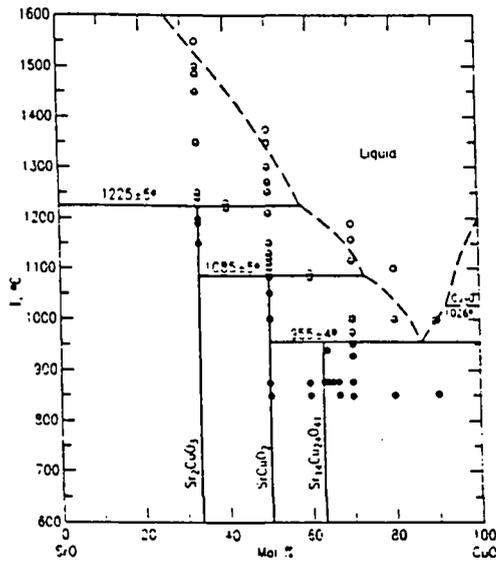


Figure III-10 : Diagramme d'équilibre CuO-SrO sous air [3]

La figure III-11 représente le spectre de diffraction des rayons X effectué sur le matériau à l'issue du traitement thermique. Conformément au diagramme d'équilibre, la majorité des pics correspond à la phase $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Le pic aux environs de $2\theta = 36^\circ$ témoigne de la présence de la phase CuO dans le matériau. Ce résultat n'est pas surprenant car nous sommes dans le domaine biphasé $Sr_{14}Cu_{24}O_{41} + CuO$ du diagramme d'équilibre CuO-SrO.

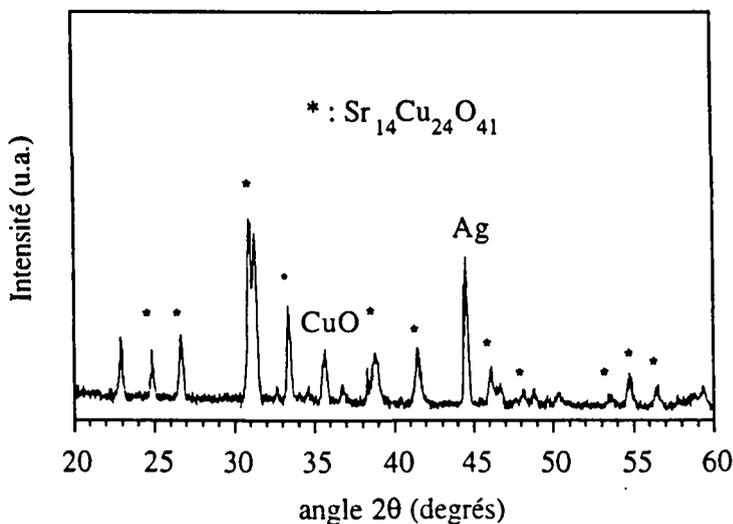


Figure III-11 : Spectre de diffraction des rayons X à l'issue du traitement thermique réalisé après l'électrolyse du strontium

La figure III-12 est une image réalisée avec la microsonde électronique qui montre la microstructure et la répartition des éléments à la surface du matériau oxydé. On note la présence de fortes irrégularités de surface. En effet, le matériau est hétérogène et des particules sphériques de CuO dont la taille est de l'ordre de $20 \mu m$ et des zones enrichies en strontium ($5 \mu m$) coexistent

avec les grains de $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Ces défauts ont pour origine la limite d'adhérence du dépôt de strontium. Même si on a délibérément opté pour un dépôt de strontium fractionné, avec une quantité stœchiométrique "1", la limite d'adhérence est dépassée, un phénomène d'écaillage se produit et l'homogénéité de la microstructure obtenue est mauvaise.

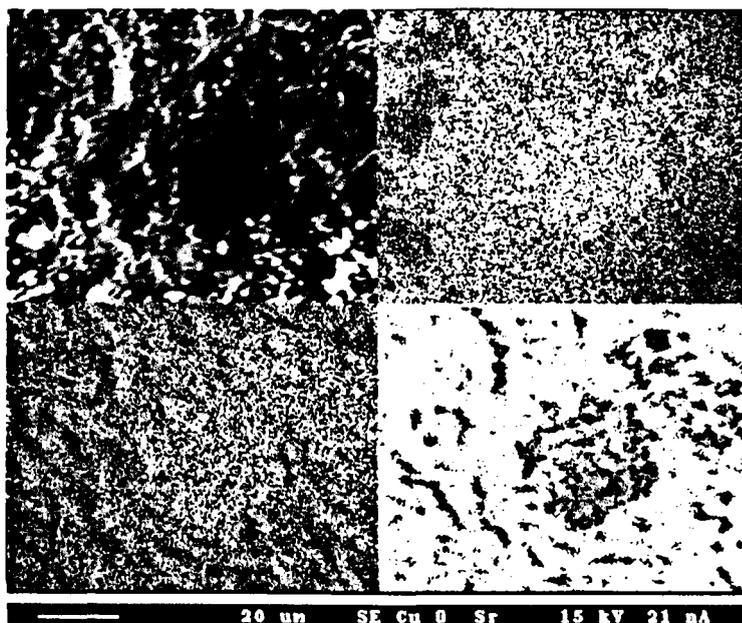


Figure III-12 : Cartographie X (microsonde électronique) d'un échantillon $\text{Cu}_2 / \text{Sr}_1$ recuit Répartition des éléments Cu, Sr, O à la surface du dépôt : l'échelle des nuances de gris des images associe une teinte à la concentration relative d'un élément, celle-ci est d'autant plus élevée que la teinte est claire

Une telle hétérogénéité de surface n'est pas acceptable dans notre procédé car elle est préjudiciable à la qualité des dépôts électrolytiques ultérieurs. Nous avons donc limité la quantité de strontium déposée à une valeur de "0.85" (temps d'électrolyse correspondant égal à 50s). La phase majoritaire est toujours $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ mais la microstructure, comme l'indique la cartographie de la figure III-13, est maintenant homogène avec une répartition fine des éléments dans le matériau. En conclusion, le dépôt de strontium doit être fractionné pour l'épaisseur totale visée et la quantité déposée limitée à une valeur inférieure à la limite d'adhérence.

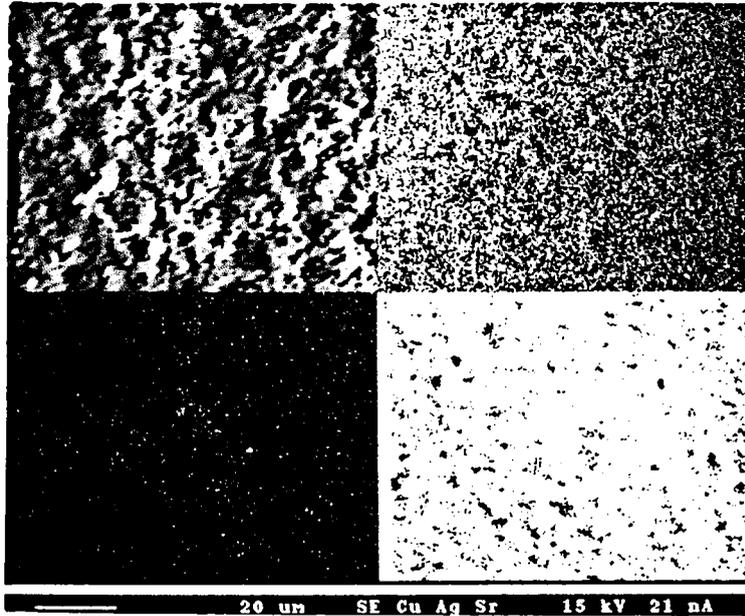


Figure III-13 : Cartographie X d'un échantillon $\text{Cu}_2 / \text{Sr}_{0.85}$ recuit

La diffraction des rayons X et l'analyse microstructurale de surface ne fournissent qu'une vue partielle de la microstructure du matériau. Ces analyses doivent être nécessairement complétées par une étude en section transverse (cf Annexe I).

La cartographie X de la section transverse d'un échantillon à l'issue du traitement thermique d'oxydation (figure III-14) met en évidence une bonne homogénéité du matériau dans toute son épaisseur. Ainsi, bien que les réactions s'effectuent à l'état solide, un traitement de quelques minutes est suffisant pour permettre la formation complète de la phase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et de CuO .

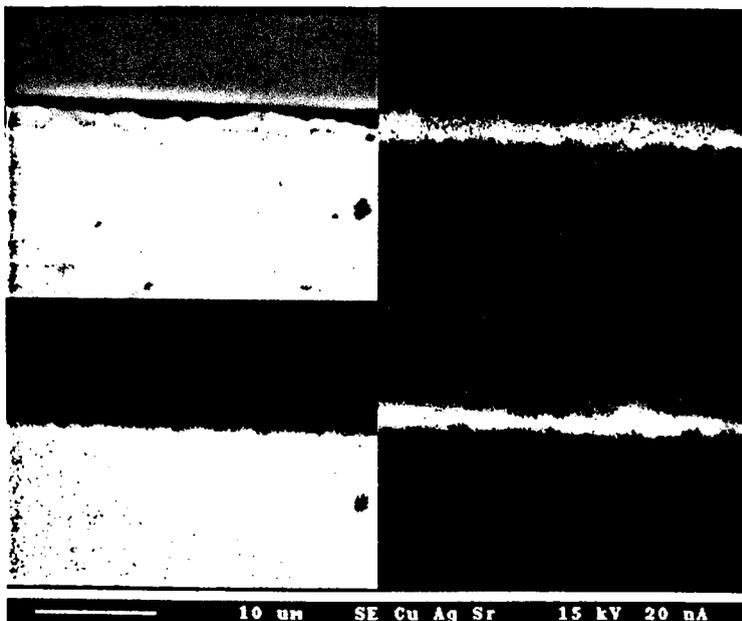


Figure III-14 : Cartographie X en section transverse d'un échantillon $\text{Cu}_2 / \text{Sr}_{0.85}$ recuit

Les problèmes de stabilité du bain électrochimique, de conductivité de la couche et d'homogénéité du matériau étant résolus, nous pouvons passer au dépôt suivant : le dépôt de bismuth.

III.2.c. Dépôt de la moitié du bismuth et traitement thermique

Comme l'indique la séquence de la figure III-6, après les dépôts du cuivre et du strontium et le traitement thermique d'oxydation, la moitié du bismuth est déposée.

Le dépôt électrolytique du bismuth en solution aqueuse est réalisable. Cependant, le bain utilisé (oxyde de bismuth dans une solution aqueuse d'acide perchlorique) attaque rapidement la couche d'oxyde sous-jacente. Nous avons donc mis au point un bain organique qui se montre beaucoup moins agressif. Les conditions de dépôt du bismuth sont résumées dans le tableau III-5.

Bain d'électrolyse	
nitrate de bismuth hydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3, 5\text{H}_2\text{O}$)	0.3 M
solvant	DMSO
Conditions de dépôt	
courant	180 mA
température	20-25°C
anodes	platine

Tableau III-5 : Bain d'électrolyse et conditions de dépôt pour le bismuth

Le bain de bismuth utilisé possède une bonne stabilité. Néanmoins, le rendement n'est pas optimum, il est d'environ 90%. Ainsi, d'un point de vue pratique, pour déposer la moitié du bismuth nécessaire à l'obtention de la composition finale 2/2/1/2, le temps d'électrolyse est 100s (en tenant compte de la correction de rendement). De même que pour le strontium, à l'issue de l'électrolyse, l'échantillon est séché entre deux feuilles de papier absorbant, puis chauffé pendant quelques minutes ($T \sim 100^\circ\text{C}$).

Le bismuth métallique déposé étant relativement stable à l'air, on peut en principe effectuer directement un autre dépôt électrolytique. Cependant, afin d'homogénéiser le matériau dans toute son épaisseur, nous effectuons un traitement thermique d'oxydation-réaction.

Traitement thermique d'oxydation-réaction

Le bismuth fond à 271.3°C sous air. Le produit de son oxydation est le sesquioxyde de bismuth Bi_2O_3 . Cet oxyde subit une transformation allotropique vers 728°C passant de la forme α

monoclinique à la forme δ cubique à faces centrées. L'oxyde δ - Bi_2O_3 est stable jusqu'à 824°C , température à laquelle il fond. Ce comportement à l'oxydation du bismuth métallique montre que le traitement thermique, suivant la température utilisée, peut s'effectuer en présence d'une phase liquide.

La figure III-15 représente une coupe du diagramme d'équilibre Bi_2O_3 - SrO - CuO entre 875°C et 925°C [4].

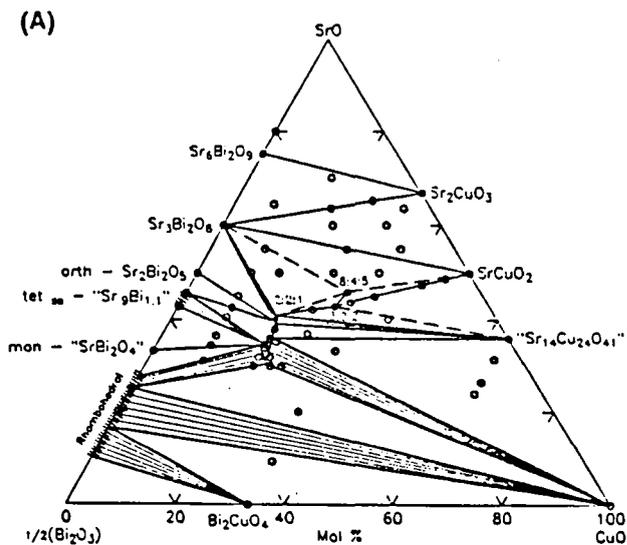


Figure III-15 : Diagramme d'équilibre $1/2\text{Bi}_2\text{O}_3$ - SrO - CuO entre 875 et 925°C

Les différents composés ternaires mis en évidence sont :

- un composé stœchiométrique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (2201). Il s'agit d'un composé de structure monoclinique, non supraconducteur,
- la solution solide 2201 (solution solide de Raveau). Cette phase, supraconductrice entre 10 et 20 K, est le membre $n=1$ de la famille des composés au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$,
- les composés $\text{Bi}_4\text{Sr}_8\text{Cu}_5\text{O}_{19+x}$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_8$.

Au sujet des équilibres entre les phases, on peut noter que CuO est en équilibre avec la phase de Raveau sur toute l'étendue de son domaine de composition. La phase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, quant à elle, est en équilibre avec la phase de Raveau, le composé stœchiométrique 2201 et la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_8$.

Nous avons étudié le comportement lors du chauffage du matériau à l'issue de l'électrolyse par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie (figure III-16). Lorsqu'on oxyde le dépôt à une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ dans l'air, le premier évènement qui survient est la fusion du

bismuth métallique (pic endothermique en ATD à 267°C) et ce, sans qu'il y ait eu le moindre gain de masse, le bismuth fond donc avant de s'oxyder. Entre 300 et 400°C, l'oxydation du bismuth, caractérisée par une augmentation de la masse, s'effectue rapidement (pic exothermique en ATD à 340°C) et se poursuit lentement jusqu'à 600°C. Deux pics endothermiques sont enregistrés à 840°C et 860°C. Par comparaison avec l'analyse thermique différentielle du bismuth seul, le premier de ces pics pourrait être attribué à la fusion du composé δ -Bi₂O₃ mais nous sommes ici dans un système ternaire Bi₂O₃-SrO-CuO. Un spectre de diffraction des rayons X réalisé après un traitement thermique à 700°C pendant 30 minutes indique la présence de l'oxyde binaire Bi₂CuO₄. Ainsi, en accord avec le diagramme d'équilibre du système Bi₂O₃-CuO, un liquide apparaissant dans le mélange Bi₂CuO₄ + CuO doit être à l'origine de ce pic endothermique de fusion à 840°C. Le second pic, comme nous le verrons par la suite, est dû la fusion de la solution solide 2201.

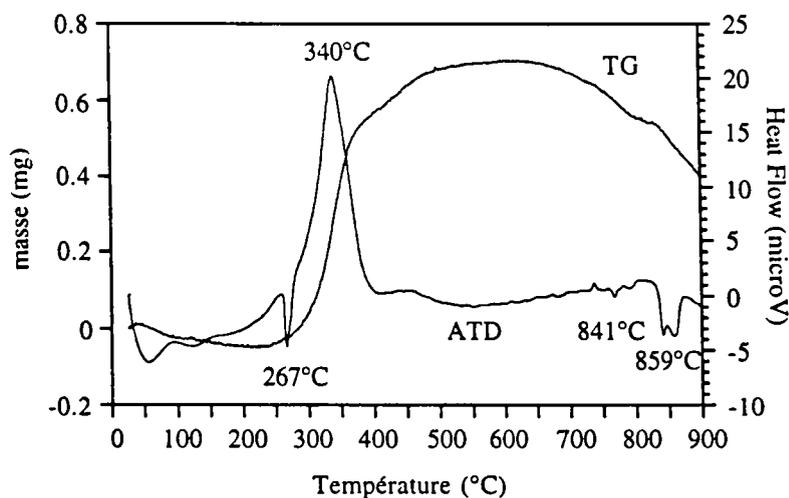


Figure III-16 : Courbes ATD et ATG du matériau "Ag / Sr₁₄Cu₁₄O₄₁ + CuO / Bi" (atmosphère : air, vitesse de chauffe : 10°C/min, creuset : platine)

En terme de réactivité, cette analyse thermique différentielle met en évidence deux régimes. Pour des températures inférieures à 820°C, la réactivité est faible car la diffusion des espèces a lieu à l'état solide. Pour des températures supérieures, les cinétiques réactionnelles, régies par la diffusion à l'état liquide, sont fortement accélérées. Aussi, **le traitement thermique d'homogénéisation consiste à porter le matériau à haute température (T > 820°C)**. De plus, étant en présence d'un liquide, le temps de maintien à haute température doit être court afin d'éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage. **Le temps de traitement utilisé est limité à 3 minutes.**

Par diffraction des rayons X, nous avons suivi l'apparition des différentes phases en fonction de la température de traitement. Après une durée de traitement de 3 minutes pour des températures allant de 800°C à 870°C, l'échantillon est refroidi rapidement à la température

ambiante. Il faut remarquer que cette trempe à l'air ne permet pas de figer la microstructure à haute température et que des phénomènes de cristallisation peuvent se produire lors du refroidissement.

La figure III-17 regroupe les résultats obtenus pour quatre températures : 810°C, 840°C, 850°C et 860°C. Dans des systèmes complexes comme les nôtres (nombres de constituants, solutions solides...), l'utilisation de la diffraction des rayons X se révèle délicate. En effet, il existe de fortes similitudes entre les spectres des différentes phases concernées et l'indexation est difficile. En conséquence, cette technique expérimentale doit être nécessairement complétée par des analyses microstructurales.

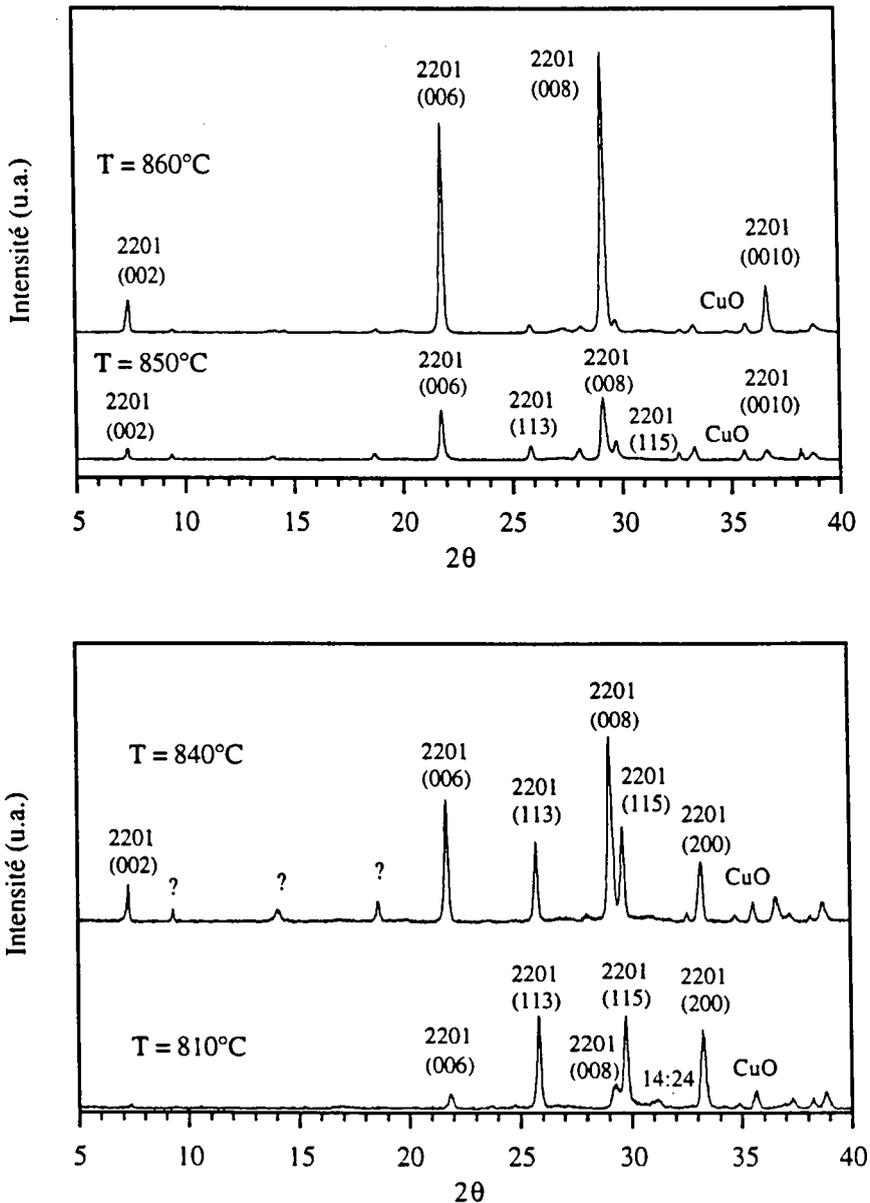


Figure III-17 : Diagrammes de diffraction des rayons X après traitement thermique de 3 minutes à 810°C, 840°C, 850°C et 860°C

A 810°C, le matériau est principalement constitué de la solution solide de Raveau 2201. On peut également noter la présence de l'oxyde de cuivre CuO et de la phase $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Pour une

température supérieure de 840°C, l'indexation du spectre de diffraction des rayons X est identique mais on note une évolution de l'orientation cristalline des grains avec l'apparition d'une **texture des plans (a,b)**. La cartographie X de la surface de l'échantillon recuit 3 min à 840°C est donnée en figure III-18. L'image aux électrons secondaires révèle une rugosité importante de la surface et une structure à "petits" grains. De plus, des particules d'oxyde de cuivre coexistent avec la phase 2201. Aussi, à 840°C, la quantité de liquide est insuffisante pour obtenir une dissolution complète des particules de CuO. Faible texture et hétérogénéité de la microstructure caractérisent le matériau à cette température de 840°C.

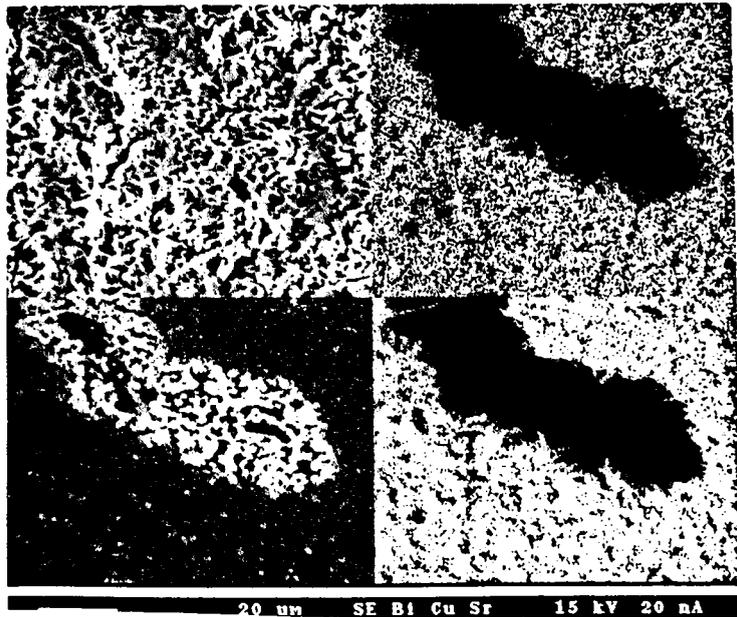


Figure III-18 : Cartographie X d'un échantillon $\text{Cu}_2/\text{Sr}_{0.85}/\text{Bi}_1$ recuit 3 min à 840°C

A 860°C et à 850°C, comme à 840°C, les pics (001) de la phase 2201 sont fortement exaltés et indiquent la forte texture des grains de la solution solide de Raveau à cette température. Sur la cartographie de la figure III-19, l'image aux électrons secondaires, en parfait accord avec la diffraction des rayons X, met en évidence la croissance importante de la phase 2201 avec des grains qui atteignent de grandes dimensions dans le plan de la texture. Ces caractéristiques sont liées à l'apparition d'un **liquide abondant à partir duquel s'opère la germination et la croissance importante de la phase 2201**. Le but recherché est atteint, à savoir **l'homogénéité de la microstructure avec la dispersion fine des particules de CuO au sein de la matrice**.

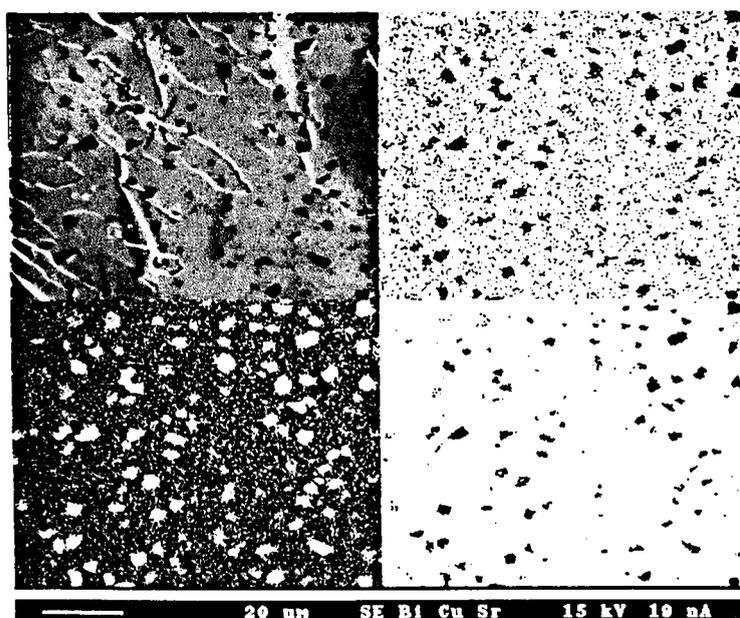


Figure III-19 : Cartographie X d'un échantillon $\text{Cu}_2/\text{Sr}_{0.85}/\text{Bi}_1$ recuit 3 min à 860°C

Comme nous l'avons précisé dans le chapitre I, les supraconducteurs de la famille des composés au bismuth sont tous des solutions solides. Après refroidissement rapide de l'échantillon recuit à 860°C pendant 3 minutes, la composition de la phase 2201 déterminée à la microsonde électronique est **Bi 2.15 Sr 1.61 Cu1 O 5.5**.

D'après l'analyse thermique différentielle de la figure III-20, on peut considérer que la température de décomposition de la solution solide de Raveau se situe entre 855 et 865°C . Cette réaction libère du liquide et peut s'écrire $2201 \rightarrow \text{L} + \text{S}$. Si la fusion est congruente, L est un liquide de composition 2201 et S est absent alors que si la fusion est incongruente L est un liquide riche en bismuth et S est présent (CuO , $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$). Cependant, lorsqu'un échantillon de composition $\text{Bi}(1)/\text{Sr}(1)/\text{Cu}(2)$ est refroidi même rapidement ($> 1000^\circ\text{C}/\text{min}$) depuis une température supérieure à 850°C , les phases en présence à la température ambiante sont CuO et la phase 2201. Cet état est dû à la cinétique de croissance rapide de la phase 2201 qui cristallise lors du refroidissement.

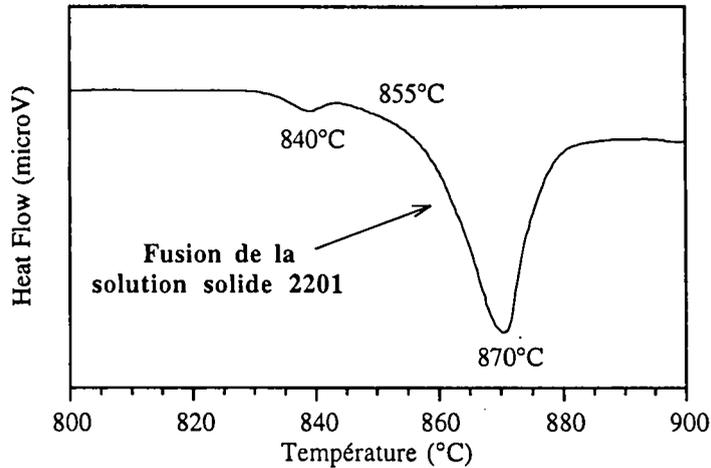


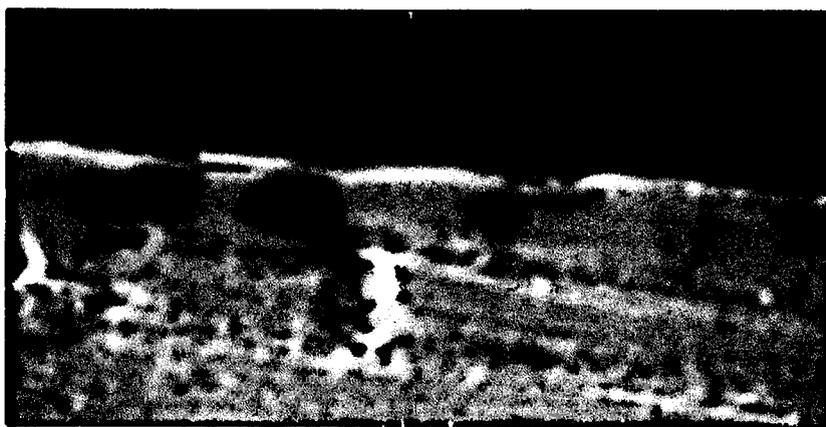
Figure III-20 : ATD de la séquence $\text{Cu}_2/\text{Sr}_{0.85}/\text{Bi}$ après un recuit à 800°C pendant 30 minutes. Le pic endothermique présent à 840°C reste à l'heure actuelle non expliqué. Une possibilité serait une fusion d'un composé du système binaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO}$

La cartographie X de la figure III-21 permet de comprendre l'influence cruciale de la température dans des systèmes impliquant la présence d'une phase liquide. Dans un échantillon recuit à 870°C pendant 3 minutes, la phase 2201 texturée est toujours majoritairement présente mais le nombre et la taille des particules de CuO ont évolué significativement. En effet, un phénomène de croissance et coalescence en phase liquide s'est produit générant une microstructure hétérogène, contraire à nos objectifs. **Il est indispensable de travailler dans un domaine restreint de température ($10\text{-}20^\circ\text{C}$) pour lequel la quantité de liquide est suffisante pour densifier et texturer le matériau sans provoquer la croissance exagérée des particules de CuO .**



Figure III-21: Cartographie X d'un échantillon $\text{Cu}_2/\text{Sr}_{0.85}/\text{Bi}$ recuit 3 min à 870°C

La section transverse du matériau recuit 3 minutes à 860°C est donnée sur la figure III-22. Comme la surface, la section est composée d'une matrice 2201 coëxistant avec des particules sphériques d'oxyde de cuivre. De plus, l'analyse quantitative effectuée à la microsonde électronique met en évidence que la composition de la solution solide 2201 est constante sur toute l'épaisseur de la couche. Ce résultat confirme qu'un traitement de courte durée (3 min) est suffisant pour aboutir à une bonne homogénéité.



10 µm

Figure III-22 : Micrographie (MEB) de la section transverse d'un échantillon $\text{Cu}_2/\text{Sr}_{0.85}/\text{Bi}_1$ recuit 3 minutes à 860°C

III.2.d. Dépôt de la 2eme moitié du strontium et traitement thermique

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'existence d'une limite d'adhérence du dépôt du strontium nous contraint à le fractionner. Ainsi, après le traitement thermique d'homogénéisation du bismuth, l'électrolyse du strontium est de nouveau réalisée. Les conditions expérimentales (cf. Tableau III-4) sont identiques et le temps d'électrolyse est limité (toujours pour des problèmes d'adhérence) à 50 secondes. La quantité de strontium dans le matériau sera donc égale à 1.7 au lieu d'une valeur stœchiométrique égale à 2. Les conséquences bénéfiques de l'utilisation d'une composition globale déficitaire en strontium ($\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ au lieu de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$) seront évoquées dans le chapitre IV de ce manuscrit.

A l'image du premier dépôt de strontium, la surface du matériau, à l'issue de l'électrolyse, est constituée d'hydroxyde de strontium hydraté. Ce composé est peu conducteur et il est nécessaire d'effectuer un nouveau traitement thermique afin de pouvoir poursuivre le procédé de dépôts électrolytiques séquentiels.

Traitement thermique d'oxydation-réaction

Comme pour le traitement thermique effectué à l'issue du dépôt électrolytique du bismuth, nous devons considérer le diagramme ternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CuO}$. Par analogie, on retrouve les différents mécanismes réactionnels détaillés précédemment (fusion de la solution solide de Raveau, croissance en phase liquide). **Ainsi, le traitement thermique consiste à chauffer le matériau à 860°C pendant un temps limité à 3 minutes.**

Comme l'indique le diagramme de diffraction des rayons X de la figure III-23, après refroidissement rapide de l'échantillon jusqu'à la température ambiante, **les phases majoritaires sont la solution solide 2201 et le cuprate $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$** . Du fait de la composition riche en strontium, cette dernière phase remplace les particules de CuO coexistant avec la 2201 lors du traitement d'oxydation précédent. Ce traitement implique la décomposition de la solution solide de Raveau qui libère du liquide dont la présence explique la forte texture des grains de 2201 formés.

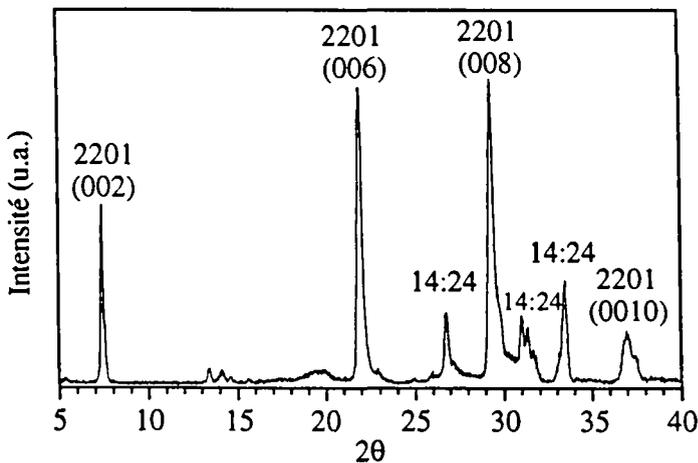


Figure III-23: Spectre de diffraction des rayons X à l'issue du 2^e dépôt de strontium et après un recuit à 860°C pendant 3 min

La microstructure de la surface, illustrée par la cartographie de la figure III-24, est constituée d'une matrice de 2201 dans laquelle on trouve les cuprates $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sous forme de bâtonnets finement dispersés. Le matériau possède une bonne homogénéité sans phénomène de ségrégation. L'analyse quantitative à la microsonde électronique des grains de 2201 indiquent qu'ils ont une composition égale à **Bi 1.85 Sr 1.75 Cu 1 O 5.5**.

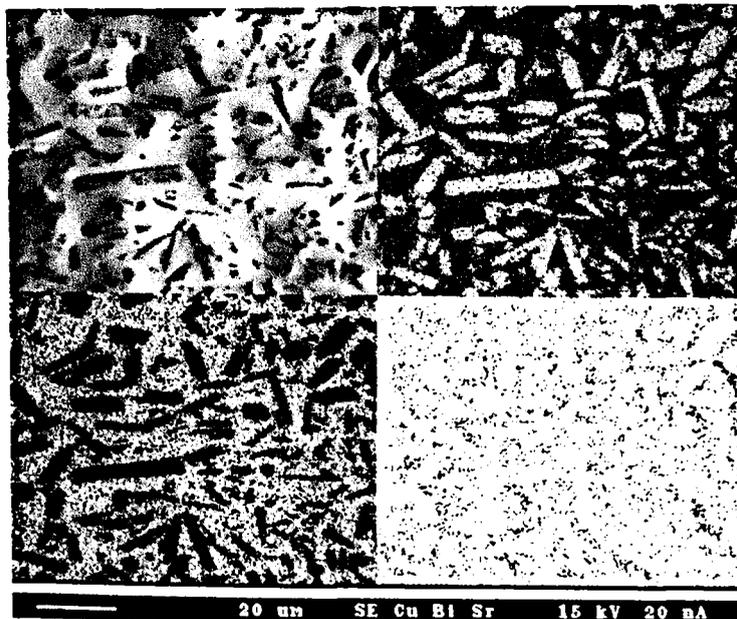


Figure III-24 : Cartographie X de la surface de l'échantillon recuit à 860°C pendant 3 min

La cartographie X de la section transverse (figure III-25) de l'échantillon montre une microstructure analogue à celle de la surface avec une matrice de phase 2201 et des précipités du type $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. De plus, le profil de concentration des éléments dans la section du matériau nous permet de vérifier qu'un traitement court de 3 minutes est suffisant pour obtenir une bonne homogénéité en volume.

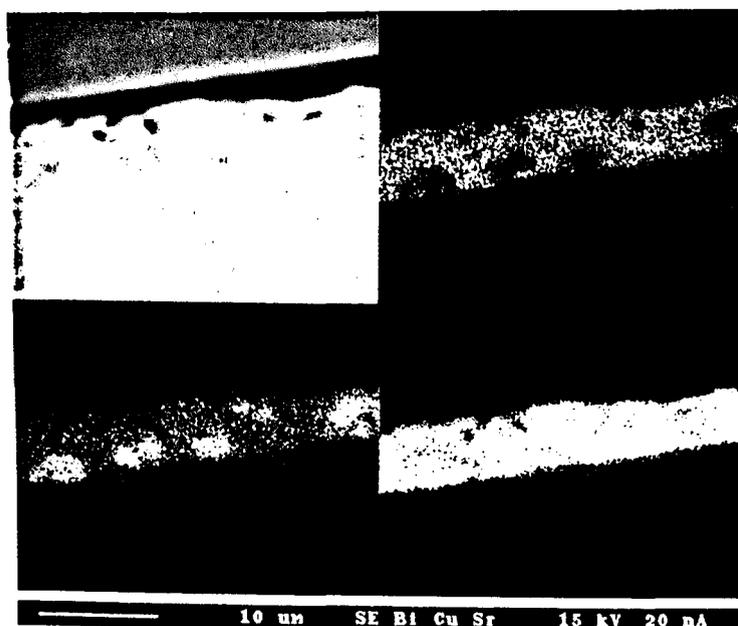


Figure III-25 : Cartographie X de la section transverse d'un échantillon $Cu_{2.85}Bi/Sr_{0.85}$ recuit 3 minutes à 860°C

III.2.e. Dépôt de la 2eme moitié du bismuth et du calcium

La séquence de dépôts électrolytiques se termine par les dépôts successifs de la deuxième moitié du bismuth et du calcium.

Pour le dépôt de bismuth, les conditions expérimentales d'électrolyse et de séchage sont analogues à celles décrites au paragraphe III.2.c. Pour pallier le rendement de 90% du bain de bismuth déjà évoqué, le **temps d'électrolyse est 100s** (au lieu de 90s). A l'issue de l'électrolyse, nous rappelons que la surface du matériau est du bismuth métallique. Ce composé est conducteur de l'électricité et rien n'interdit l'ultime dépôt de calcium.

Comme pour le strontium, le caractère fortement électropositif du calcium nécessite l'utilisation d'un solvant organique. Nous avons utilisé un bain de DMSO pur. Les conditions de dépôts sont résumées dans le tableau III.6. Le potentiel de la cathode augmente assez rapidement au cours de l'électrolyse du calcium et, afin de limiter ce phénomène, on emploie un bain fortement concentré. De plus, il convient d'ajouter 1 % en volume d'eau.

Bain d'électrolyse	
chlorure de calcium anhydre (CaCl ₂)	1 M
solvant	DMSO + eau (1 % vol.)
Conditions de dépôt	
courant	180 mA
température	20-25°C
anodes	platine

Tableau III-6: Bain d'électrolyse et conditions de dépôt pour le calcium

D'un point de vue pratique, le **temps du dépôt de calcium est de 60s**. A l'issue de l'électrolyse, l'échantillon est séché entre deux feuilles de papier absorbant et chauffé pendant quelques minutes ($T \sim 100^{\circ}\text{C}$). Pour être complet, il convient d'ajouter que le rendement pour l'électrolyse est de 100%.

Le spectre de diffraction du dépôt de calcium témoigne de la présence de l'**hydroxyde de calcium, Ca(OH)₂**. Par analogie avec le dépôt de strontium, la formation de l'hydroxyde aux dépens du calcium métallique est due à une réaction in-situ dans la cellule d'électrolyse. En effet, les ions hydroxyles produits à la cathode réagissent, lors de l'électrolyse, avec les ions Ca^{2+} présents dans la solution selon la réaction chimique de précipitation suivante :

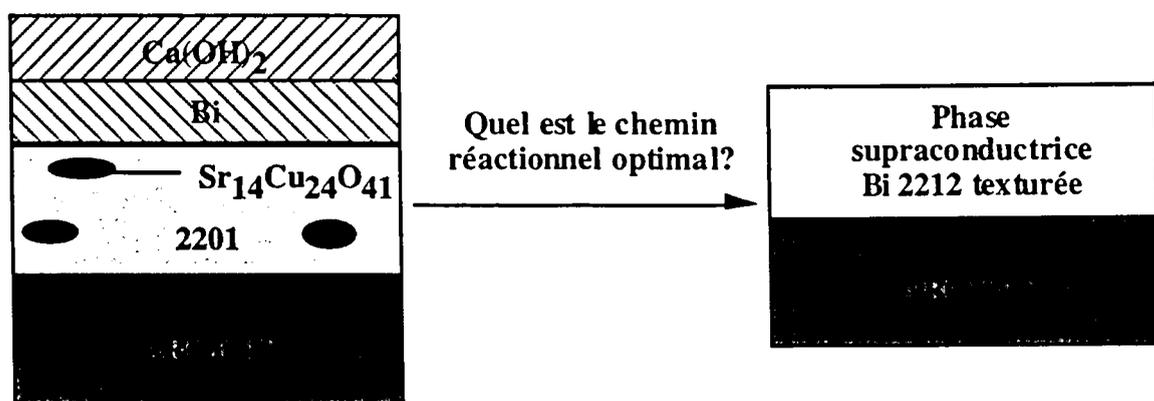


A l'inverse de l'électrolyse du strontium pour laquelle une stabilisation du bain s'est avérée indispensable, pour le calcium, on ne constate pas d'évolution significative du rendement en fonction de la quantité d'électricité échangée. L'introduction d'un composé tampon n'est donc pas utile.

III.3. Comment former la phase supraconductrice 2212?

La prise en compte des contraintes électrochimiques (potentiels rédox, conductivité de la couche) et des contraintes microstructurales (adhérence, homogénéité) permet d'aboutir, par un procédé de dépôts électrochimiques séquentiels, à un matériau polyphasé dont la composition chimique globale est $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$. Il faut remarquer que les résultats présentés concernent la synthèse d'une couche d'épaisseur finale égale à 3-4 μm environ (sur les deux faces de l'argent). Cependant, dans notre procédé, rien ne limite l'épaisseur finale. Pour obtenir des couches plus épaisses, il suffit de réitérer la séquence établie.

Après les dépôts électrolytiques, l'ultime étape du procédé consiste à former la phase supraconductrice Bi 2212 avec des propriétés électriques optimales. Nous rappelons que, dans les procédés classiques d'élaboration de rubans supraconducteurs au bismuth (poudre dans le tube par exemple), avant la synthèse finale par fusion partielle, le matériau est une poudre 2212 non texturée. Dans notre cas, vue la nature polyphasée du précurseur à l'issue de l'électrolyse, la situation s'avère radicalement différente. Aussi, afin d'atteindre de bonnes performances supraconductrices, l'objectif principal est la recherche d'un chemin réactionnel optimal de formation de la phase supraconductrice Bi 2212 texturée :



Le chapitre IV de ce manuscrit est consacré à la formation de la phase supraconductrice 2212 à partir du système obtenu à l'issue de la séquence des dépôts électrolytiques. On montrera comment une étude précise de l'influence des différents paramètres du traitement thermique a permis une optimisation de la microstructure de nos films supraconducteurs et l'obtention d'excellentes performances supraconductrices. Le mécanisme de formation de la phase 2212 sera également discuté.

Références du chapitre III

- [1] P. Gendre, Thèse Université Paris VI (1994)
- [2] J. E. Desnoyers et C. Jolicœur, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* 5, 1-109 (1983)
- [3] R.S. Roth, C.J. Rawn, J.D. Whitley, C.K. Chiang et W.K. Wong-Ng, *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 395 (1989)
- [4] R.S. Roth, C.J. Rawn et L.A. Bendersky, *J. Mater. Res.* 5, 46 (1990)

CHAPITRE IV

FORMATION ET PROPRIETES SUPRACONDUCTRICES DE LA PHASE Bi 2212 PREPAREE PAR DEPOT ELECTROLYTIQUE

IV.1. Procédé original de fusion partielle

Plusieurs méthodes sont envisageables pour synthétiser la phase 2212 à partir du système obtenu à l'issue de la séquence des dépôts électrolytiques.

La méthode la plus évidente consiste à se placer directement dans le domaine de températures pour lequel la phase 2212 est stable. La figure IV-1 est une micrographie d'un échantillon préparé selon cette stratégie, par recuit à 840°C pendant 10 h. La microstructure de la phase 2212 formée est caractérisée par une mauvaise connexion des grains, qui explique la faible densité de courant mesurée sur les échantillons ainsi préparés.

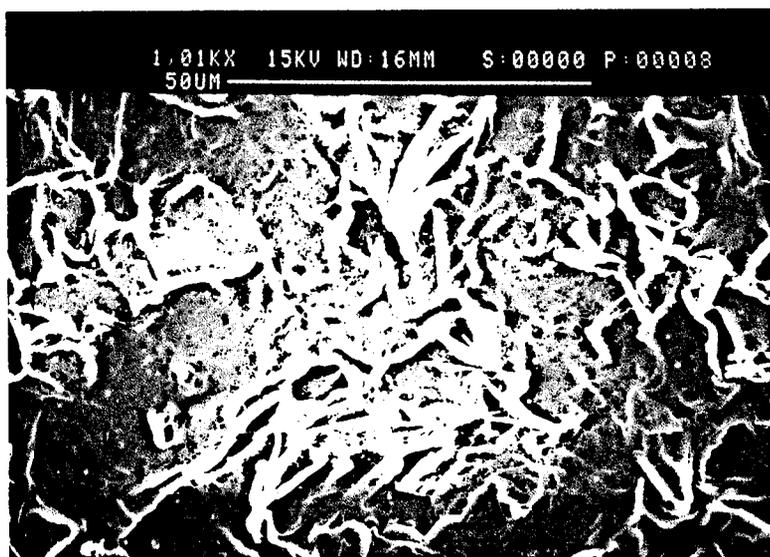


Figure IV-1 : Micrographie (MEB) d'un échantillon recuit 840°C pendant 10 h (60°C/h 20°C → 840°C)

La méthode la plus couramment employée dans la littérature, connue sous le vocable "partial melt growth process" consiste, comme nous l'avons détaillé au chapitre II, à porter l'échantillon au-dessus de la température de fusion péritectique de la 2212 puis à le refroidir lentement afin de solidifier et de texturer la phase 2212.

Avec l'apparition d'un liquide, les phénomènes de mouillage entre le couple solide (surface)/liquide doivent être pris en compte. Certains liquides, tels l'eau sur du verre propre, mouillent totalement la surface sur laquelle ils sont déposés, en formant un film stable, quelle que soit son épaisseur. Le mouillage est dit parfait. Pour des couples liquide/solide (surface) où l'énergie des liaisons liquide/liquide diffère fortement des énergies des liaisons liquide/solide (surface) (par exemple métal/céramique), la situation est plus complexe et le mouillage est dit partiel. Dans ce cas, il existe une épaisseur seuil au-dessous de laquelle le film est instable. Ainsi, pour tout film d'épaisseur inférieure à l'épaisseur critique, un **démouillage** apparaît. Lors de la synthèse de nos films supraconducteurs dont l'épaisseur finale est de l'ordre de quelques micromètres, ce phénomène physique intervient et se traduit par la formation de trous dans la couche de 2212 avec une mise à nu du substrat d'argent (figure IV-2). Les performances supraconductrices sont quasiment nulles.

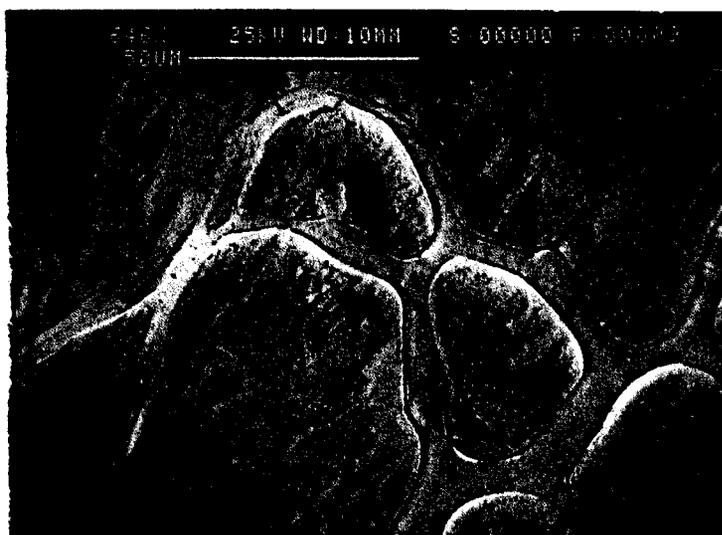


Figure IV-2 : Micrographie (MEB) d'un échantillon préparé par le traitement de fusion partielle avec solidification lente depuis l'état fondu

A cause du **démouillage**, cette méthode "classique" de fusion partielle, parfaitement adaptée à la synthèse d'échantillons denses et texturés d'épaisseurs $> 10 \mu\text{m}$, ne peut s'appliquer à nos rubans de $3.5 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Nous avons donc développé un procédé différent qui est présenté sur la figure IV-3. A l'issue des différents dépôts électrolytiques, le **matériau est porté à une température (T_{max}) supérieure à la température de fusion de la phase 2212**. Cette première partie du traitement est, au regard de sa courte durée, nommée **traitement flash**. Puis, l'étape de solidification du procédé classique de fusion partielle est remplacée par une **trempe à l'air**. Un recuit isotherme à une température inférieure à T_{solidus} et une **trempe jusqu'à l'ambiante** viennent conclure la synthèse.

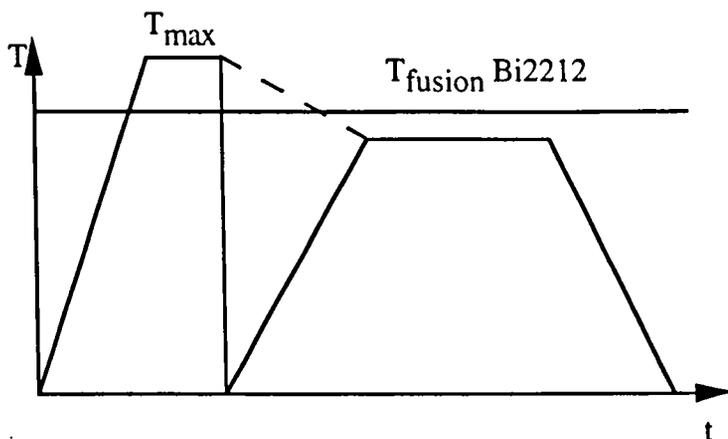


Figure IV-3 : Traitements thermiques schématiques : procédé électrolytique (trait plein) et procédé usuel (trait pointillé)

Dans la synthèse des supraconducteurs, le traitement thermique est crucial pour l'obtention de fortes valeurs de densité de courant critique. En effet, les différents paramètres (vitesse de chauffe, température de recuit, temps de maintien et vitesse de refroidissement) influencent fortement la microstructure finale et les performances supraconductrices. **La majeure partie de ce travail a donc porté sur l'établissement d'une corrélation entre les paramètres du procédé d'élaboration et la microstructure.**

Afin de faciliter la détermination des conditions optimales de préparation, nous avons mis au point un dispositif mécanique de translation (figure IV-4) qui permet le contrôle des vitesses d'introduction et de sortie des échantillons dans le four, c'est-à-dire les vitesses de chauffe et de refroidissement compte tenu du gradient du four. Ce système possède deux avantages : (1) **une parfaite reproductibilité des conditions de synthèse** et (2) **une simulation réaliste de la production en continu de grandes longueurs de conducteurs.**

De plus, nous avons opté pour un système d'accrochage qui évite tout contact de l'échantillon avec un autre matériau. En effet, avec l'utilisation de nacelles en alumine dans lesquelles serait posé l'échantillon, une diffusion et une réaction des différents liquides en présence se produirait et entraînerait une dégradation inévitable d'une des faces du ruban supraconducteur.

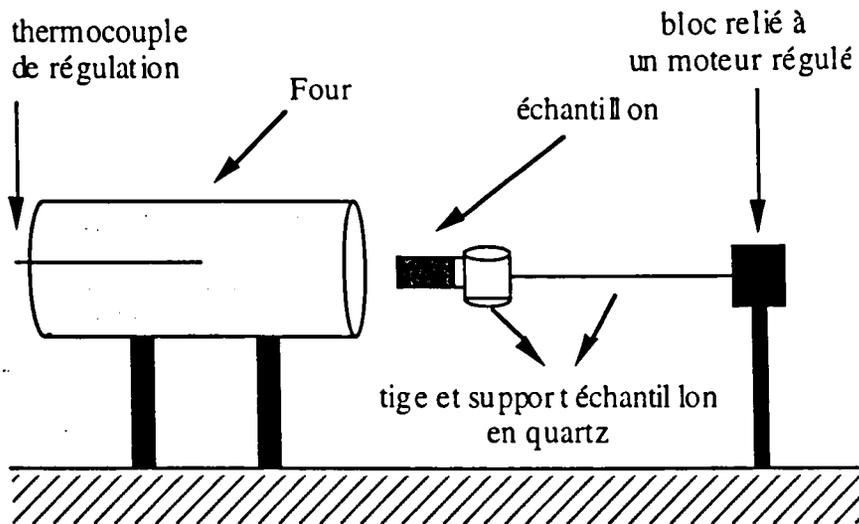


Figure IV-4 : Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour les traitements thermiques. Thermocouple Pt/Rh. Four Adamel avec éléments chauffants en Ni/Cr ($T_{max} = 1250^{\circ}\text{C}$) programmé par un Eurotherm 818. Gamme de vitesses de translation : 10 cm/min - 600 cm/min

Nous allons maintenant présenter les principaux résultats de l'étude de l'optimisation du traitement thermique de formation de la phase supraconductrice 2212. Un soin particulier a été apporté à l'examen des phases en présence et de leur microstructure lors du traitement court au dessus de la température de fusion péritectique de la phase 2212 ainsi qu'à l'issue du recuit isotherme.

IV.2. Traitement d'homogénéisation

Afin de faciliter la détermination de la température idéale T_{max} , nous avons effectué une analyse ATD/ATG du matériau à l'issue des dépôts électrolytiques (figure IV-5). Avant 700°C , partie non représentée ici, l'analyse de la courbe se révèle délicate en raison de la superposition de diverses réactions : évaporation du solvant résiduel, déshydratation de l'hydroxyde de calcium, carbonatation et formation de l'oxyde de calcium CaO, fusion et oxydation du bismuth. Pour des températures supérieures à 700°C , nous observons trois événements endothermiques à 760°C , 780°C et 835°C .

Pour clarifier la nature des phases impliquées dans ces événements thermiques, nous avons observé des échantillons trempés avec une vitesse de refroidissement d'environ $5000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ depuis 700°C et 800°C lors de la montée en température à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Comme l'indique la cartographie X de la figure IV-6, la microstructure du matériau trempé depuis 700°C est hétérogène. Elle résulte en fait de tous les traitements thermiques intermédiaires et de la montée à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C de l'analyse thermique. Dans l'épaisseur de la couche de céramique, des plaquettes de 2201 formées lors des traitements intermédiaires sont présentes

mais, en surface, on n'observe pas cette phase lors de la montée à 700°C. En fait, on distingue des zones enrichies en bismuth et en calcium dont la composition est difficile à déterminer. Cependant, la formation de composés dans le système Bi-Ca-O ne doit pas être étrangère aux événements endothermiques se produisant aux alentours de 750°C.

Après la trempe depuis 800°C, la surface du matériau est beaucoup plus homogène et l'analyse en diffraction des rayons X ne met en évidence que la solution solide de Raveau Bi2201, déjà évoquée au chapitre III. En conséquence, le troisième pic endothermique est attribué à la fusion de la phase 2201. Celle-ci débute à 820°C et se termine à 860°C.

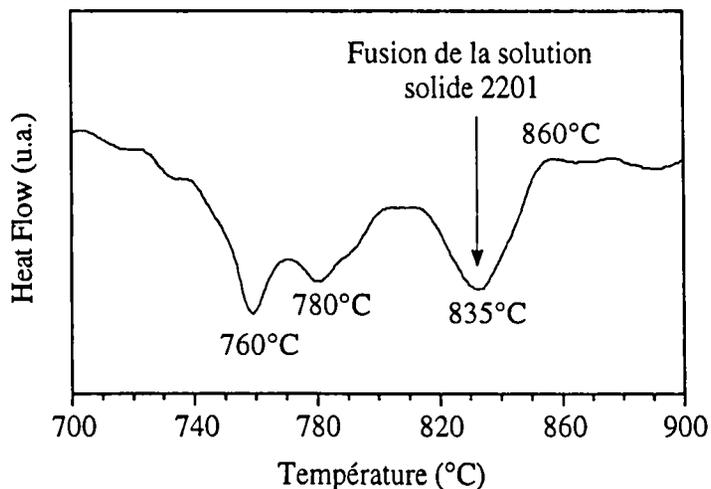


Figure IV-5: ATD du matériau à l'issue de la séquence des dépôts électrolytiques (rampe : 10°C/min sous air, creuset en platine)

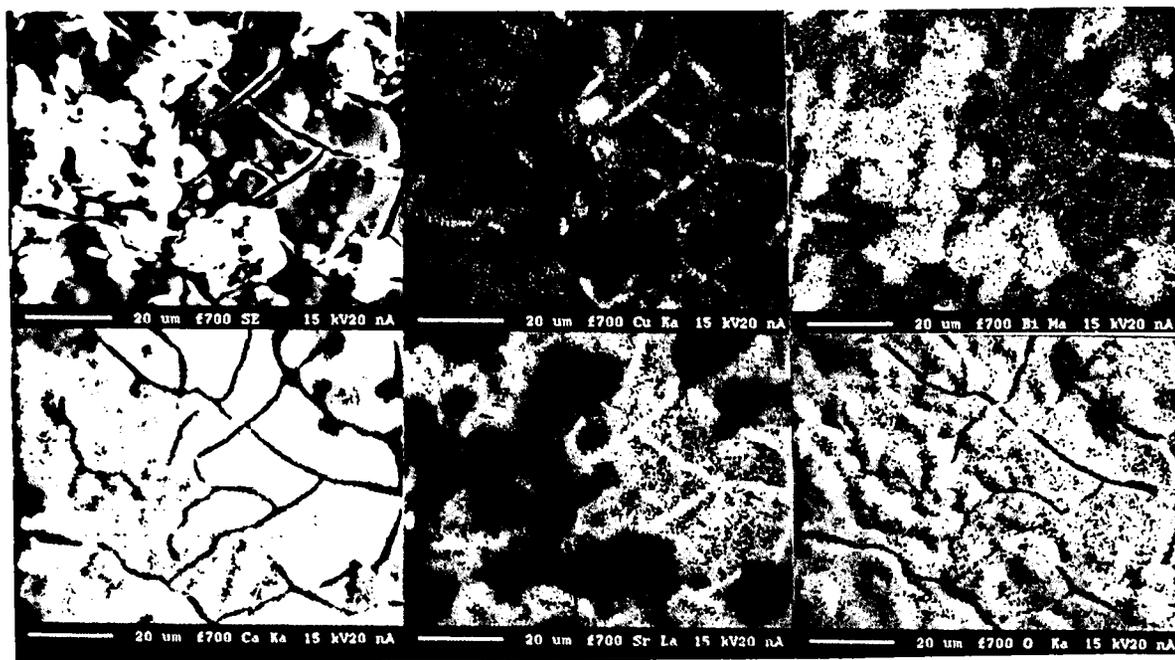


Figure IV-6 : Cartographie X (microsonde électronique) du matériau après une chauffe à 10°C/min jusqu'à 700°C

L'objectif principal du traitement flash est d'atteindre une homogénéisation des précurseurs déposés électrolytiquement. Pour des températures supérieures à 860°C, la fusion péritectique du matériau est complète et la présence de liquide implique une forte réactivité du système. En ce qui concerne le temps de maintien à haute température, il doit être nécessairement bref afin d'éviter les phénomènes de coalescence et d'interaction avec le substrat (diffusion dans l'argent, démouillage).

A partir de ce postulat et d'après les observations microstructurales présentées dans la suite du manuscrit, les conditions optimales établies sont les suivantes : chauffe rapide de l'échantillon à 860°C (introduction dans le four à 820°C puis montée à environ 50°C/min jusqu'à 860°C), maintien pendant 1 minute puis refroidissement rapide par extraction du four chaud (environ 5000°C/min).

La figure IV-7 montre le spectre de rayons X du matériau maintenu pendant 1 minute à 860°C puis trempé. Ce diagramme met en évidence la présence quasi-exclusive de la phase 2201 fortement texturée. Les pics minoritaires peuvent être attribués à des grains de cuprates du type $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Cependant, comme nous l'avons déjà signalé, la forte exaltation des pics (001) de la solution solide de Raveau occulte la détection des pics des autres phases. Par suite, une étude microstructurale précise doit nécessairement compléter cette analyse.

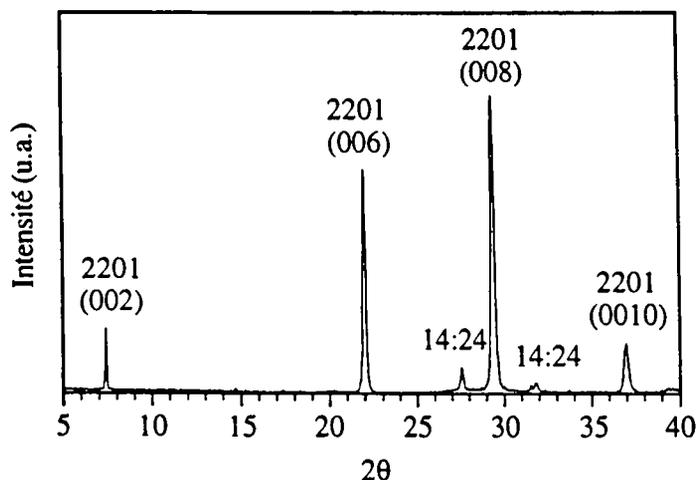


Figure IV-7: Spectre de diffraction des rayons X à l'issue du traitement flash

La figure IV-8 montre la microstructure de l'échantillon après le traitement flash à 860°C. La matrice est la solution solide de Raveau 2201. En accord avec l'analyse de diffraction des rayons X, les grains présentent une texture prononcée des plans (a,b). De plus, la densification du matériau est excellente. Ces deux observations s'expliquent par un passage par l'état liquide. A l'intérieur de cette matrice 2201, on remarque des bâtonnets dont la taille est en moyenne de 10 µm. Ils correspondent aux cuprates du type $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$.

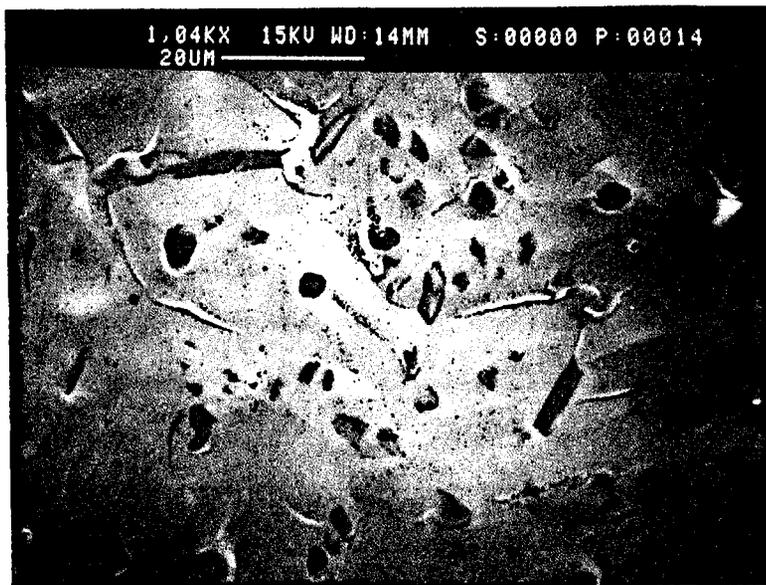


Figure IV-8 : Micrographie (MEB) du matériau à l'issue d'un traitement flash de 1 min à 860°C

Pour conclure cet examen microstructural, nous montrons une cartographie X de la surface du matériau après le traitement thermique flash (figure IV-9). Sur cette image, nous retrouvons la phase 2201 dans laquelle le calcium se substitue partiellement au strontium et les cuprates du type $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. On peut également distinguer deux autres phases minoritaires : des petites particules d'oxyde de calcium et des zones, également de faibles dimensions, dépourvues de cuivre. La dispersion des éléments dans le matériau est fine et homogène.

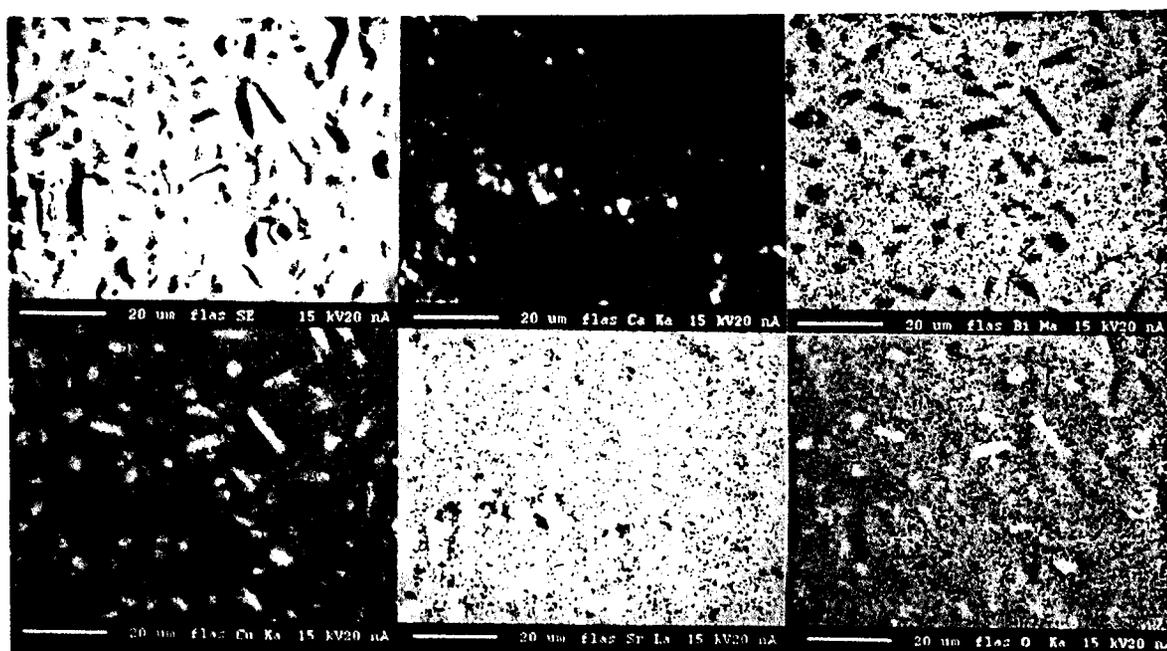


Figure IV-9: Cartographie X (microsonde électronique) du matériau après le traitement flash de 1 minute à 860°C

Les compositions des différentes phases ont été déterminées par une analyse quantitative à la microsonde électronique et les résultats sont regroupés dans le tableau IV-1. Les valeurs sont des moyennes obtenues sur 10 à 20 points d'analyse. Il est utile de rappeler que cette description correspond uniquement à la surface du matériau car, comme nous le verrons, l'analyse microstructurale de la section du ruban est radicalement différente.

Phase	Composition	Remarques
Solution solide de Raveau	$\text{Bi}_{2.11}\text{Sr}_{1.57}\text{Ca}_{0.41}\text{Cu}_1\text{O}_{5.99}$	matrice
Cuprate du type $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$	$\text{Sr}_{8.94}\text{Ca}_{6.15}\text{Cu}_{24}\text{O}_{35.2}$	bâtonnets (environ 10 μm) dispersés dans la matrice
Phase sans cuivre	$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.41}\text{Ca}_{1.19}\text{O}_{7.9}$	traces
Phase riche en calcium	CaO	traces

Tableau IV-1 : Résultats de l'analyse quantitative (microsonde) de la surface du matériau après le traitement flash de 1 minute à 860°C

La présence de calcium dans tous les grains 2201 met en évidence la dissolution de cet élément dans la solution solide de Raveau. Le rapport Sr/Ca est de l'ordre de 4. Ce résultat, en accord avec la littérature, montre que le membre $n=1$ de la famille des composés supraconducteurs au bismuth $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ possède un large domaine d'existence dans le système quaternaire $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$, en raison de la forte solubilité du calcium dans cette phase. Selon Schulze et coll.[1], la solution solide de Raveau solubilise du calcium jusqu'à un rapport Sr/Ca égal à 1/1 et une augmentation de la teneur en calcium provoque un léger accroissement de la teneur en bismuth. De plus, la présence de calcium abaisse la température de fusion de la phase 2201 [2].

Contrairement à ce que nous observons, selon la littérature, dans les échantillons préparés par fusion partielle de poudre 2212 (cf fig II-5), trempés depuis l'état fondu, la phase 2201 n'est pas toujours présente. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre II, la vitesse de trempage utilisée explique ce résultat. En effet, dans notre cas, le refroidissement employé, même s'il est rapide, ne fige pas la microstructure du matériau à T_{max} . Lors du refroidissement, comme l'illustre l'analyse thermique différentielle de la figure IV-10, la cristallisation de la phase 2201 dont la cinétique de formation est très rapide se produit.

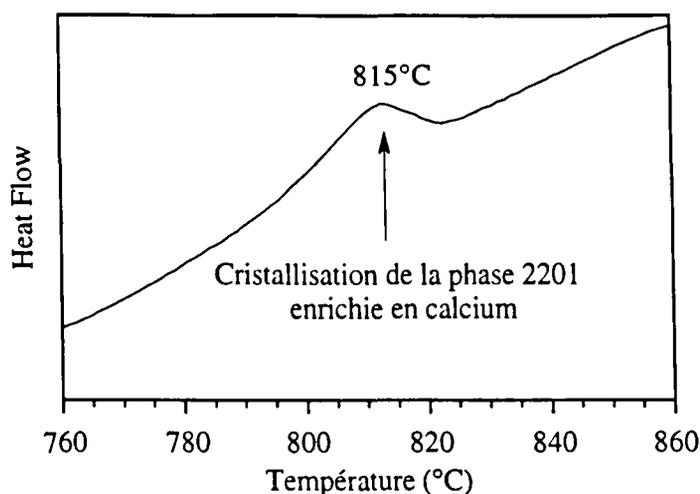


Figure IV-10 : ATD du matériau enregistrée lors du refroidissement depuis une température de 860°C (T_{max}) (rampe : 10°C/min sous air, creuset en platine)

La phase qui coexiste avec la matrice 2201 substituée au calcium est dépourvue de bismuth et appartient au diagramme ternaire SrO-CaO-CuO représenté sur la figure IV-11 [1].

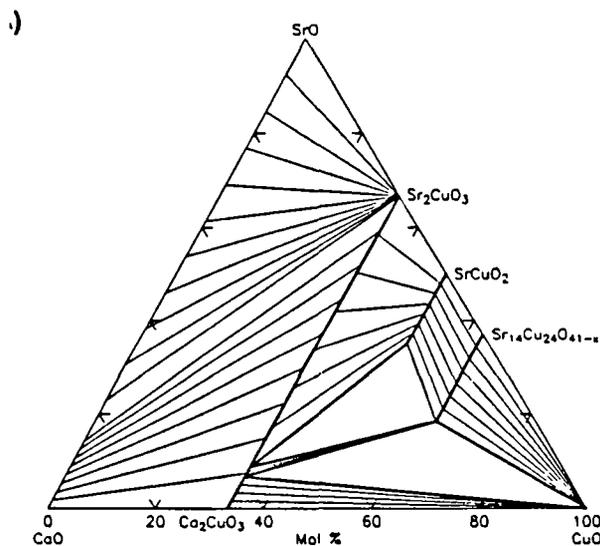


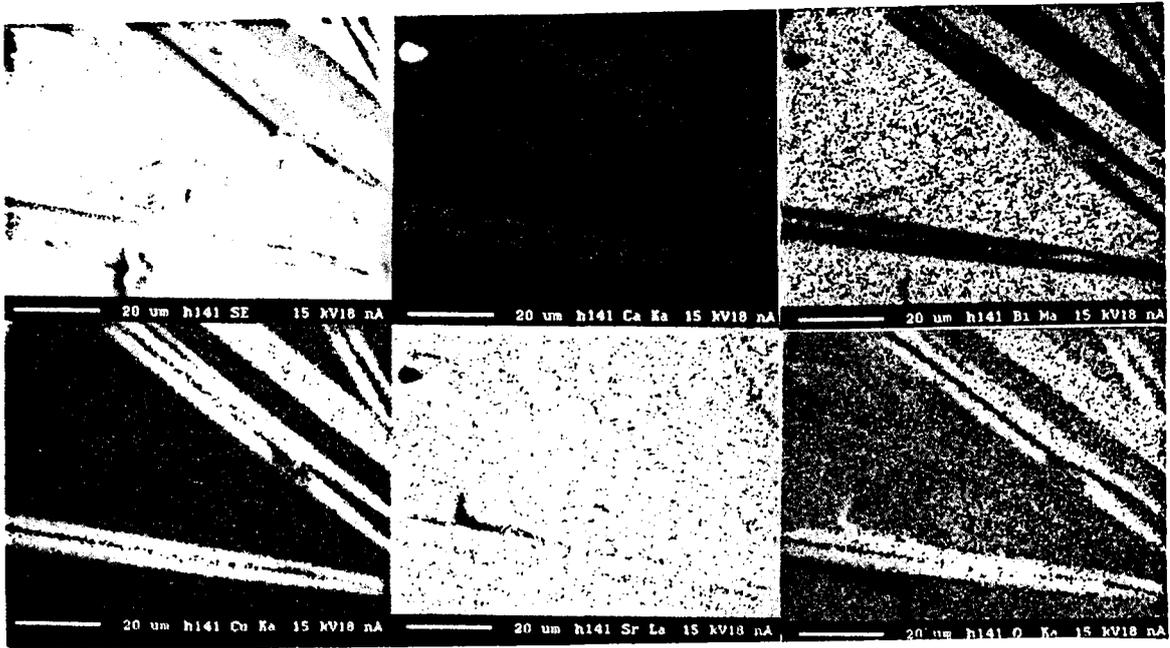
Figure IV-11 : Diagramme ternaire SrO-CaO-CuO à 850°C sous air

La phase présente est un cuprate du type $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$, déjà formé lors des traitements intermédiaires détaillés au chapitre III. Avec la présence de calcium, une substitution importante se produit et, en accord avec la littérature, on obtient une solution solide $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41-x}$ avec une valeur de x pouvant s'élever jusqu'à 7. Cette phase possède un point de fusion supérieur à 950°C sous air et, à l'inverse de la solution solide de Raveau, est solide lors du traitement flash effectué à 860°C.

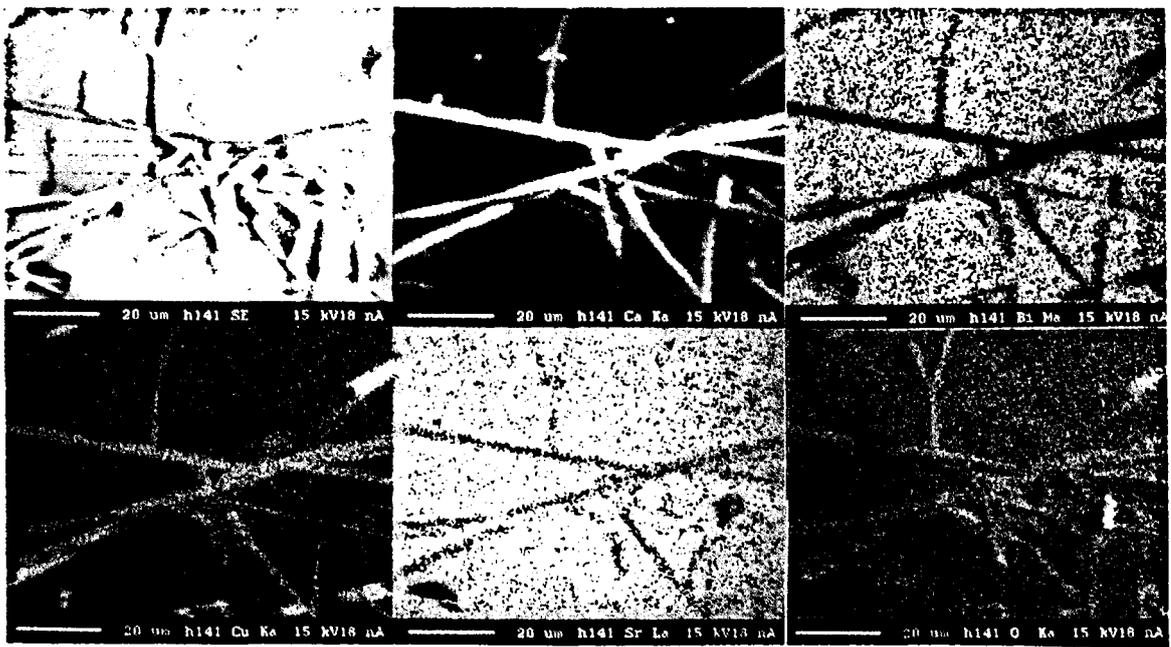
L'influence sur la microstructure de la valeur de T_{\max} et du temps de maintien à cette température a été étudiée.

La figure IV-12 regroupe les cartographies X de deux zones de la surface d'un échantillon recuit à une température T_{\max} de 870°C pendant 1 minute. La matrice est, comme pour la température de 860°C , la phase 2201 substituée au calcium dont la composition déterminée à la microsonde électronique est $\text{Bi}_{2.01} \text{Sr}_{1.46} \text{Ca}_{0.47} \text{Cu}_1 \text{O}_{6.39}$. Au sujet des cuprates, les composés du type $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (composition : $\text{Sr}_{8.00} \text{Ca}_{7.10} \text{Cu}_{24} \text{O}_{43}$) sont toujours présents mais leur taille a considérablement augmenté. De plus, **une autre phase dépourvue de bismuth, riche en calcium et se présentant en forme d'étoile apparaît à 870°C .** Elle appartient également au diagramme ternaire SrO-CaO-CuO de la figure IV-11, elle est **du type Sr_2CuO_3** . Par analyse quantitative à la microsonde électronique, nous avons trouvé que la composition de cette phase est $\text{Sr}_{0.35} \text{Ca}_{1.85} \text{Cu}_1 \text{O}_{3.3}$. La substitution du calcium est importante car $(\text{Sr,Ca})_2\text{CuO}_3$ forme une solution solide continue dont les extrémités sont Sr_2CuO_3 et Ca_2CuO_3 .

Comme l'illustre la figure IV-13, la microstructure d'un matériau recuit pendant 5 minutes à 860°C est analogue à celle de celui recuit à 870°C pendant 1 minute. En effet, une matrice de composition $\text{Bi}_{2.00} \text{Sr}_{1.46} \text{Ca}_{0.45} \text{Cu}_1 \text{O}_{6.31}$ coexiste avec les deux types de cuprates de composition $\text{Sr}_{7.59} \text{Ca}_{7.43} \text{Cu}_{24} \text{O}_{46.4}$ et $\text{Sr}_{0.36} \text{Ca}_{1.87} \text{Cu}_1 \text{O}_{2.93}$.

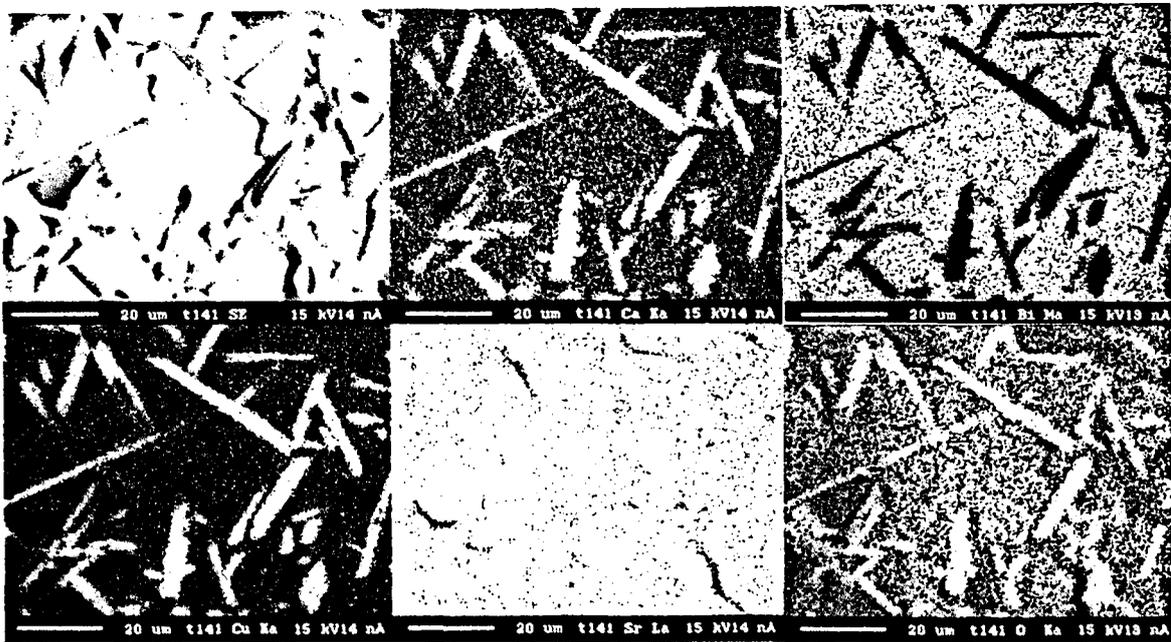


Cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$

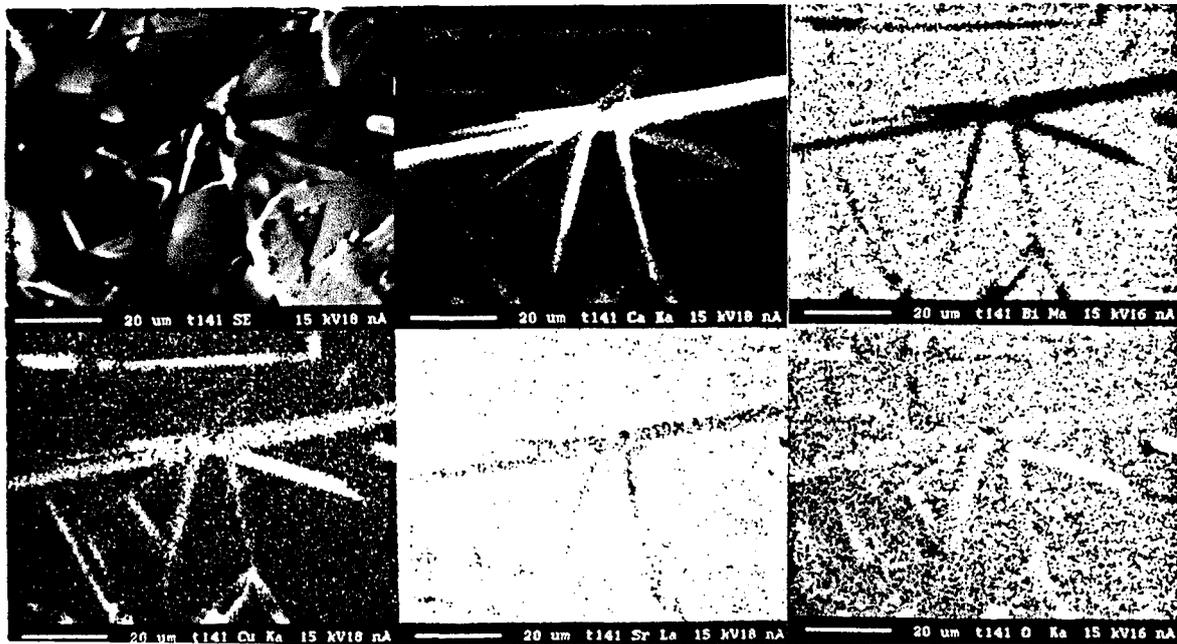


Cuprates $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$

Figure IV-12: Cartographies X du matériau à l'issue d'un traitement flash de 1 min à 870°C
Haut : cuprates du type $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ Bas : cuprates du type $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$



Cuprates $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41}$



Cuprates $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$

Figure IV-13: Cartographies X du matériau à l'issue d'un traitement flash de 5 min à 860°C
 Haut : cuprates du type $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41-x}$ Bas : cuprates du type $Sr_{2-x}Ca_xCuO_3$

La température T_{\max} et la durée de maintien lors du traitement flash sont des paramètres cruciaux car ils influencent : (1) la morphologie des cuprates (phénomène de croissance et de coalescence dans le liquide) et (2) la nature des phases (apparition du cuprate $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$). Ces deux phénomènes sont néfastes à la formation ultérieure de la phase supraconductrice 2212 lors de la deuxième étape du traitement thermique de synthèse. En effet, la taille des grains des phases cristallines dans le liquide doit être faible afin de (1) ne pas gêner l'alignement ultérieur de la phase 2212 et (2) de favoriser leur cinétique de réaction avec le liquide. De plus, des études récentes ont montré que la présence des cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$ plutôt que celle des autres cuprates ($\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ ou $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_3$) dans le liquide se traduisait par une optimisation de la microstructure et une augmentation des valeurs de densités de courant critique [3].

Nous avons trouvé des conditions de durée et de température (860°C , 1min) pour lesquelles nous avons obtenu une bonne homogénéisation du matériau avec une croissance limitée des cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$. Sauf mention particulière dans le texte, les résultats exposés dans la suite du manuscrit ont été obtenus sur des échantillons préparés dans ces conditions.

La figure IV-14 est une micrographie de la section transverse du matériau après un traitement thermique de 1 minute à 860°C . Le matériau y apparaît hétérogène avec la présence de plusieurs phases dont la composition a été déterminée par analyse quantitative à la microsonde électronique.



Figure IV-14 : Micrographies (images des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés) de la section transverse du matériau après un traitement flash de 1 min à 860°C

Les plaquettes de faible épaisseur très allongées dans le sens longitudinal du ruban correspondent à la solution solide 2201. Sa composition exacte, délicate à déterminer vue la morphologie des grains, est similaire à celle de la surface : $\text{Bi}_{2.22} \text{Sr}_{1.55} \text{Ca}_{0.55} \text{Cu}_1 \text{O}_{6.44}$. Cette analyse met en évidence **la formation presque exclusive de la solution solide 2201 (enrichie en calcium) à l'interface atmosphère/matériau.**

Les particules noires de forme sphérique sur les micrographies sont des cuprates. Ils sont identiques à ceux observés en surface et leur composition est $\text{Sr}_{8.86} \text{Ca}_{6.07} \text{Cu}_{24} \text{O}_{39.91}$.

Pour terminer la description de l'assemblage des phases présentes au cœur du matériau à l'issue du traitement flash, notons l'apparition de zones brillantes sur l'image des électrons secondaires. Ce type d'image est sensible au contraste de potentiel et l'aspect brillant s'explique par le caractère isolant de ces phases. Les analyses quantitatives réalisées à la microsonde électronique mettent en évidence **un déficit important en cuivre et fournissent une composition moyenne égale à $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{1.72} \text{Ca}_{0.48} \text{Cu}_{0.28} \text{O}_{5.93}$.**

Cette phase sans cuivre, absente à la surface du matériau refroidi depuis 860°C, est largement présente dans l'épaisseur du matériau. Vu son caractère isolant, nous avons supposé, en première hypothèse, qu'elle était **amorphe et correspondait à un liquide figé.** Différentes observations confirment cette idée.

Lorsqu'on réchauffe un ruban après le traitement thermique flash, il se produit, comme l'indique la courbe ATD de la figure IV-15, plusieurs évènements thermiques. Autour de 500°C, deux phénomènes exothermiques successifs apparaissent. De plus, l'analyse thermogravimétrique n'indique pas de variation de la masse de l'échantillon. Sans essayer de différencier ces deux pics, leur présence peut être attribuée à la cristallisation de l'amorphe Bi-Sr-Ca-Cu_ε-O présent dans l'épaisseur du matériau à l'issue du traitement flash. Lorsqu'on continue de monter en température, un pic endothermique, prenant naissance à 760°C et accompagné d'une importante perte de masse apparaît. Une fusion de l'amorphe cristallisé n'est probablement pas étranger à cet évènement thermique.

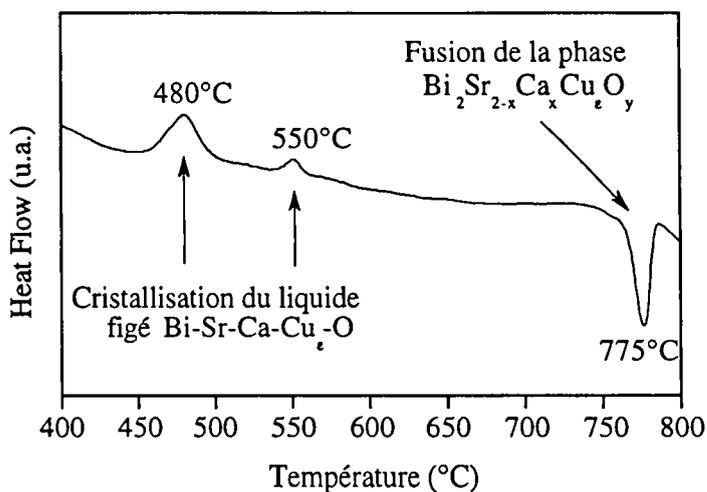


Figure IV-15 : ATD (10°C/min) du ruban après un traitement thermique flash de 1 min à 860°C

Afin de préciser la nature des phases impliquées, nous avons recuit un échantillon à 750°C, température supérieure à celle de cristallisation de l'amorphe et inférieure à celle de la fusion éventuelle de la phase cristallisée. La figure IV-16 est la cartographie de la section transverse de l'échantillon recuit pendant 1 h. Sur l'image aux électrons secondaires, on peut distinguer les cuprates et une matrice. Cette matrice est maintenant conductrice. Une analyse quantitative dans cette zone fournit une composition identique à celle obtenue pour la phase "isolante" de la figure IV-14. De plus, l'analyse thermique différentielle réalisée sur ce matériau (figure IV-17) indique la disparition des pics exothermiques de cristallisation à 500°C et la conservation du phénomène endothermique de fusion de la phase cristalline à 775°C.

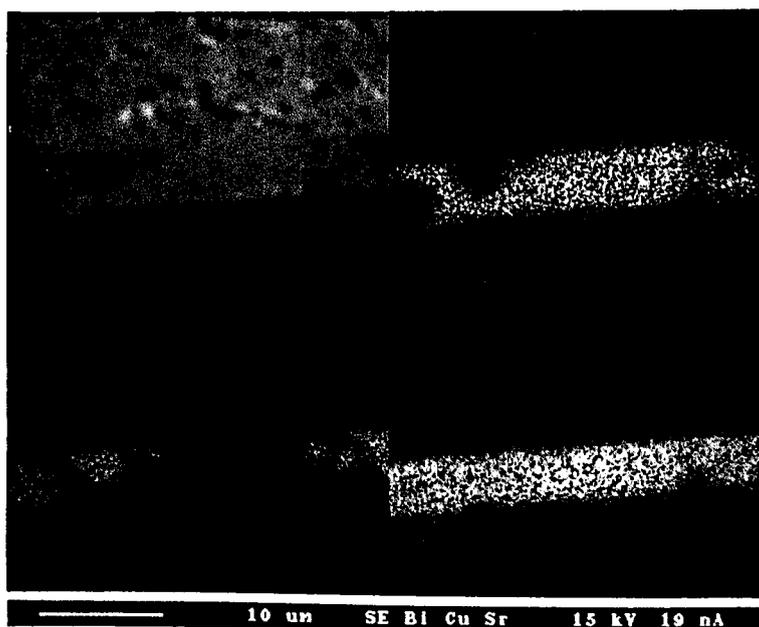


Figure IV-16 : Cartographie X de la section transverse d'un échantillon recuit à 750°C pendant 1 h après le traitement flash de 1 min à 860°C. Sur l'image du cuivre, on peut distinguer les cuprates (Sr_{14-x}Ca_xCu₂₄O₄₁), les phases sans cuivre (Bi₂Sr_{2-x}Ca_xO_y) et un liseré plus riche en cuivre proche de la surface qui correspond à la phase 2201.

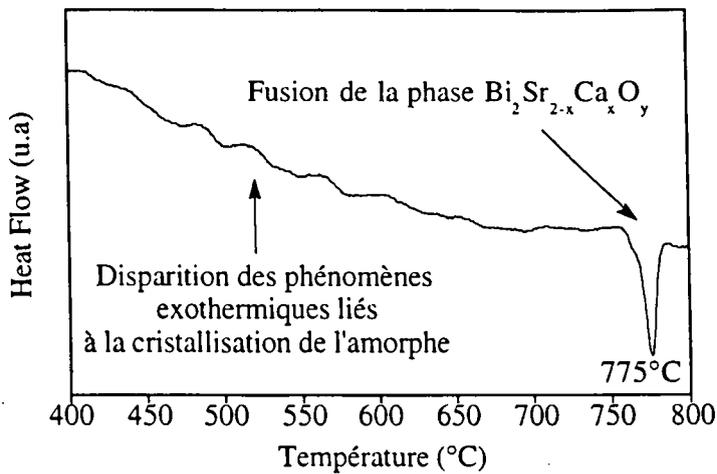


Figure IV-17: ATD ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) du ruban après un traitement thermique flash de 1 min à 860°C puis un recuit de 1 h à 750°C

La littérature fait référence à la formation d'une phase sans cuivre lors du refroidissement d'un matériau de composition 2/2/1/2 fondu.

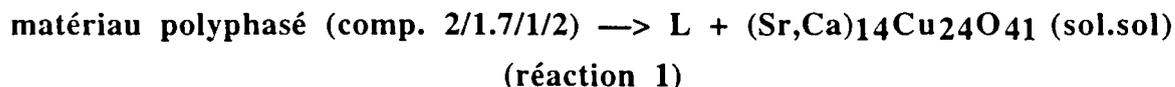
Cima et coll. ont étudié l'évolution de l'interface liquide/solide, créée par fusion de zone, en fonction de la vitesse de croissance de la zone solide [4]. Lorsque la vitesse de croissance est rapide ($44,4 \text{ m/s}$), les phases rencontrées sont la solution solide 2201, les cuprates du type $(\text{Sr}+\text{Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et une phase sans cuivre dont la composition est $\text{Bi}_{5.2}\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{O}_y$. T.G. Holesinger et coll. mettent, eux aussi, en évidence la présence d'une solution solide du type $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$. Par des analyses thermiques différentielles, ils montrent que cette phase sans cuivre fond à 813°C sous oxygène à une température inférieure aux températures de fusion des solutions solides 2201 (844°C) et 2212 (875°C) [5]. D'autres auteurs observent également lors de l'étude de la solidification de compositions 2212 et 2201, des structures eutectiques $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{O}_y/\text{Cu}_2\text{O}$ ou $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_y/\text{Cu}_2\text{O}$. La fusion de ces structures eutectiques se produit vers 750°C sous air. Nos observations microstructurales ne mettent pas en évidence la présence d'oxyde de cuivre Cu_2O dans le matériau après le traitement flash [6].

A la lumière de ces différents résultats, le matériau peut être décrit comme un assemblage de trois phases après le traitement flash :

- la solution solide 2201 présente essentiellement à la surface,
- les cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$,
- une fraction importante de liquide figé dans l'épaisseur du matériau qui, lors d'un traitement thermique ultérieur cristallise rapidement en une phase déficitaire en cuivre $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$ dont le point de fusion se situe aux alentours de 760°C .

Pour conclure cette étude de la première étape du traitement thermique de synthèse des rubans supraconducteurs 2212/Ag, nous proposons le mécanisme réactionnel suivant :

(1) à 860°C, le matériau polyphasé obtenu à l'issue de la séquence des dépôts électrolytiques est partiellement fondu selon la réaction suivante :



Les cuprates sont des phases solides à 860°C et sont majoritairement du type $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. La composition, la taille et la fraction volumique de ces cuprates sont influencées par la durée et la température de traitement.

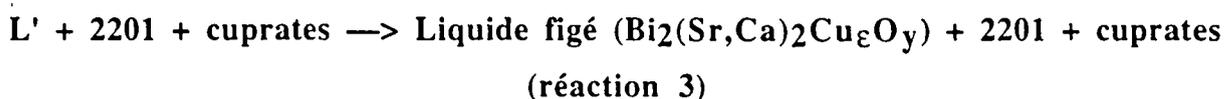
Ces cuprates, qui sont des composés dépourvus de bismuth, sont en équilibre avec un liquide qui est lui naturellement très riche en bismuth.

(2) lors du refroidissement, la solution solide 2201 enrichie en calcium cristallise sous forme de plaquettes fortement texturées à une température d'environ 820°C selon la réaction suivante :



La formation préférentielle de la solution solide 2201 à la surface du matériau confirme bien qu'elle est la première phase à cristalliser lors du refroidissement. De plus, après la fusion partielle (réaction 1), les échantillons sont déficitaires en oxygène (perte de masse importante lors de l'analyse thermogravimétrique). La cristallisation de la phase 2201 nécessite une réoxydation du matériau. Aussi, pour des raisons de diffusion, l'oxygénation de la surface du ruban est favorisée lors du refroidissement permettant une cristallisation de la solution solide de type Raveau.

(3) après la cristallisation de la phase 2201, vue la vitesse élevée de refroidissement utilisée, le liquide L' se retrouve figé à la température ambiante et on peut écrire la réaction suivante:



Le désaccord évoqué ci-dessus avec la littérature au sujet d'une éventuelle cristallisation du liquide L' lors du refroidissement s'explique vraisemblablement par les conditions de trempe employées. Cependant, nos résultats montrent que ce liquide figé cristallise rapidement ($T < 600^\circ\text{C}$) lors d'une montée en température en une phase sans cuivre du type $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_2\text{O}_y$ qui, en accord avec la littérature, fond aux environs de 760°C.

Dans le matériau polyphasé obtenu à l'issue du traitement flash, la phase supraconductrice 2212 est totalement absente. En effet, à l'inverse du procédé de fusion partielle classique dans lequel une solidification lente est utilisée pour former la phase 2212, la trempe depuis l'état liquide inhibe sa formation dans notre traitement thermique. Un recuit isotherme doit donc être réalisé pour la synthétiser.

IV.3. Recuit isotherme : formation de la phase 2212 texturée

La seconde étape du traitement thermique est un recuit isotherme dans le domaine d'existence de la phase supraconductrice 2212. Il est intéressant de connaître la nature des réactions mises en jeu lors du chauffage du matériau polyphasé obtenu à l'issue du traitement flash. La figure IV-18 est le résultat de l'analyse thermique différentielle réalisée sur un échantillon recuit 1 minute à 860°C.

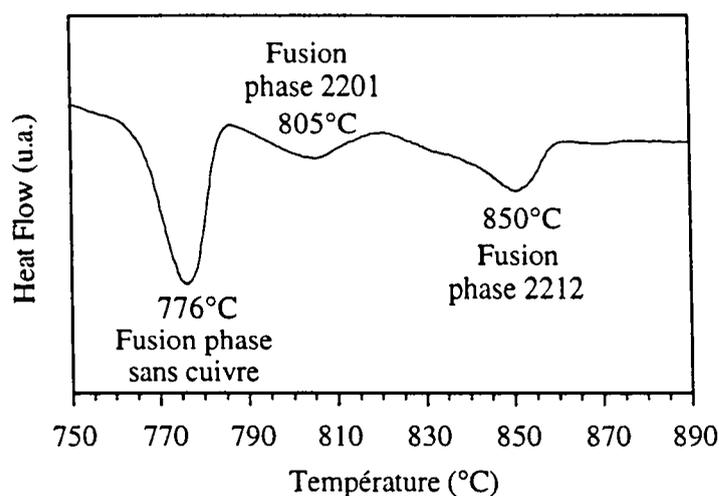


Figure IV-18: ATD (10°C/min sous air, creuset en platine) du ruban après un traitement thermique flash de 1 min à 860°C

La courbe met en évidence trois pics endothermiques successifs. D'après les résultats présentés dans le paragraphe IV.2, les deux premiers évènements sont attribués à la fusion de la phase sans cuivre ($T_{pic} = 776^{\circ}\text{C}$) et à la fusion de la solution solide 2201 ($T_{pic} = 805^{\circ}\text{C}$). Le troisième phénomène endothermique ($T_{pic} = 850^{\circ}\text{C}$) correspond à la fusion d'un composé formé lors de la montée en température. **Cette nouvelle phase est le composé supraconducteur 2212.**

Ce résultat met en évidence trois informations essentielles : (1) le recuit du matériau polyphasé obtenu à l'issue du traitement flash permet de former la phase supraconductrice 2212, (2) la température de fusion de la phase supraconductrice 2212 est supérieure à celle de la phase

sans cuivre et à celle de la solution solide 2201 et (3) sa cinétique de formation est très rapide car elle apparaît déjà lors d'une montée en température à 10°C/min.

Dans la problématique de l'obtention de fortes densités de courant critique, l'**élément primordial est la microstructure finale (texture , homogénéité...)** du ruban supraconducteur. Les paramètres du traitement thermique fixant la microstructure des grains supraconducteurs, nous nous sommes attachés à établir une **corrélation entre ces paramètres, la microstructure et les performances supraconductrices**. Les résultats sont présentés ci-dessus.

D'après la littérature et les travaux antérieurs relatifs à la synthèse de rubans supraconducteurs par notre procédé de dépôts séquentiels électrolytiques, nous avons choisi comme point de départ de notre étude un échantillon recuit dans des conditions relativement "standards" à savoir une montée à 600°C/h jusqu'à une température de 840°C pendant 15 h puis un refroidissement rapide.

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon après ce recuit isotherme est présenté sur la figure IV-19. On peut remarquer la présence de la phase supraconductrice 2212 avec une forte exaltation des pics (00l) mettant en évidence une texture prononcée des grains supraconducteurs. Le pic minoritaire à environ 27° est le pic principal lorsque la phase 2212 n'est pas texturée, ici son intensité est faible ($I_{115}/I_{0010} = 0.026$).

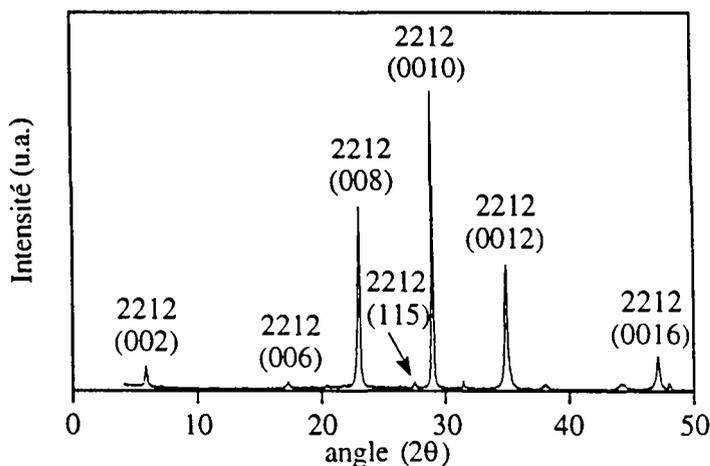
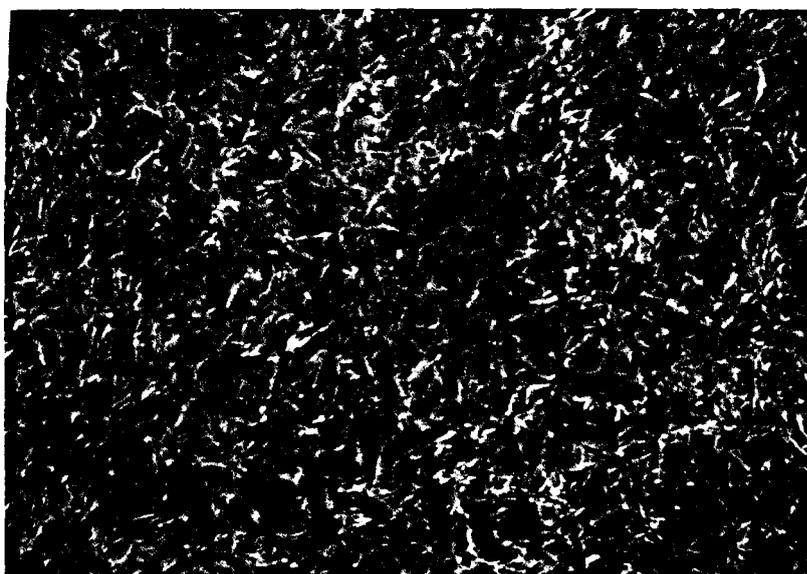


Figure IV-19 : Spectre de diffraction des rayons X d'un ruban supraconducteur 2212 20°C → 840°C à 600°C/h, 15 h à 840°C, trempe jusqu'à l'ambiante

Une micrographie aux électrons secondaires (figure IV-20) et une cartographie X (figure IV-21) illustrent la microstructure de la surface de l'échantillon.



200 μm

Figure IV-20 : Micrographie (MEB) du ruban supraconducteur 2212
 20°C \rightarrow 840°C à 600°C/h, 15 h à 840°C et refroidissement rapide

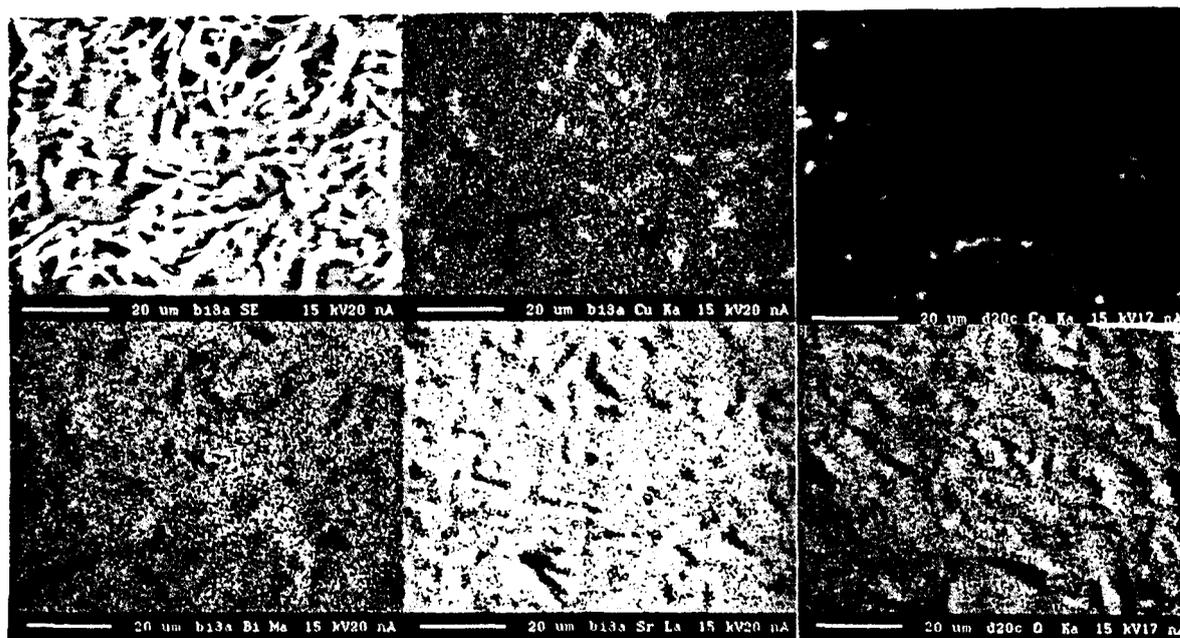


Figure IV-21 : Cartographie X (microsonde électronique) du ruban supraconducteur 2212
 20°C \rightarrow 840°C à 600°C/h, 15 h à 840°C et refroidissement rapide

En accord avec l'analyse de diffraction des rayons X, la phase supraconductrice 2212 est majoritaire. La composition des grains supraconducteurs, déterminée à la microsonde électronique, est **Bi_{2.12} Sr_{2.26} Ca_{1.02} Cu₂ O_{8.06}**. On peut remarquer que la solution solide supraconductrice est excédentaire en bismuth et en strontium par rapport à la stœchiométrie 2212. Comme l'indique la figure IV-20, les grains sont des plaquettes présentant une orientation préférentielle de leur axe c perpendiculairement au plan du ruban. Leur taille est faible et la connexion entre les grains est imparfaite. De plus, comme l'illustre la cartographie de la figure 21, la distribution des éléments est hétérogène : des cuprates (composition Sr_{8.63} Ca_{5.26} Cu₂₄ O_{42.93}) et des particules de CaO coexistent avec la matrice supraconductrice.

Afin de comparer les performances supraconductrices de nos échantillons, nous avons systématiquement mesuré, en l'absence de champ magnétique extérieur, la température critique et la densité de courant critique à la température de l'azote liquide. La méthode utilisée est une mesure en transport de type 4 points dont le dispositif expérimental est décrit dans l'annexe 1 de ce manuscrit. La densité de courant employée pour déterminer la température critique est 500 A/cm². La caractéristique $\rho(T)$ du ruban contient les contributions de la céramique et du substrat d'argent qui est conducteur. Par conséquent, dans l'état normal, le circuit électrique équivalent est constitué de deux résistances en parallèle entre lesquelles se divise le courant. La première résistance traduit le comportement de la céramique et varie avec j . La deuxième est caractéristique du substrat métallique, elle est indépendante de la densité de courant de mesure et décroît linéairement avec la température.

La courbe de la variation de la résistivité en fonction de la température est donnée sur la figure IV-22.

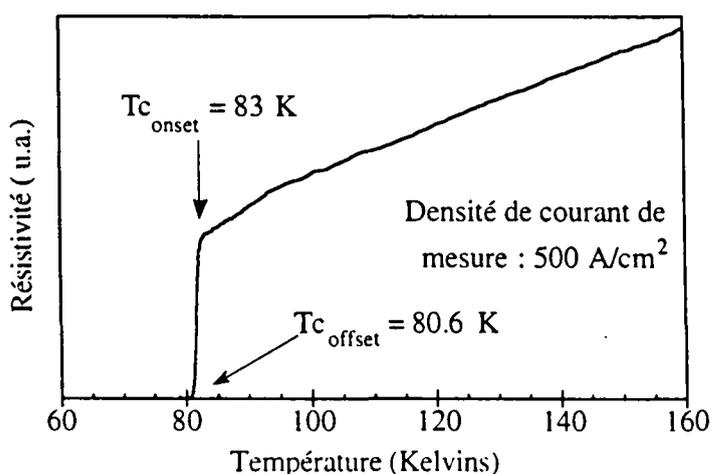


Figure IV-22 : Courbe de variation de la résistivité en fonction de la température 20°C → 840°C à 600°C/h, 15 h à 840°C, et refroidissement rapide

La température pour laquelle la résistivité s'écarte de son comportement linéaire est la température critique onset et marque le début de la transition état normal —> état supraconducteur. Elle est égale à **83 K**. La température critique offset correspond à la première valeur de la température pour laquelle la résistivité devient indétectable par le voltmètre. Elle définit la fin de la transition supraconductrice et est, ici, égale à **80.5 K**. Par conséquent, la largeur de la transition, caractéristique de la qualité du matériau, est égale pour cet échantillon à $\Delta T = 2.4 \text{ K}$.

La densité de courant critique est mesurée en immergeant l'échantillon directement dans l'azote liquide ($T = 77.3 \text{ K}$), elle correspond à la quantité de courant pour laquelle le champ électrique mesuré entre les deux prises de potentiel n'excède pas un critère fixé à $1 \mu\text{V/cm}$. Pour cet échantillon, on obtient $J_c = 7000 \text{ A/cm}^2$.

Les performances supraconductrices sont donc faibles et inférieures à celles citées dans la littérature pour les procédés conventionnels. D'après les observations microstructurales précédentes, ce résultat n'a rien de surprenant. En effet, **l'homogénéité imparfaite et la faible taille des grains supraconducteurs 2212 sont néfastes au transport du courant dans le matériau.**

La suite du manuscrit s'attache à montrer comment une étude systématique des paramètres du traitement thermique a permis d'améliorer les performances supraconductrices de nos rubans supraconducteurs en optimisant leur microstructure. Nous présenterons successivement les résultats concernant :

- la vitesse de montée en température qui provoque une modification profonde de la microstructure finale,
- la température de recuit, où on montrera que seul un domaine restreint de température permet d'aboutir à une microstructure propice à l'obtention de performances supraconductrices élevées,
- le temps de maintien, où on mettra en évidence que la cinétique de formation de la phase supraconductrice 2212 dans notre procédé est plus rapide que celle du procédé conventionnel,
- la vitesse de refroidissement, qui influence la température critique de nos rubans supraconducteurs.

IV.3.a. Influence de la vitesse de montée en température

Il a été montré que, lorsqu'on fritte une poudre en présence d'un peu de phase liquide, la vitesse de montée en température joue un rôle important sur l'homogénéité, la quantité de liquide disponible et la taille des grains et influence donc la cinétique de la réaction, la densité et la microstructure finales du matériau [7]. Notre système présentant des analogies avec le procédé de frittage en phase liquide (coexistence d'un liquide et de particules solides), nous avons débuté notre optimisation du traitement thermique de formation de la phase 2212 par l'étude de l'influence de la vitesse de chauffe, très rarement considérée dans la littérature concernant l'élaboration de rubans supraconducteurs.

Contrairement à l'échantillon précédent pour lequel on utilisait une rampe de 600°C/h pour atteindre la température de recuit isotherme, **une vitesse de chauffe extrêmement rapide (~ 10-15°C/sec) est maintenant employée pour chauffer l'échantillon jusqu'à 840°C, température à laquelle il sera maintenu 1 heure avant d'être refroidi.** D'un point de vue pratique, le matériau est introduit en environ 45 s dans le four préalablement stabilisé en température.

Le spectre de diffraction des rayons X du ruban ainsi traité est analogue à celui de l'échantillon recuit avec une vitesse de montée en température de 600°C/h (voir figure II-19). On retrouve principalement les pics (00l) de la phase supraconductrice 2212 texturée. L'intensité du pic (115), représentatif des grains supraconducteurs non texturés, est légèrement plus faible avec une valeur par rapport au pic principal, égale à 1.7 %.

Contrairement à la technique de diffraction des rayons X qui ne montre pas d'évolution significative du ruban supraconducteur avec la vitesse de montée en température, la microscopie électronique à balayage et la microsonde électronique mettent en évidence une modification importante de la microstructure. En effet, comme l'illustrent bien les micrographies des figures IV-23 et IV-24, **la surface du matériau est homogène avec des grains supraconducteurs parfaitement connectés de grandes dimensions pouvant atteindre quelques centaines de microns.** La composition de la solution solide supraconductrice est égale à $\text{Bi}_{2.2} \text{Sr}_{2.12} \text{Ca}_{1.02} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.9}$. En ce qui concerne les phases secondaires coexistant avec la matrice 2212, les cuprates du type 14/24, dont la composition est $\text{Sr}_{9.65} \text{Ca}_{6.84} \text{Cu}_{24} \text{O}_{34}$, sont quasiment absents de la surface. Les particules résiduelles sont de faible taille ($< 10 \mu\text{m}$). On peut également noter la présence de quelques cuprates riches en calcium, de composition $\text{Sr}_{0.36} \text{Ca}_{1.85} \text{Cu}_1 \text{O}_{3.15}$ dont l'origine sera discutée par ailleurs.

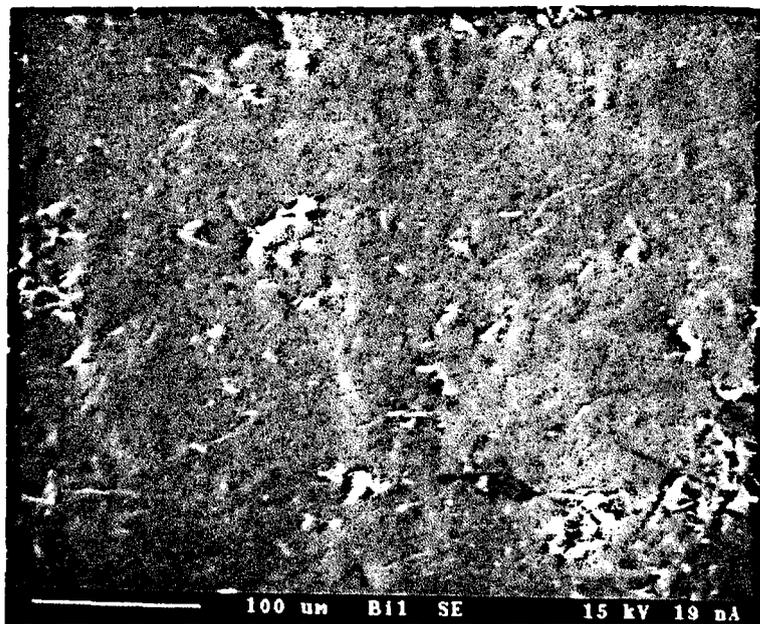


Figure IV-23 Micrographie (MEB) du ruban supraconducteur 2212
 20°C → 840°C à 15°C/s, 1h à 840°C et trempe jusqu'à l'ambiante

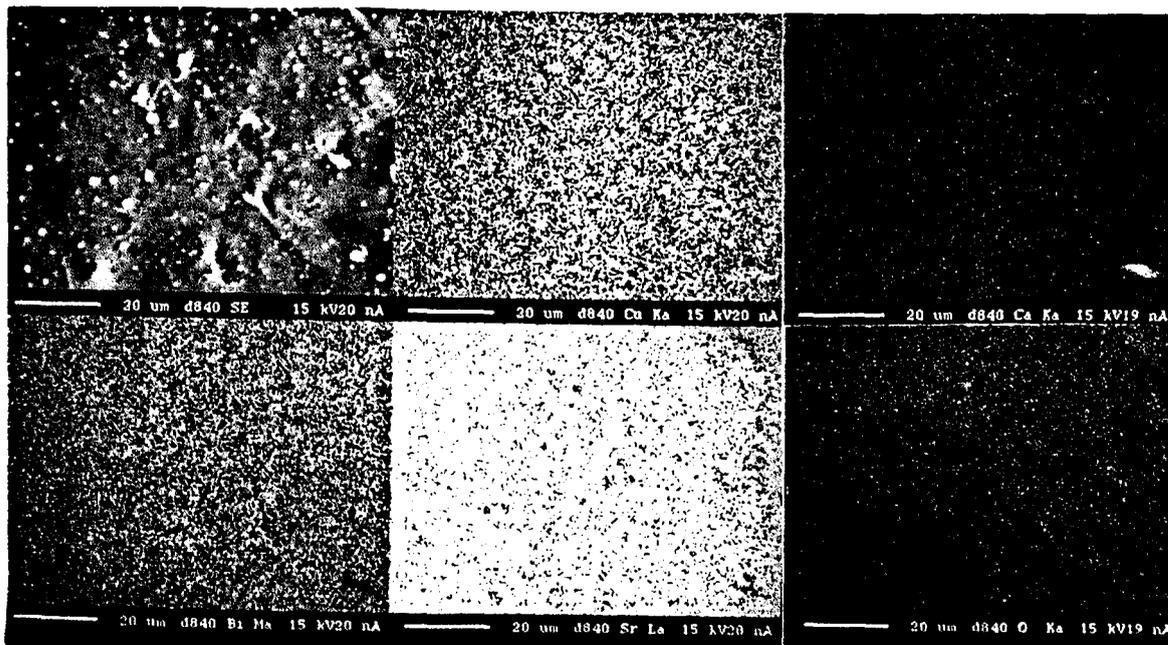


Figure IV-24 : Cartographie X (microsonde électronique) du ruban supraconducteur 2212
 20°C → 840°C à 15°C/s, 1 h à 840°C, trempe jusqu'à l'ambiante

La figure IV-25 est la variation de la résistivité en fonction de la température de l'échantillon recuit pendant 1 h à 840°C avec une vitesse de montée en température rapide. On reporte, également, pour comparaison la courbe de la figure IV-22 qui correspond à une montée en température de 600°C/h.

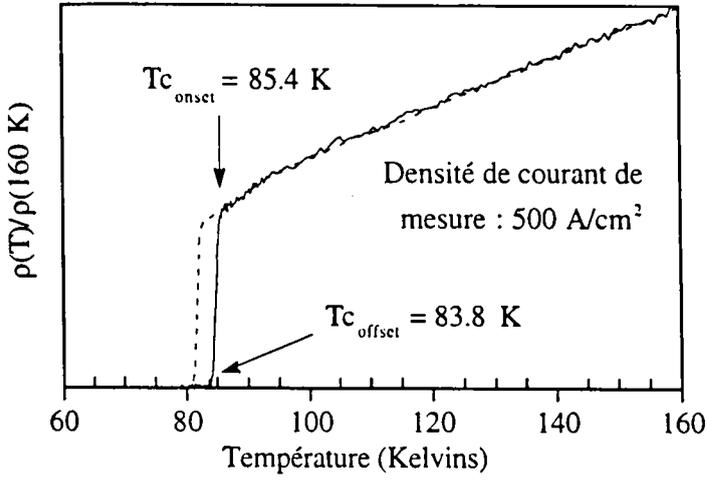


Figure IV-25: Courbe de variation de la résistivité en fonction de la température
 trait plein : 20°C → 840°C à 15°C/s, 1h à 840°C, trempe jusqu'à l'ambiante
 trait pointillé : 20°C → 840°C à 600°C/h, 1h à 840°C, trempe jusqu'à l'ambiante

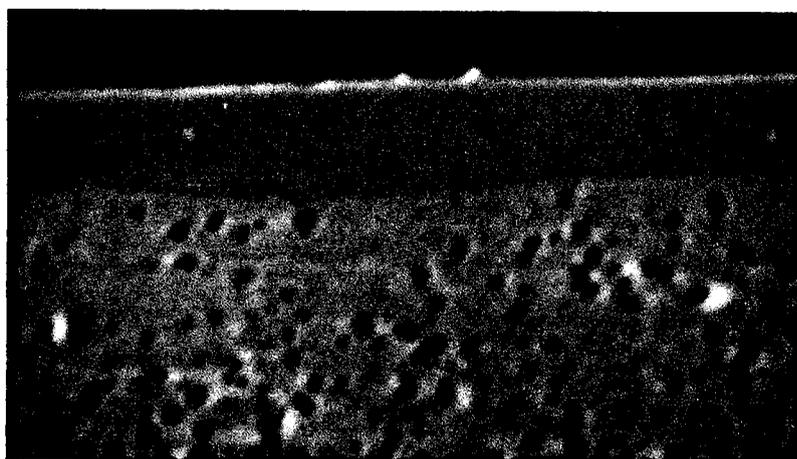
Avec une vitesse de montée en température très rapide, on obtient une température critique de début de transition égale à $T_{c\text{onset}} = 85.4 \text{ K}$ alors que la température critique d'annulation de la résistivité est égale à $T_{c\text{offset}} = 83.8 \text{ K}$. La largeur de transition est plus étroite avec $\Delta T = 1.6 \text{ K}$.

La mesure de la densité de courant critique, quant à elle, nous fournit une valeur de $J_c(77\text{K}, 0\text{T}) = 30\,000 \text{ A/cm}^2$. Les performances supraconductrices, en termes de transport du courant, sont multipliées par un facteur 4.

En conclusion, d'après les observations microstructurales et les caractérisations électriques précédentes, une vitesse de montée en température rapide favorise la formation homogène de la phase supraconductrice 2212 et la croissance bidimensionnelle des grains supraconducteurs dans le plan (a,b). Cette microstructure se traduit par une optimisation des performances supraconductrices avec des valeurs de densités de courant critique parmi les plus élevées citées dans la littérature. On atteint de façon reproductible des valeurs de J_c comprises entre 27 000 et 33 000 A/cm². De plus, ce résultat est obtenu pour un traitement thermique de seulement 1 h, indiquant une cinétique très rapide de la réaction de formation de la phase supraconductrice 2212. Cet aspect cinétique de

notre procédé de synthèse de rubans supraconducteurs sera discuté lors de notre étude de l'influence de la durée du traitement.

Nous avons effectué une section transverse de l'échantillon recuit 1 h à 840°C avec une montée rapide en température. La figure IV-26 est la micrographie obtenue au microscope électronique à balayage. Elle met en évidence la formation homogène de la phase supraconductrice. La composition de la matrice en section est $\text{Bi}_{2.27} \text{Sr}_{2.08} \text{Ca}_{1.15} \text{Cu}_2 \text{O}_{6.92}$ et ne varie pas de façon significative en fonction de la distance à la surface.



10 µm

Figure IV-26: Micrographie (MEB) de la section transverse du ruban supraconducteur 2212 $20^\circ\text{C} \rightarrow 840^\circ\text{C}$ à 15°C/s , 1h à 840°C , trempe jusqu'à l'ambiante

La cartographie de la figure IV-27 est une autre zone de la section de l'échantillon. Ici, la microstructure de la section du ruban est plus hétérogène. La matrice supraconductrice coexiste avec deux types de phases secondaires :

- une phase sans bismuth dont la composition déterminée à la microsonde électronique est $\text{Sr}_{9.2} \text{Ca}_{6.2} \text{Cu}_{24} \text{O}_{39}$. Ces cuprates 14/24 sont les phases non supraconductrices résiduelles majoritaires dans nos échantillons à l'issue du traitement final de formation.

- une phase déficitaire en cuivre dont la composition est $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{2.4} \text{Ca}_1 \text{O}_{7.6}$. Ce composé correspond à la solution solide $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{3-x} \text{Ca}_x \text{O}_y$.

Ainsi, cette analyse de la microstructure met en évidence **une moins bonne homogénéité du matériau dans son épaisseur par rapport à sa surface**. Ces phases secondaires sont néfastes au transport du courant. Elles constituent une entrave au passage du courant et provoquent une transformation incomplète des précurseurs en phase supraconductrice 2212.

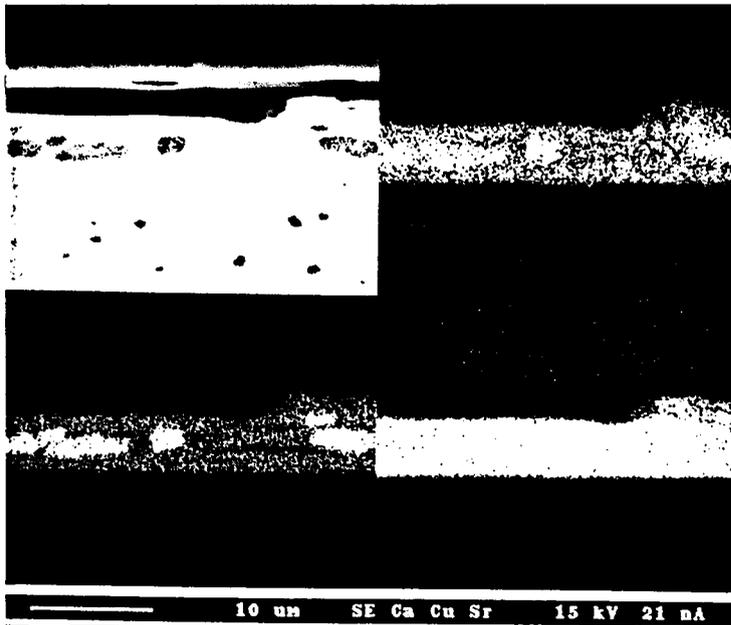
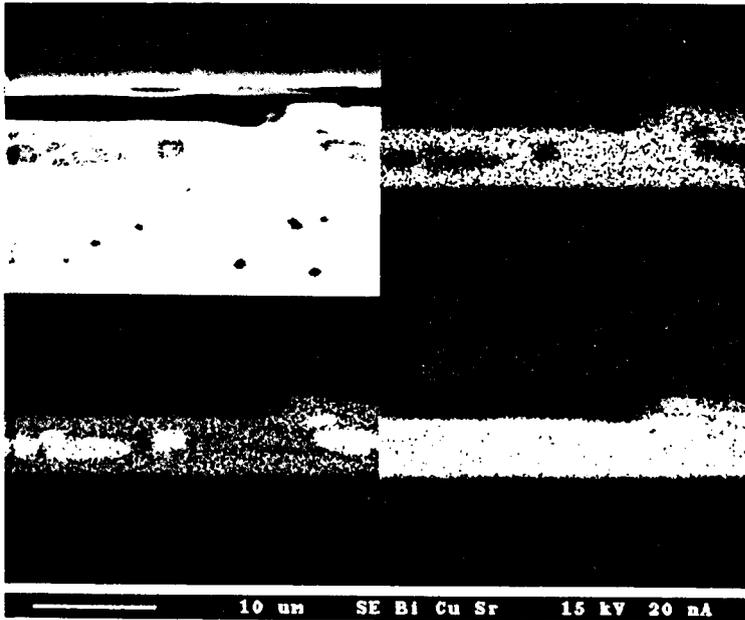


Figure IV-27 : Cartographie X de la section transverse du ruban supraconducteur 2212
 20°C → 840°C à 15°C/s, 1h à 840°C, trempe jusqu'à l'ambiante

Après la mise en évidence de l'influence bénéfique de la vitesse de montée en température sur la microstructure et les propriétés supraconductrices, nous avons poursuivi notre travail par l'étude de l'influence de la température de palier isotherme.

IV.3.b. Influence de la température - Thermodynamique du système

Afin d'étudier l'influence de la température sur la formation de la phase supraconductrice 2212, une série d'échantillons a été recuite entre 790°C et 860°C pendant une durée de 1 h en employant une vitesse de montée en température très rapide et une vitesse de refroidissement identique. Systématiquement, nous avons caractérisé la microstructure (diffraction des rayons X et microsonde électronique) et mesuré les propriétés supraconductrices à 77 K (J_c et T_c).

La figure IV-28 est le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit 1 h à 810°C. On peut distinguer le pic (006) de la solution solide 2201 texturée à environ $2\theta = 22^\circ$ et le pic (008) de la solution solide 2212 texturée à environ $2\theta = 23^\circ$. Le rapport d'intensité de ces deux pics, même s'il n'a pas de valeur réellement quantitative, nous a permis d'évaluer l'avancement de la réaction de formation de la phase supraconductrice 2212.

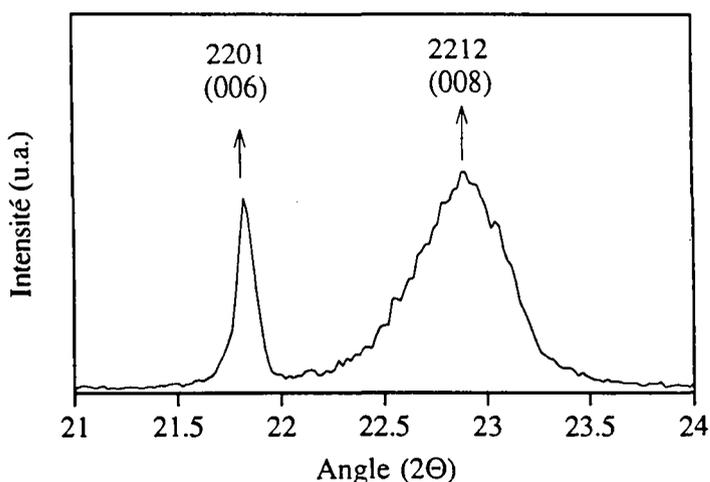


Figure IV-28 : Spectre de diffraction des rayons X d'un échantillon recuit 1 h à 810°C. On peut remarquer que la largeur du pic renseigne sur la pureté cristalline de la phase 2212, la présence d'intercroissances provoque une augmentation de la largeur du pic et un décalage vers les petits angles.

La figure IV-29 est la variation du rapport $I_{2212(008)}/(I_{2201(006)}+I_{2212(008)})$ en fonction de la température de recuit (pour une durée de traitement de 1 h).

En terme de réactivité, pour des températures inférieures à 820°C, la formation de la phase 2212 est faible. En effet, depuis 790°C où les grains de 2201 sont majoritaires dans le matériau jusqu'à 820°C où la "proportion" des deux phases 2201 et 2212 est sensiblement égale, l'évolution est lente. A partir de 820°C, la quantité de 2212 formée augmente brusquement et entre 830°C et 850°C, la phase 2201 n'est quasiment plus détectée par diffraction des rayons X laissant place exclusivement à la solution solide supraconductrice 2212. En considérant l'analyse thermique différentielle

de la figure IV-18, cette température de 820°C coïncide avec la température pour laquelle les fusions de la phase sans cuivre et de la solution solide 2201 ont eu lieu. A 860°C, la diminution du rapport d'intensité indique qu'une nouvelle réaction s'est produite.

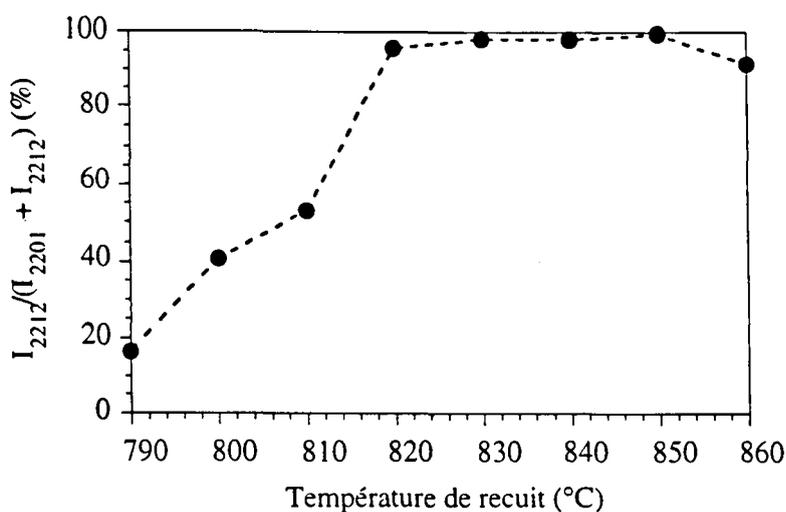
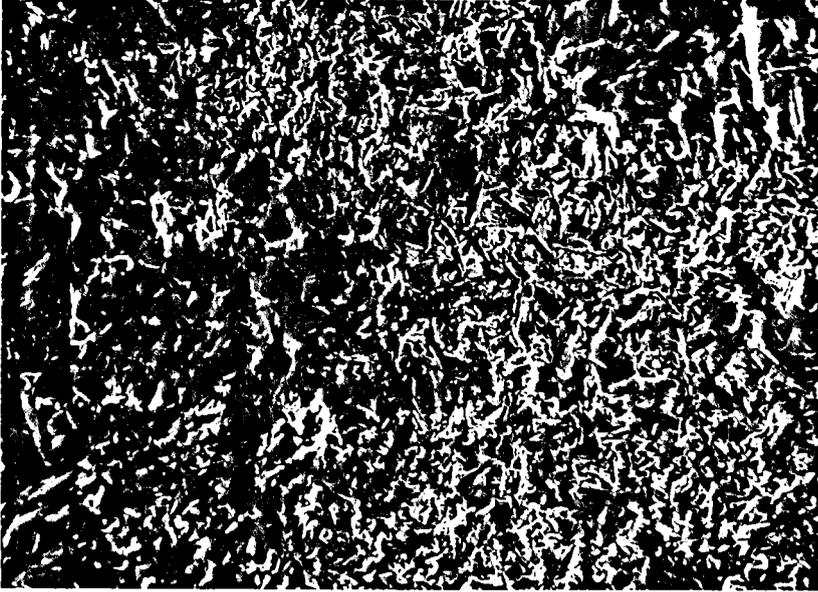


Figure IV-29 : Variation du rapport d'intensité des pics de diffraction des rayons X relatifs aux phases 2201 et 2212 en fonction de la température de recuit

Les micrographies (MEB) de la figure IV-30 permettent d'observer l'évolution microstructurale du matériau avec la température de recuit. **L'augmentation de la température se traduit par une croissance significative de la taille de grains.** En effet, pour $T \leq 820^\circ\text{C}$, la densification du matériau est incomplète, les grains formés sont de taille modeste et coexistent avec des particules dont la taille ($\sim 20 \mu\text{m}$) reste relativement constante. D'après l'analyse à la microsonde électronique, ces bâtonnets sont les cuprates du type 14/24 dont la composition pour $T = 800^\circ\text{C}$ est égale à $\text{Sr}_{8.96} \text{Ca}_{5.43} \text{Cu}_{24} \text{O}_{37.58}$. A partir de 830°C , la matrice supraconductrice est constituée de grains de taille beaucoup plus importante ($> 100 \mu\text{m}$) avec une texture prononcée. De plus, à 840°C , une cartographie X des éléments met en évidence une répartition homogène des phases secondaires dans la matrice 2201. Pour les températures de 850°C et de 860°C , on continue d'observer le phénomène de croissance des grains mais les observations microstructurales révèlent l'apparition de deux nouvelles phases. La première est le cuprate déjà évoqué lors de l'étude du traitement flash dont la composition est $\text{Ca}_{1.71} \text{Sr}_{0.32} \text{Cu} \text{O}_{2.62}$. Il peut atteindre des tailles supérieures à $100 \mu\text{m}$. La composition de l'autre phase secondaire, qui se présente sous la forme de petites particules ségréguées, est déficitaire en cuivre : $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{1.86} \text{Ca}_{1.57} \text{O}_{8.6}$.

Ces résultats montrent la forte dépendance de la microstructure du matériau avec la température de recuit. Des variations de seulement 10°C provoquent une modification de l'assemblage des phases et de la morphologie des grains supraconducteurs.

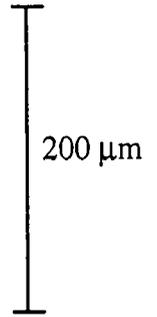
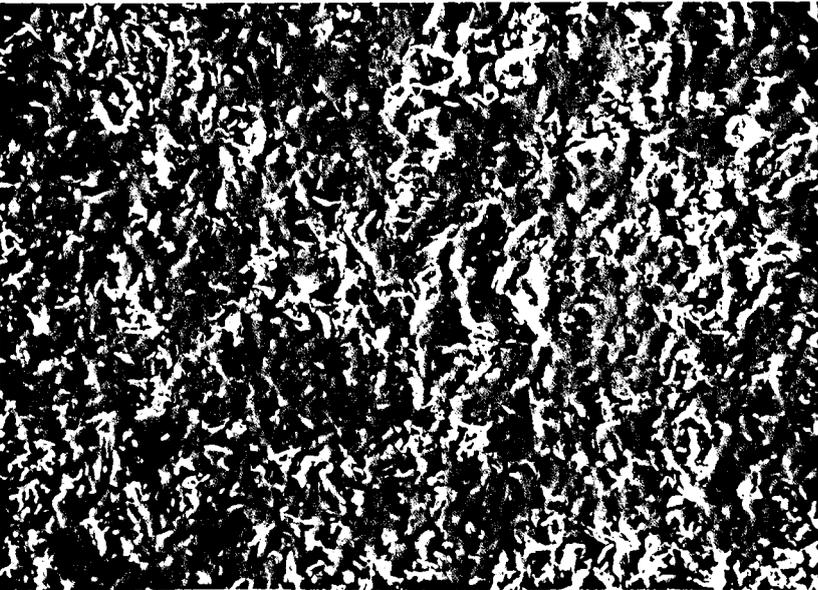
$T = 800^{\circ}\text{C}$



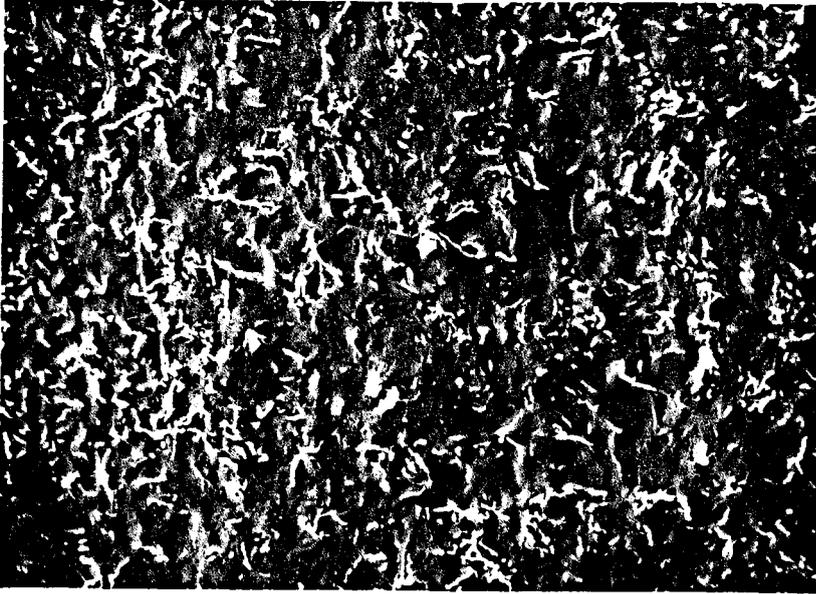
$T = 810^{\circ}\text{C}$



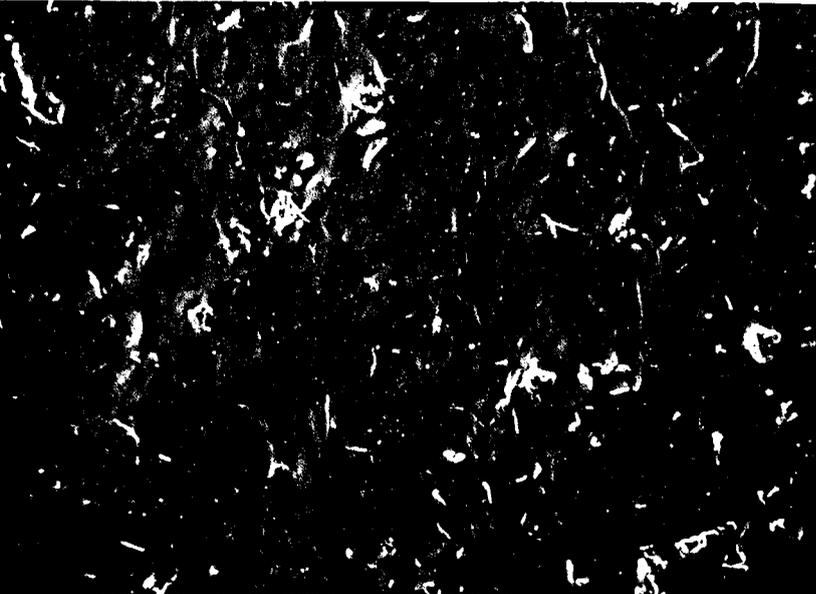
$T = 820^{\circ}\text{C}$



$T = 830^{\circ}\text{C}$

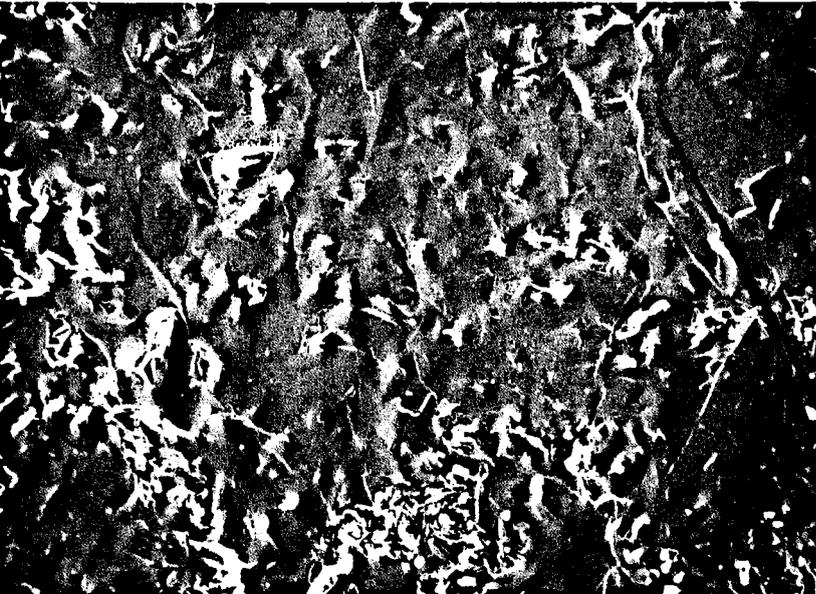


$T = 840^{\circ}\text{C}$

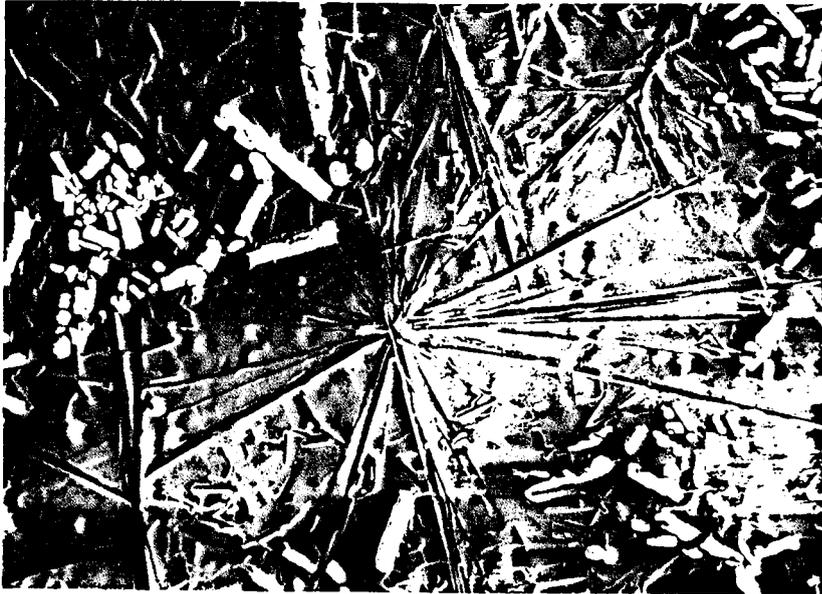


200 μm

$T = 850^{\circ}\text{C}$



$T = 860^{\circ}\text{C}$



200 μm

Figure IV-30 : Micrographies (MEB) de la surface du matériau pour des températures de recuit variant de 800 à 860°C

Afin de compléter cette étude, nous avons analysé la composition des grains supraconducteurs 2212 en fonction de la température. La figure IV-31 représente l'évolution de la concentration des éléments Bi, Sr et Ca (Cu est fixé à 2) en fonction de la température de recuit (toujours pour une durée de traitement constante de 1 h).

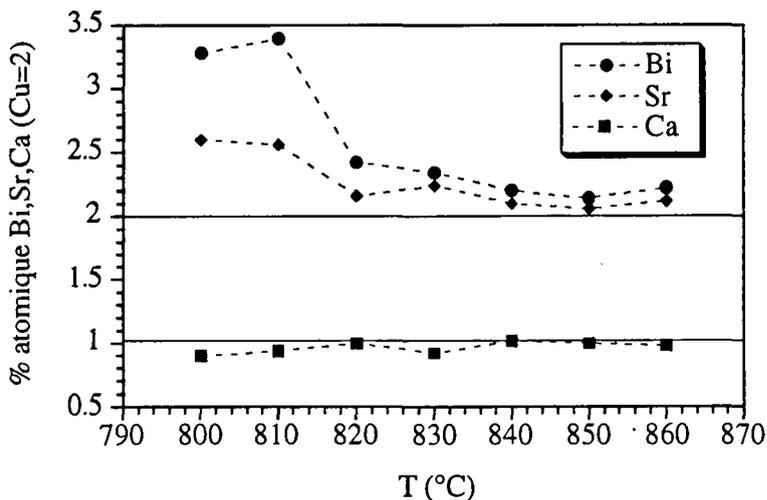


Figure IV-31 : Variation de la composition de la solution solide 2212 en fonction de la température de recuit.

La composition moyenne de la phase 2212 évolue fortement avec la température de recuit. En effet, pour $T \leq 820^{\circ}\text{C}$, les grains supraconducteurs sont excédentaires en bismuth et en strontium et, par exemple à 800°C, la composition de la solution solide 2212 est

Bi_{2.56} Sr_{2.06} Ca_{0.73} Cu_{1.63} O_y (la composition est ici normalisée en prenant une somme cationique égale à 7). Comme l'indiquent les analyses microstructurales précédentes, la présence des grains de phase 2201 reflète le faible taux de conversion à ces températures (800-820°C). De ce fait, la matrice est constituée d'un mélange intime de grains 2201 et 2212 d'où la composition intermédiaire mesurée à la microsonde. De plus, les grains 2212 formés contiennent un nombre important d'**intercroissances de 2201**, ce qui provoque une déviation de la composition par rapport à la stœchiométrie "idéale" 2212. L'asymétrie et l'élargissement des pics (008) et (0012) dans le diagramme de diffraction des rayons X confirme cette imperfection des grains supraconducteurs. Pour $T \geq 830^\circ\text{C}$, le nombre d'intercroissances diminue, les grains deviennent parfaits et la composition de la solution solide supraconductrice est, à $T = 840^\circ\text{C}$, **Bi_{2.09} Sr_{2.02} Ca_{0.97} Cu_{1.92} O_y**.

Les figure IV-32 et IV-33 représentent respectivement l'influence de la température de recuit sur la température critique (T_{conset} et T_{coffset}) et la densité de courant critique J_c .

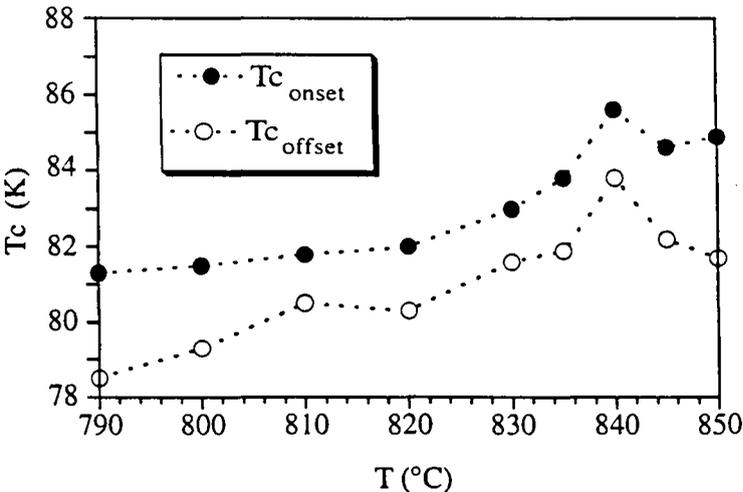


Figure IV-32 : Variation de la température critique (T_{conset} et T_{coffset}) en fonction de la température de recuit (durée du recuit = 1 h)

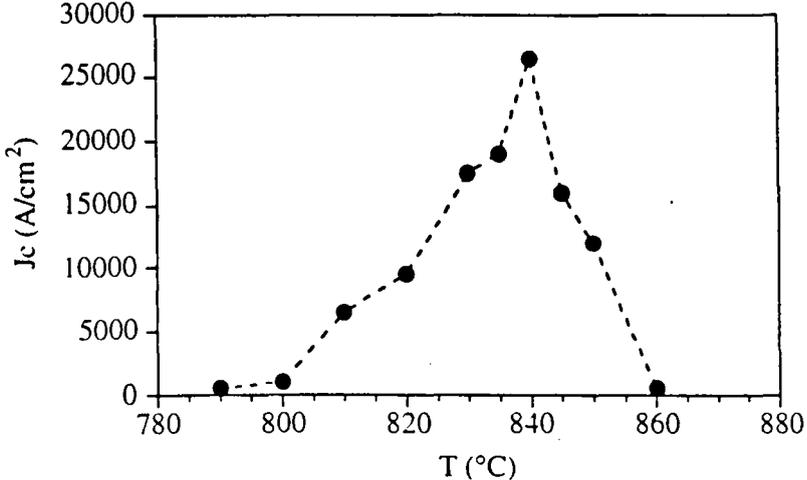


Figure IV-33 : Variation de la densité de courant critique (77K, 0T) en fonction de la température de recuit (durée du recuit = 1 h)

La température critique augmente avec la température de recuit et atteint son optimum à 840°C. A partir de 845°C, on note une diminution significative de la température critique. La transition résistive est large pour $T < 810^\circ\text{C}$ et $T > 840^\circ\text{C}$ et reste à peu près constante entre 810°C et 840°C avec des valeurs inférieures à 2 K.

La densité de courant critique est quasiment nulle pour des températures de recuit de 790°C et de 800°C. Ensuite, elle augmente avec la température pour atteindre une valeur moyenne de 30 000 A/cm² à 840°C. Avec des températures de recuit supérieures à 840°C, la densité de courant critique décroît de nouveau pour devenir nulle à $T = 860^\circ\text{C}$. On peut noter que des variations de seulement 5°C autour de la température optimale provoquent une chute importante des propriétés supraconductrices.

Ainsi, les propriétés de transport de nos rubans supraconducteurs Bi 2212/Ag sont parfaitement corrélées avec la microstructure observée pour les différentes températures de recuit. En effet, pour $T \leq 820^\circ\text{C}$, la faible taille des grains, la présence d'intercroissances de 2201 et l'existence de phases secondaires (cuprates, 2201) sont des éléments défavorables au transport du courant et les valeurs de J_c restent inférieures à 10 000 A/cm². A partir de 830°C, la croissance bidimensionnelle de la 2212, la pureté des grains avec une composition qui tend vers la stœchiométrie 2212 et la diminution de la fraction volumique des phases non supraconductrices permet d'atteindre à 840°C de façon reproductible des densités de courant critique élevées de l'ordre de 30 000 A/cm². Pour $T \geq 850^\circ\text{C}$, la formation et la croissance importante de deux nouvelles phases secondaires (cuprate et phase sans cuivre) créent un obstacle au passage du courant et une dégradation des performances supraconductrices.

Afin d'explicitier les raisons de la forte modification de la microstructure en fonction de la température de recuit et de la valeur optimale de 840°C, nous avons réalisé une analyse thermique différentielle de l'échantillon à l'issue du traitement final de formation de la phase supraconductrice 2212. La figure IV-34 est la courbe obtenue pour un échantillon recuit préalablement 1 h à 840°C.

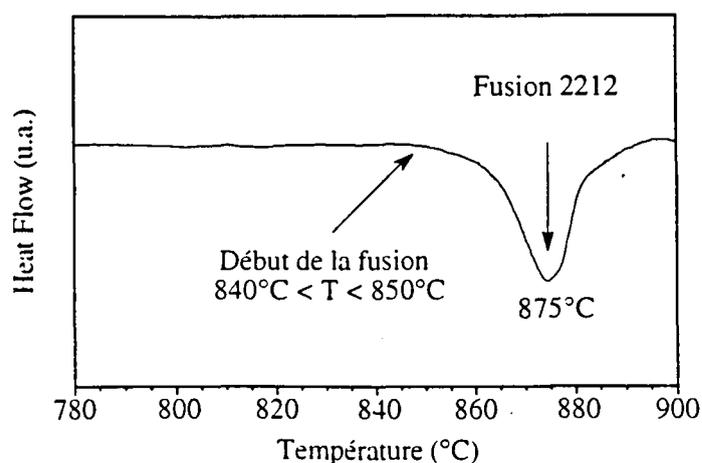


Figure IV-34 : ATD (10°C/min sous air, creuset en platine) du ruban supraconducteur après un traitement thermique final de 1 h à 840°C

Les phénomènes endothermiques de fusion de la phase sans cuivre et de la solution solide 2201 (voir courbe ATD de la figure IV-18) sont absents confirmant bien la disparition de ces deux phases au profit de la phase supraconductrice 2212. En effet, l'unique événement thermique subsistant dans cette analyse thermique différentielle correspond à la fusion de la solution solide 2212 ($T_{pic} = 875^{\circ}C$). En considérant la déviation par rapport à la ligne de base, on peut remarquer que ce phénomène de décomposition débute vers $845^{\circ}C$.

A la lumière de ces différents résultats (ATD, analyses microstructurales et performances supraconductrices), on peut dire que :

- pour $T < 820^{\circ}C$, la fusion des phases présentes à l'issue du traitement flash (phase 2201 et phase sans cuivre) n'est pas totale et, vue la faible quantité de liquide présente à la température de recuit final, la réactivité est faible. Aussi, la dissolution des cuprates est incomplète et les grains 2212 formés sont de petite taille, imparfaits (intercroissances) et mal connectés. Cette microstructure conduit à de faibles propriétés supraconductrices.

- pour $820^{\circ}C \leq T \leq 840^{\circ}C$, le système est composé d'un liquide riche en bismuth (fusion totale de la phase 2201 et de la phase sans cuivre) et de particules solides, les cuprates du type $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41-x}$. La réactivité est forte avec un régime liquide/solide. La microstructure supraconductrice finale est homogène avec des grains 2212 extrêmement texturés, fortement allongés dans le plan du ruban et parfaitement connectés. De plus, la densité de courant critique optimale ($\approx 30\ 000\ A/cm^2$ ($77K$, $0T$)) est atteinte en effectuant le recuit à la température limite de la fusion de la phase 2212 ($840^{\circ}C$).

- pour $T > 840^{\circ}C$, la phase 2212 fond (fusion péritectique). Ce phénomène de décomposition s'accompagne de la formation de deux nouvelles phases secondaires : un cuprate riche en calcium et une phase sans cuivre. La croissance et la coalescence de ces particules bloquent le passage du courant et les performances supraconductrices chutent de façon dramatique.

Avec cet examen de l'influence de la température de recuit, nous avons étudié la "thermodynamique" de notre système, mais qu'en est-il de la cinétique? La figure IV-35 représente la variation du rapport d'intensité des pics de diffraction $I(2212)/(I(2201)+I(2201))$ pour des échantillons recuits à différentes températures pendant 16 h (cette courbe est analogue à celle de la figure IV-29 pour laquelle la durée de maintien était de 1 h).

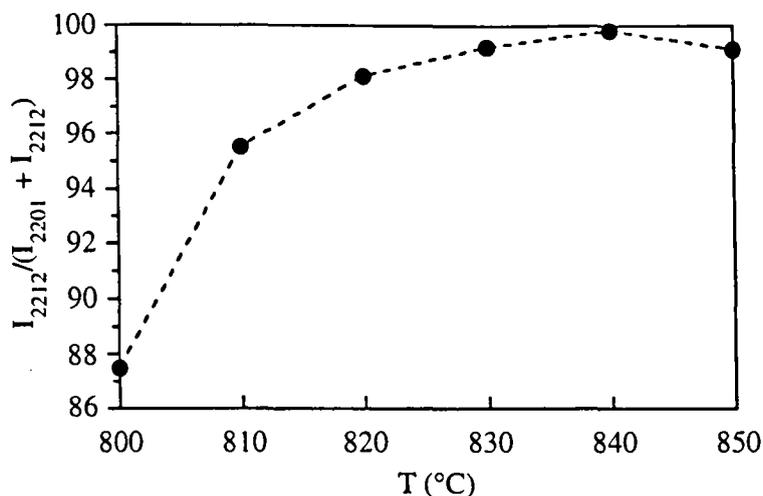


Figure IV-35 : Variation du rapport d'intensité des pics de diffraction des rayons X relatifs aux phases 2201 et 2212 en fonction de la température de recuit pour une durée de 16 h

Par comparaison avec la figure IV-29, on peut remarquer que, pour $T < 820^{\circ}\text{C}$, l'augmentation de la durée de maintien entraîne un accroissement de la fraction volumique de phase 2212 formée. De plus, comme pour une durée de traitement de 1 h, la température optimale reste 840°C . Cependant, les mesures électriques montrent qu'avec un traitement de 16 h à 840°C , la densité de courant critique des échantillons diminue. Afin d'expliquer les raisons de cette décroissance des performances supraconductrices et de comprendre les phénomènes mis en jeu, nous avons étudié l'influence de la durée de traitement lors d'un recuit à 840°C .

V.3.c. Influence de la durée de traitement - Cinétique du système

Afin d'étudier l'influence de la durée de traitement sur la formation de la phase supraconductrice 2212, une série d'échantillons a été recuite à la température optimale de 840°C pendant une durée variant de 15 min à 60 h. Les autres paramètres (vitesse de chauffe et vitesse de refroidissement) sont inchangés lors des expériences. Comme pour l'effet de la température de recuit, nous avons systématiquement caractérisé la microstructure et déterminé les grandeurs supraconductrices.

D'après la diffraction des rayons X, on peut évaluer, comme précédemment, l'avancement de la réaction. La figure IV-36 représente la variation du rapport d'intensité des pics (2201 et 2212) en fonction de la durée de traitement à 840°C.

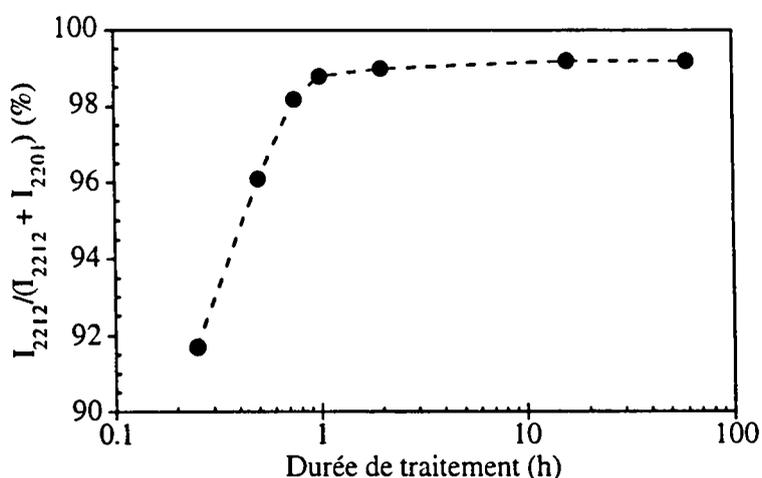


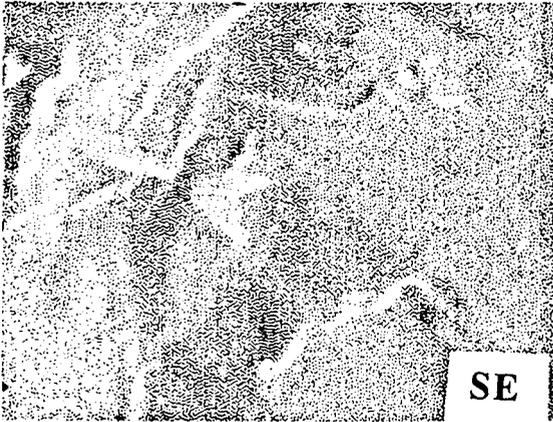
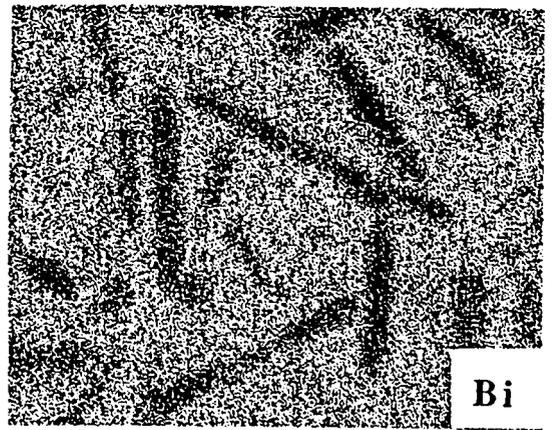
Figure IV-36 : Variation du rapport d'intensité des pics de diffraction des rayons X relatifs aux phases 2201 et 2212 en fonction de la durée de recuit (pour $T = 840^\circ\text{C}$) (échelle logarithmique)

Cette courbe met clairement en évidence **une cinétique de formation de la phase 2212 extrêmement rapide**. Après seulement 15 minutes de recuit, une forte proportion des grains 2201 a disparu au profit de la phase supraconductrice 2212. De plus, cette expérience suggère **un changement du régime de cinétique réactionnelle avec le temps de recuit**. En effet, lors de la première heure, la quantité de phase 2212 formée augmente rapidement avec le temps puis elle est beaucoup plus lente et le rapport d'intensité des pics de diffraction (2201 et 2212) est quasiment identique pour l'échantillon recuit 1 h et celui recuit 60 h.

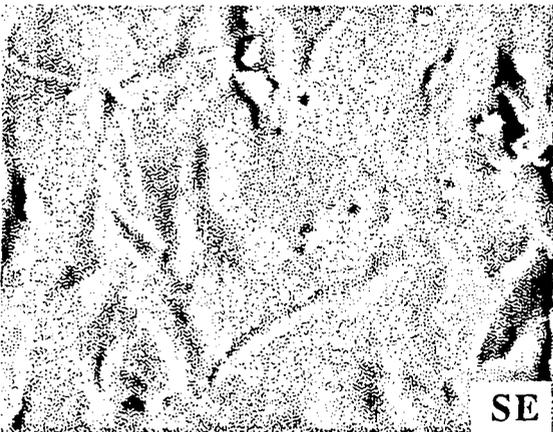
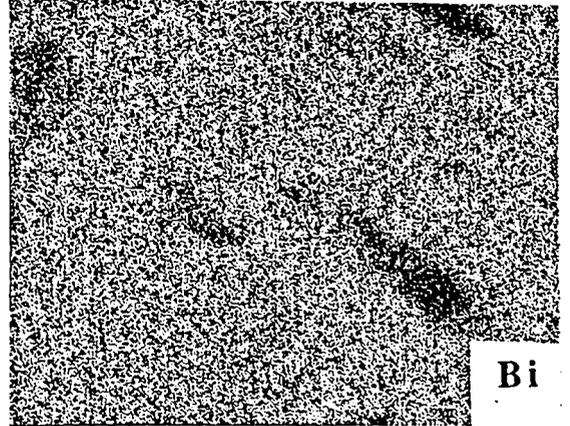
La figure IV-37 regroupe les micrographies (MEB) et les cartographies X du bismuth pour les échantillons recuits 15 min, 30 min, 1 h et 60 h. L'image du bismuth permet de bien visualiser les cuprates qui en sont dépourvus.



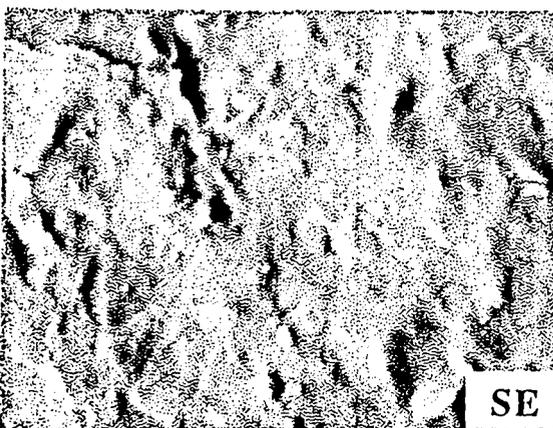
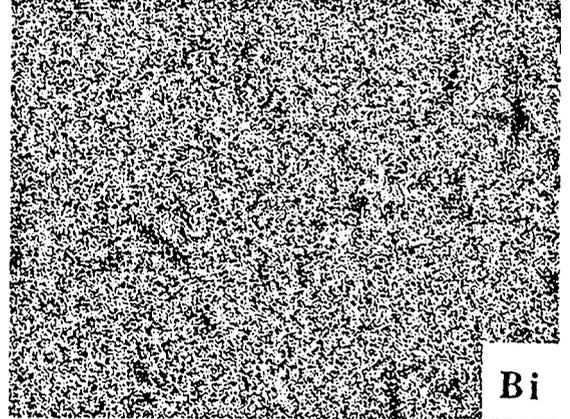
15 min



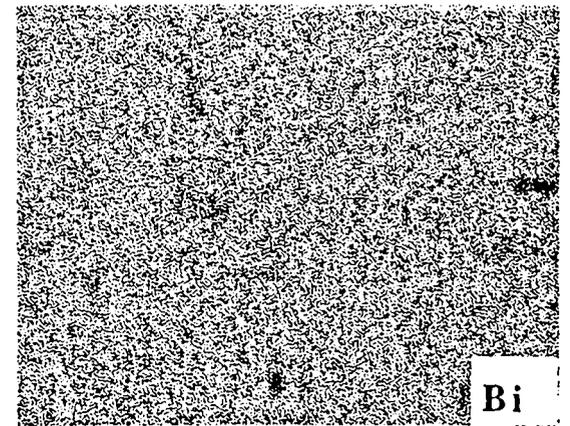
30 min



1 h



60 h



50 μ m

Figure IV-37 : Micrographies et cartographies X du bismuth pour des échantillons recuits 15 min, 30 min, 1 h et 60 h

La microstructure de l'échantillon recuit durant 15 min à 840°C présente de fortes similitudes avec l'échantillon obtenu à l'issue du traitement flash ($t = 0$). En effet, les cuprates (composition : $\text{Sr}_{8.78} \text{Ca}_{7.92} \text{Cu}_{24} \text{O}_{46.5}$) coexistant avec la matrice sont nombreux et de taille voisine de 20 microns. De plus, les grains 2212, dont la composition est $\text{Bi}_{2.59} \text{Sr}_{2.08} \text{Ca}_{1.21} \text{Cu}_2 \text{O}_{8.26}$, sont imparfaits avec des intercroissances de phase 2201. En parfaite corrélation avec le spectre de diffraction des rayons X, l'analyse quantitative à la microsonde montre la présence de grains de 2201 (composition : $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{1.39} \text{Ca}_{0.80} \text{Cu}_1 \text{O}_{6.79}$).

Après 30 minutes de recuit, la fraction volumique de cuprates du type $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ (composition identique au 15 min) est beaucoup plus faible. On observe, également, la formation de phases secondaires peu nombreuses de composition $\text{Ca}_{1.82} \text{Sr}_{0.32} \text{Cu}_1 \text{O}_{2.65}$. La composition de la matrice supraconductrice, $\text{Bi}_{2.18} \text{Sr}_{1.98} \text{Ca}_{1.02} \text{Cu}_2 \text{O}_{8.40}$, indique une diminution des intercroissances de 2201 dans la phase 2212. Enfin, la phase 2201 est absente de la surface du ruban supraconducteur.

Après 60 minutes de recuit, on retrouve la microstructure déjà détaillée précédemment. Les cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ sont absents de la surface du ruban supraconducteur. Seuls subsistent quelques cuprates riches en calcium. Les grains de 2212, très allongés et parfaitement texturés, ont une composition proche de celle de l'échantillon recuit 30 minutes. Les gouttes, évoquées précédemment, sont nombreuses. On peut remarquer que ces analyses microstructurales sont les mêmes pour un recuit de 45 minutes.

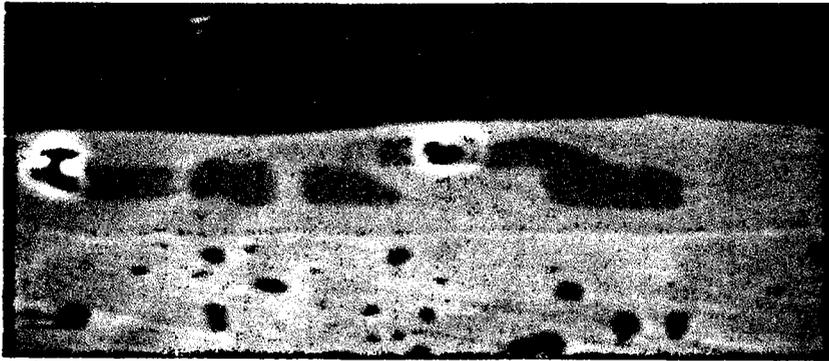
Un recuit de 60 h n'entraîne pas de modifications structurales importantes. En effet, la composition des grains 2212 ($\text{Bi}_{2.24} \text{Sr}_2 \text{Ca}_{1.12} \text{Cu}_2 \text{O}_{8.28}$), la nature et la quantité des phases secondaires sont inchangées par rapport à un recuit de 1 h. La seule différence réside dans le nombre de gouttes qui recouvrent maintenant la totalité de la surface du ruban supraconducteur.

Afin de compléter cette analyse, nous avons effectué des sections transverses des différents échantillons. La figure IV-38 représente les sections des échantillons recuits 15 min, 60 min et 60 h.

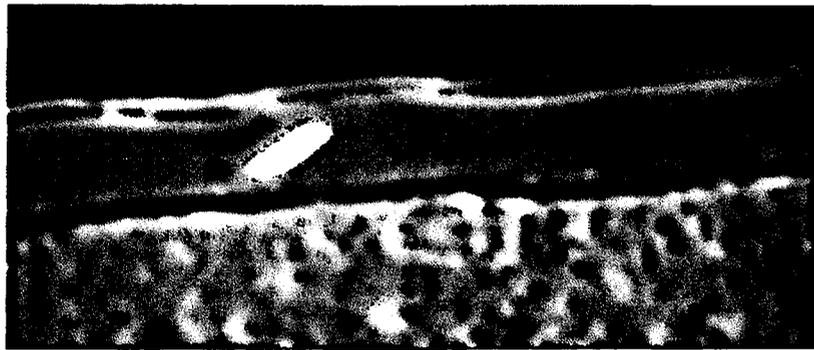
15 min



60 min



60 h



10 μm

Figure IV-38: Sections transverses (MEB) des échantillons recuits 15 min, 60 min et 60 h

Après un recuit de 15 minutes, le matériau est très polyphasé. En effet, on retrouve une fraction volumique importante des deux phases présentes à l'issue du traitement flash ($t = 0$) : la phase isolante (composition : $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{1.59} \text{Ca}_{0.70} \text{O}_{5.89}$) et la phase sans bismuth (composition : $\text{Sr}_{8.57} \text{Ca}_{7.04} \text{Cu}_{24} \text{O}_{43.5}$). La quantité de 2212 formée est faible et sa composition, $\text{Bi}_{2.47} \text{Sr}_{2.13} \text{Ca}_{1.04} \text{Cu}_2 \text{O}_{8.60}$, indique la présence d'intercroissances et de grains 2201 à ce stade du recuit.

Avec 1 h de recuit, la section est beaucoup plus homogène avec une matrice supraconductrice dont la composition est analogue à celle de la surface ($\text{Bi}_{2.26} \text{Sr}_{2.04} \text{Ca}_{1.08} \text{Cu}_2 \text{O}_{7.92}$). On observe peu de grains de la solution solide 2201. La phase sans cuivre $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{2-x} \text{Ca}_x \text{O}_y$ a disparu au profit d'une phase de composition $\text{Bi}_2 \text{Sr}_{2.33} \text{Ca}_{1.48} \text{O}_{6.45}$ dont la fraction

volumique est faible. La fraction des cuprates de composition $\text{Sr}_{8.85} \text{Ca}_{6.16} \text{Cu}_{24} \text{O}_{39.3}$ a diminué mais ces phases restent importantes au cœur du ruban supraconducteur.

Pour 60 h de recuit, les observations sont identiques à celles énoncées pour un recuit de 1 h. La composition de la phase 2212 est constante ($\text{Bi}_{2.12} \text{Sr}_{2.02} \text{Ca}_{1.14} \text{Cu}_2 \text{O}_{8.10}$). La taille et la fraction volumique des cuprates $\text{Sr}_{8.74} \text{Ca}_{6.74} \text{Cu}_{24} \text{O}_{41.5}$ ne semblent guère affectées par la durée de maintien à 840°C.

Les figures IV-39 et IV-40 illustrent respectivement la variation de la température critique (T_{conset} et T_{coffset}) et la densité de courant critique en fonction de la durée de traitement.

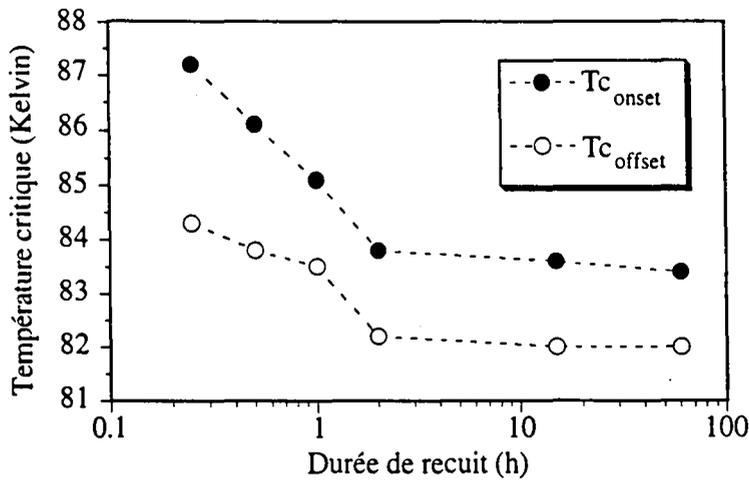


Figure IV-39 : Variation de la température critique (T_{conset} et T_{coffset}) en fonction de la durée de traitement (pour $T = 840^\circ\text{C}$) (échelle logarithmique)

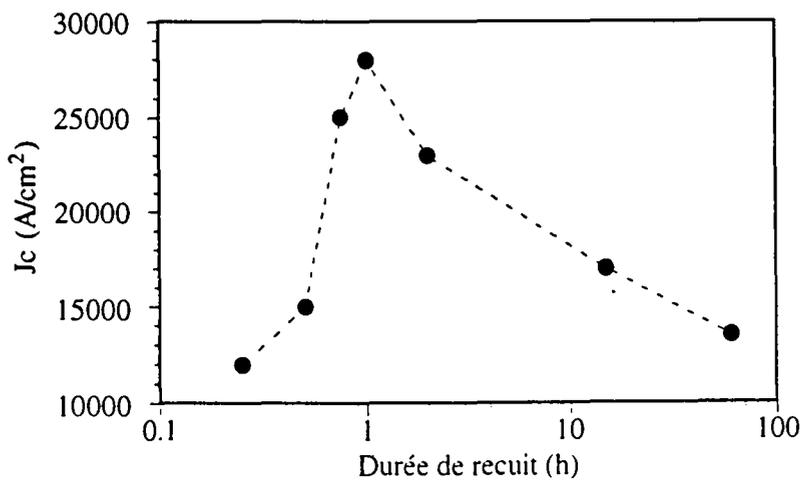


Figure IV-40 : Variation de la densité de courant critique (77 K, 0T) en fonction du temps de maintien à 840°C (échelle logarithmique)

La température critique de nos rubans supraconducteurs 2212/Ag diminue avec la durée de traitement. En effet, un échantillon recuit 15 minutes présente une T_{Conset} supérieure à 87 K. La décroissance de la température critique est rapide lors des deux premières heures puis ralentit pour des recuits de plus longue durée et $T_{\text{Conset}}(t = 60 \text{ h}) = T_{\text{Conset}}(t = 2 \text{ h})$. La largeur de la transition résistive diminue fortement lors de la première heure du recuit puis reste quasiment constante jusqu'à une durée de maintien de 60 h.

Comme nous l'avons évoqué dans les chapitre I et II, différentes études montrent que la température critique du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ dépend de sa composition et de la teneur en oxygène.

Hormis pour un temps de 15 minutes pour lequel la présence d'intercroissances et de grains de 2201 modifient fortement la composition, nos analyses quantitatives des grains supraconducteurs ne suggèrent pas d'évolution significative de la composition de la solution solide 2212 en fonction de la durée de maintien. Par conséquent, la composition cationique (la composition en oxygène est inaccessible) ne permet pas d'expliquer ce phénomène de chute de la température critique avec des recuits de longue durée. Nous devons donc considérer le problème de l'oxygénation du matériau lors du recuit.

A l'issue du traitement flash, le matériau polyphasé obtenu est déficitaire en oxygène et, lors du recuit isotherme, la formation de la phase 2212 nécessite une absorption d'oxygène. B. Heeb et coll. ont étudié la variation de la teneur en oxygène en fonction du temps lors d'un recuit à 850°C sous air d'une poudre 2212 préalablement fondue à 930°C et trempée [8]. La figure IV-41 montre que l'absorption d'oxygène est rapide au début du traitement puis devient stationnaire à partir de 3 heures de recuit. Ces résultats suggèrent que, dans notre cas, après un traitement de 1 h à 840°C , la quantité d'oxygène absorbée est suffisante pour la formation de la phase 2212 et **des recuits plus longs provoquent un surdopage en oxygène de la phase supraconductrice 2212 qui se traduit par une chute de la température critique.**

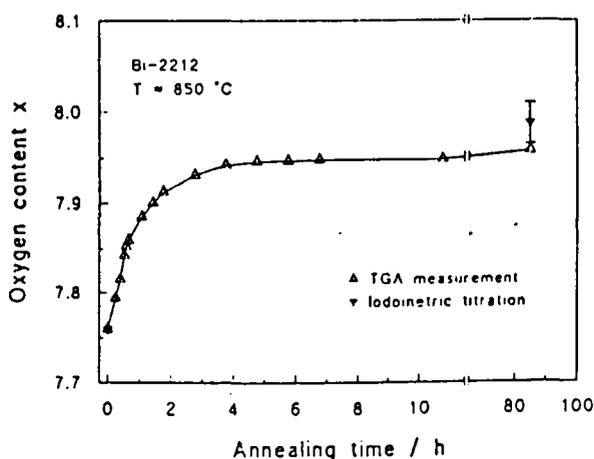


Figure IV-41 : Variation de la teneur en oxygène x dans $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ en fonction de la durée de maintien à 850°C sous air

La densité de courant critique augmente rapidement après 30 minutes de recuit à 840°C pour atteindre une valeur maximale au bout de 1 heure (28 000 A/cm² pour cet échantillon). On peut remarquer qu'un recuit de seulement 15 minutes permet d'atteindre déjà un Jc de 12 000 A/cm². Pour des durées de maintien supérieures à 1 h, on constate une décroissance du Jc à 77 K et, après 60 h, la densité de courant critique de l'échantillon n'est plus que de 13 000 A/cm².

On doit signaler que la densité de courant critique est influencée par le rapport T_{mes}/T_c . A 77 K, les valeurs de Jc mesurées sont très dépendantes de la température critique et la baisse de Jc observée s'explique par la chute de la Tc des échantillons traités plus d'une heure. Nous verrons plus loin (§ IV.4) que cette valeur optimale est confirmée à plus basse température (4.2 K).

La corrélation entre la microstructure et les performances électriques de nos rubans supraconducteurs permet d'établir une durée de maintien optimale de 1 h. En effet, après un recuit de 1 h à 840°C, la disparition des phases présentes dans le matériau polyphasé obtenu après le traitement flash (2201, phase sans cuivre et cuprate) est presque complète. La phase supraconductrice résultante est caractérisée par des grains 2212 de grandes dimensions et parfaitement texturés. En outre, le changement de la stœchiométrie cationique de la solution solide supraconductrice en fonction de la durée de maintien montre qu'après un recuit de 1 h, la composition des grains se rapproche de la stœchiométrie 2212. Enfin, comme l'indique la faible évolution de la composition des grains et de la fraction volumique des phases secondaires résiduelles, des recuits plus longs ne modifient pas la microstructure et entraînent même une chute de la température critique due à un état surdopé de la phase 2212. Cette analyse suggère qu'un recuit de seulement 1 h permet d'atteindre un certain équilibre du système.

Afin d'éclaircir cette cinétique de formation exceptionnellement rapide de la phase 2212 dans notre procédé, nous avons réalisé des analyses thermiques différentielles sur des échantillons recuits plus ou moins longtemps. La figure IV-42 représente les courbes pour des durées de maintien de 5 min, 30 min et 60 min.

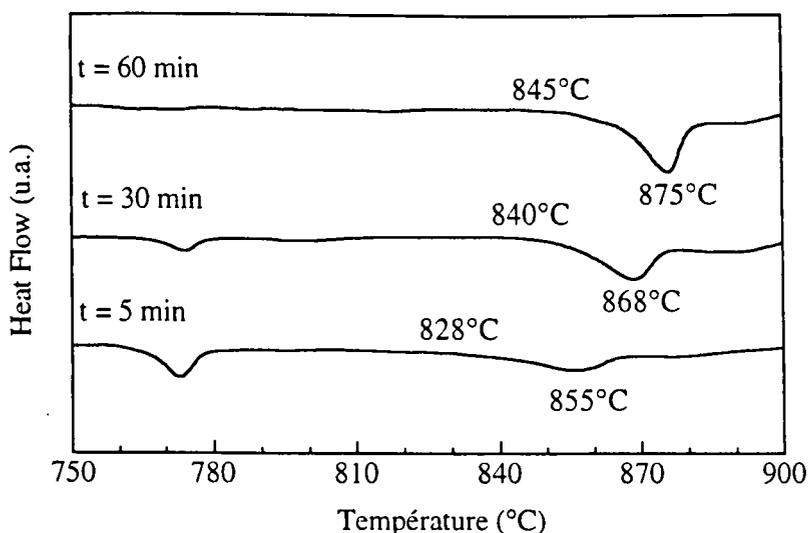


Figure IV-42: ATD ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous air, creuset en platine) du ruban supraconducteur après un traitement thermique final de 5min, 30min et 60min à 840°C
 Les températures indiquent les onset et les maximum d'intensité des pics.

Pour $t = 5$ min, en accord avec l'analyse de la section transverse du ruban, le pic endothermique de la fusion de la phase sans cuivre est encore présent ($T_{\text{pic}} = 772^{\circ}\text{C}$). Le second évènement thermique exprime la fusion de la phase 2212 formée. La largeur du pic est importante avec une fusion qui débute à 828°C pour terminer à 855°C . Le nombre élevé d'intercroissances de 2201 dans la 2212 et la présence de grains de 2201 dans la microstructure à ce stade du recuit expliquent la température de fusion basse et l'étalement du phénomène. Comparativement à l'ATD réalisée sur le matériau polyphasé obtenu après le traitement flash ($t = 0$ min) (figure IV-18), le système est dans un état intermédiaire.

Pour $t = 30$ min, l'intensité du pic à 775°C est beaucoup plus faible confirmant la consommation d'une quantité importante de la phase sans cuivre. On observe également une augmentation de la température de début de décomposition de la phase 2212 (840°C) s'expliquant par une composition des grains se rapprochant de la stœchiométrie 2212 et la disparition de la solution solide 2201.

Pour $t = 60$ min, seul le phénomène de fusion de la phase supraconductrice 2212 subsiste. L'allure du pic est similaire à celle de l'échantillon recuit 30 minutes. L'ATD d'un échantillon recuit 60 h à 840°C (non représenté ici) est identique à cette dernière courbe.

En conclusion, d'après les différents résultats précédents (diffraction des rayons X, microsonde, ATD), la phase supraconductrice 2212 se forme majoritairement dans la première heure du recuit isotherme. Cette formation rapide de la 2212 coïncide avec une forte décroissance de la fraction volumique de la phase 2201 et de la phase sans cuivre. **En effet, à 840°C , il est clair que la phase sans cuivre ($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$) et la phase 2201 ont formé un liquide riche en bismuth. Ce liquide, qui réagit avec les cuprates (phases solides à 840°C sous air), accélère la mobilité de l'oxygène et la diffusion des atomes**

dans le matériau, deux éléments nécessaires à la formation de la 2212. Le mécanisme de croissance de la 2212 sera discuté plus loin. Lorsque la phase liquide a disparu (1 h), la cinétique est contrôlée par une diffusion à l'état solide. La formation de la 2212 est significativement ralentie et **des durées de maintien plus longues ne permettent pas de diminuer la fraction volumique des phases non supraconductrices résiduelles (essentiellement les cuprates $Sr_{14-x}Ca_xCu_{24}O_{41-x}$).**

Afin de boucler l'étude de l'influence des paramètres du traitement thermique sur la microstructure et les performances de nos rubans supraconducteurs, nous avons examiné l'effet de la vitesse de refroidissement.

IV.3.d. Influence de la vitesse de refroidissement

Une série d'échantillons a été recuite selon la procédure optimale (introduction rapide dans le four préalablement chauffé et maintien durant 1 h à 840°C) en faisant varier la vitesse de trempe. Les différentes vitesses de refroidissement employées sont normalisées par rapport à la vitesse maximale possible (V_{rm}), pour laquelle la vitesse de translation de la tige (figure IV-4) est égale à 600 cm/min. Dans ces conditions, la vitesse de refroidissement est de l'ordre de 500°C/s.

Les spectres de diffraction des rayons X d'échantillons recuits à des vitesses de refroidissement V_{rmax} , $0.3 V_{rmax}$, $0.1 V_{rmax}$ et $0.01 V_{rmax}$ sont rigoureusement identiques. Le rapport d'intensité des pics 2201 et 2212 reste constant quelle que soit la vitesse de refroidissement utilisée. De plus, une observation en microscopie optique de la surface du matériau n'indique pas de modifications de la taille des grains ou des phases en présence. Nous avons estimé qu'une analyse microstructurale plus complète n'était pas nécessaire. En effet, ces résultats montrent que **la microstructure de nos rubans supraconducteurs 2212/Ag est peu sensible à la vitesse de refroidissement utilisée** et dans la gamme étudiée, on n'observe pas de décomposition de la phase 2212 lors du refroidissement.

Les figures IV-43 et IV-44 décrivent respectivement la variation de la température critique et de la densité de courant critique en fonction de la vitesse de refroidissement.

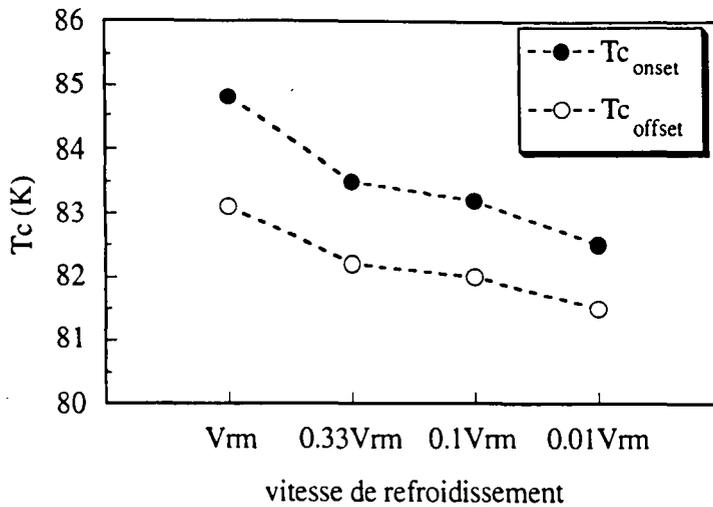


Figure IV-43 : Variation de la température critique (T_{conset} et $T_{coffset}$) en fonction de la vitesse de refroidissement avec $V_{rm} \approx 500^\circ\text{C/s}$ (échantillon recuit 1 h à 840°C)

La température critique diminue avec la vitesse de refroidissement. Ce phénomène est dû à un enrichissement du matériau en oxygène. Avec des vitesses lentes, le surdopage de la phase supraconductrice provoque une chute de la température critique. La largeur de transition résistive n'évolue pas en fonction de la vitesse de refroidissement.

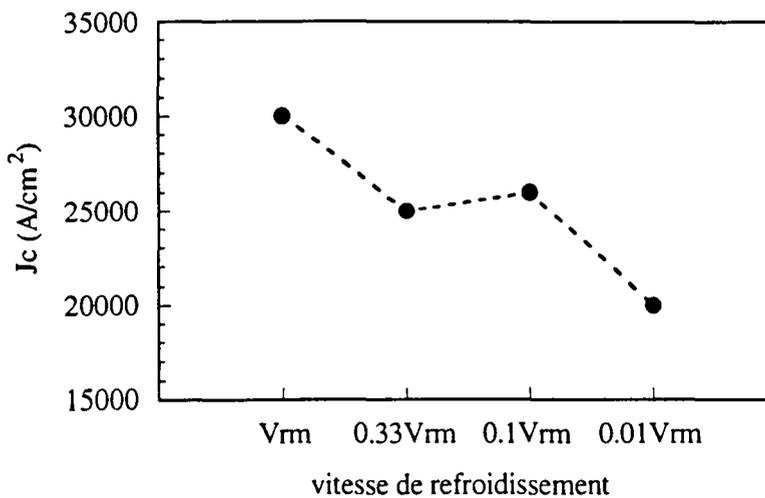


Figure IV-44: Variation de la densité de courant critique (77 K , 0T) en fonction de la vitesse de refroidissement avec $V_{rm} \approx 1000^\circ\text{C/s}$

La densité de courant critique diminue faiblement avec la vitesse de refroidissement. Pour la vitesse la plus lente étudiée, la densité de courant critique reste élevée avec une valeur de $20\,000\text{ A/cm}^2$. Etant donnée la chute de la température critique en fonction de la vitesse de refroidissement observée ci-dessus, on aurait pu s'attendre à une dégradation plus marquée de la valeur de J_c . Une hypothèse pouvant expliquer ce résultat est la fissuration de nos échantillons. En effet, vue la différence des coefficients de dilatation entre le substrat et la

céramique supraconductrice ($\alpha_{Ag} = 21.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{2212} = 13.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), il n'est pas incohérent de penser qu'un refroidissement rapide induit des fissures dans le matériau final. Ce point mériterait une étude plus détaillée.

En conclusion, la vitesse de refroidissement ne constitue pas un paramètre critique du traitement thermique de formation de la phase 2212 supraconductrice. Les vitesses de refroidissement étudiées évitent tout phénomène de décomposition de 2212 et modifient faiblement les valeurs de densité de courant critique. La majorité de nos échantillons ont été élaborés avec une vitesse de refroidissement maximale.

En résumé, cette étude des paramètres du traitement thermique de formation de la phase supraconductrice 2212 a permis l'optimisation de la microstructure de nos rubans supraconducteurs et les points principaux mis en évidence sont :

(1) la vitesse de montée en température est un paramètre crucial de notre traitement thermique. Une vitesse de chauffe extrêmement rapide accroît la taille des grains, favorise leur connexion et améliore l'homogénéité finale du matériau.

(2) la microstructure finale est très sensible à la température et le recuit doit être effectué à la limite de la fusion de la phase supraconductrice 2212 ($T_{\text{optimale}} = 840^\circ\text{C}$). A cette température, la réactivité du système est forte car la fraction de liquide, provenant de la fusion des phases 2201 et de la phase sans cuivre, est importante. A des températures trop basses, la faible réactivité du système entraîne une faible taille de grains et une mauvaise homogénéité du matériau. Pour $T \geq 850^\circ\text{C}$, la phase 2212 se décompose partiellement et cette réaction provoque la formation de deux nouvelles phases cristallines non supraconductrices.

(3) la cinétique de formation de la phase 2212 est rapide et supérieure à celle des procédés conventionnels de synthèse des supraconducteurs au bismuth. Un recuit de 1 h est suffisant pour atteindre la microstructure optimale. Pour des recuits plus longs, la microstructure n'évolue plus,

(4) la vitesse de refroidissement, dans la gamme étudiée, ne provoque pas de décomposition de la phase 2212.

L'amélioration des propriétés supraconductrices reflète parfaitement l'optimisation de la microstructure. Les valeurs de J_c atteintes de façon reproductibles à 77 K sont de l'ordre de $30\,000 \text{ A/cm}^2$ et elles se situent au meilleur niveau international sur ce composé. La valeur maximale obtenue est égale à $38\,000 \text{ A/cm}^2$.

Cette étude systématique des paramètres du traitement thermique de formation de la phase 2212 (traitement flash + recuit isotherme), associée à l'analyse de la procédure de dépôts électrochimiques séquentiels (Chapitre III), a permis d'établir **les conditions standards de réalisation de grandes longueurs de conducteurs**. Ce travail, aboutissement de la recherche en laboratoire est, actuellement en cours et l'état d'avancement sera rapidement présenté dans l'annexe II.

Même si l'amélioration de la microstructure est réelle, comme nous l'avons vu, des phases secondaires résiduelles restent présentes dans la matrice supraconductrice finale. Afin d'accroître encore les propriétés supraconductrices de nos rubans, nous avons tenté de résoudre ce problème.

IV.3.e. Problèmes des phases non supraconductrices

La figure IV-45 est la section transverse d'un échantillon présentant une densité de courant critique de $31\ 000\ \text{A/cm}^2$. Afin de mettre en évidence la structure des grains 2212, une attaque chimique a été effectuée à l'issue du polissage.

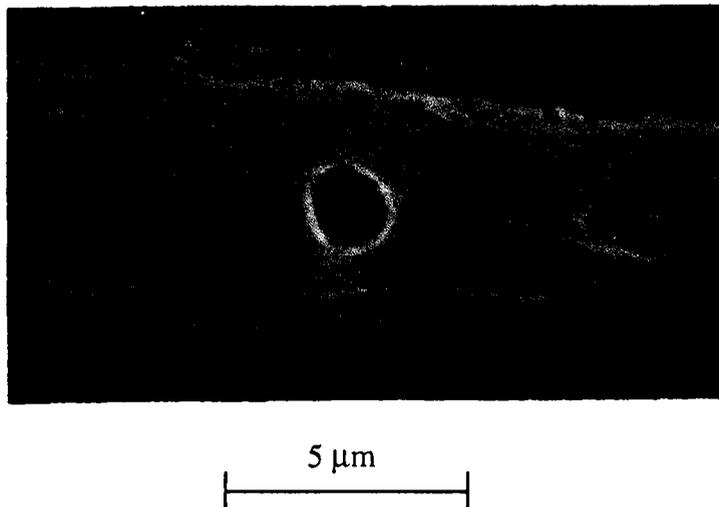


Figure IV-45: Micrographie (MEB) de la section transverse du ruban supraconducteur ($J_c=31\ 000\ \text{A/cm}^2$) après attaque chimique (immersion dans une solution de 1 vol d'acide perchlorique et de 99 vol de 2 butoxy-ethanol refroidie à 0°C pendant 1 minute)

D'après cette micrographie, l'alignement des grains supraconducteurs et l'homogénéité du matériau varient selon la position dans le ruban. A la surface, les plaquettes supraconductrices sont parfaitement alignées et la taille des phases non supraconductrices est faible. Il en est de même à l'interface argent/supraconducteur. A l'inverse, au centre du ruban, la phase 2212 coexiste avec une phase secondaire (particule noire sur la micrographie). Les plaquettes supraconductrices

ont tendance à la contourner et **cette particule solide provoque localement une désorientation importante.**

Comme nous l'avons déjà évoqué, la phase secondaire majoritaire dans le matériau final est le cuprate $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$. Comparativement, la quantité de la seconde phase non supraconductrice, celle dépourvue de cuivre $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{3.5}\text{O}_x$, est relativement faible.

En travaillant sur l'image X du cuivre et en utilisant un logiciel de traitement d'images intégré à la microsonde électronique, une estimation quantitative de la fraction et de la taille des phases secondaires a été effectuée. La figure IV-46 est un exemple de ce type d'images où on distingue nettement le cuprate qui apparaît en teinte très claire. A proximité de celui-ci, une zone sombre caractérise la phase secondaire sans cuivre.

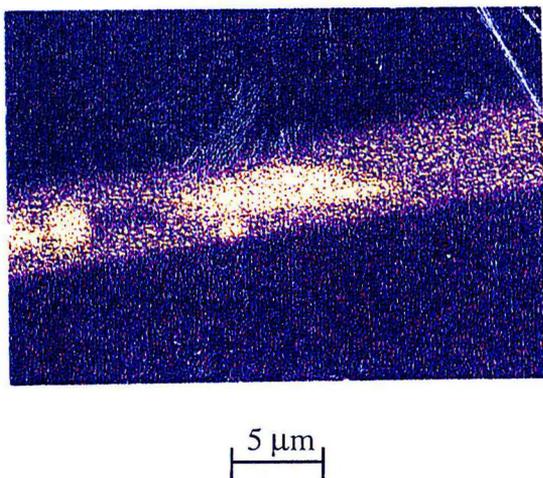


Figure IV-46 : Image X (cuivre) du dépôt supraconducteur

L'analyse d'image réalisée sur un ruban supraconducteur élaboré dans les conditions optimales fournit les résultats suivants :

- (1) **la surface des cuprates représente 16 % de celle du dépôt** (les phases sans cuivre n'ont pas été comptabilisées),
- (2) **la surface moyenne d'un cuprate est de $5 \mu\text{m}^2$.**

La valeur de J_c est une valeur macroscopique moyenne obtenue en divisant le courant critique I_c par la section totale du dépôt supraconducteur (on considère une épaisseur totale de $7 \mu\text{m}$). Cependant, comme nous l'observons sur la micrographie de la figure IV-45, le ruban 2212/Ag renferme des zones de "fort J_c " (interface avec l'argent et surface libre) et des zones de "faible J_c " (cœur du matériau). En effet, les cuprates résiduels ont un effet néfaste sur la valeur de J_c car ils provoquent : (1) **une perturbation de l'alignement des grains supraconducteurs**, (2) **un obstacle au passage du courant** et (3) **une**

transformation incomplète du dépôt en phase 2212. L'amélioration des performances de nos rubans passe par une réduction de la fraction et de la taille des cuprates dans la microstructure finale.

Une optimisation supplémentaire du traitement final de formation ne semble pas envisageable pour résoudre ce problème de phases secondaires et ceci pour deux raisons principales :

- la phase 2212 se forme en présence d'une phase liquide abondante. Même si ce liquide favorise les réactions de croissance et de coalescence des cuprates résiduels, sa présence est indispensable pour obtenir la texture des grains, condition incontournable pour atteindre des valeurs élevées de densité de courant critique.

- des recuits de longues durées (> 10 h) ne modifient pas la microstructure. En effet, après 1 h de recuit, la cinétique du système est contrôlée par une réaction solide/solide. La faible mobilité atomique empêche la dissolution totale des phases non supraconductrices résiduelles.

A la lumière de ceci, nous avons tenté de diminuer le nombre et la taille des phases secondaires par (1) **une étude supplémentaire des étapes intermédiaires du procédé** et (2) **une modification de la composition initiale.**

Notre procédé de synthèse de rubans supraconducteurs consiste, avant le traitement thermique final de formation de la phase 2212, en des dépôts électrolytiques séquentiels entrecoupés de traitements thermiques (Chapitre III).

Comme nous l'avons vu, à l'issue du premier dépôt électrochimique du bismuth et du traitement thermique d'homogénéisation (voir figure III.6), le matériau est constitué de la solution solide 2201 et de particules de CuO. L'analyse de la section transverse (voir figure III.22) montre des précipités de CuO avec une taille pouvant atteindre toute la section du matériau. On peut raisonnablement penser qu'il serait souhaitable d'obtenir une distribution plus fine des éléments à cette étape du procédé.

La formation de la phase 2201 implique le passage par une phase liquide lors du traitement thermique à 860°C. Aussi, afin de réduire la taille des particules solides de CuO, nous avons étudié l'influence du temps de maintien. La figure IV-47 représente les micrographies des sections transverses d'échantillons recuits 3 min et 30 s. La diminution du temps de maintien limite les phénomènes de coalescence en phase liquide et se traduit par une distribution plus fine des particules CuO dans le matériau. Ce résultat est confirmé par une analyse d'images qui montre que la surface moyenne des particules de CuO passe de 7.5 μm^2 (3min à 860°C) à 4.5 μm^2 (30 s à 860°C).

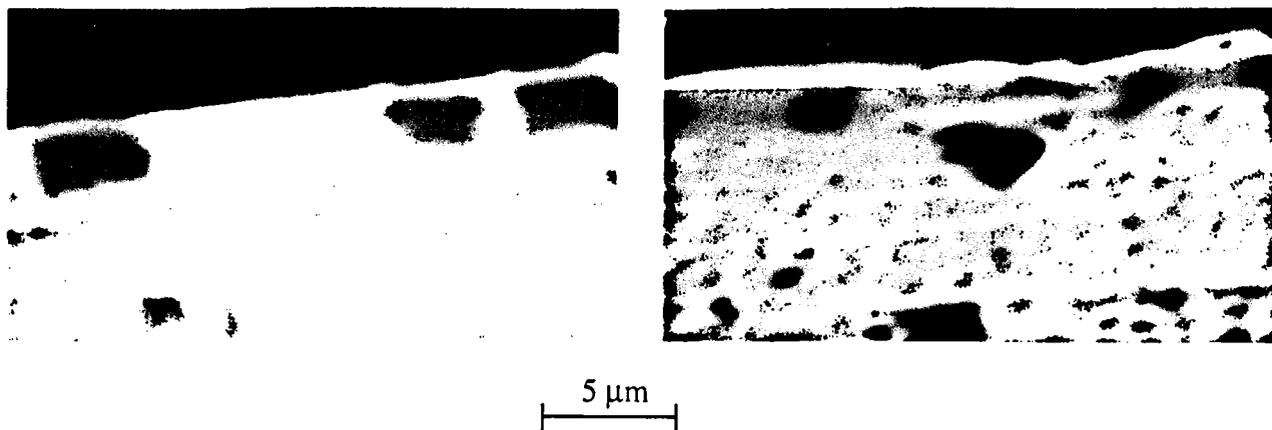


Figure IV-47: Micrographies (MEB) d'échantillons Cu/Sr/Bi recuits 3 min à 860°C (gauche) et 30 s à 860°C (droite)

Lors de l'étape suivante (dépôt du strontium + traitement thermique) où le matériau est constitué de la phase 2201 et de cuprates $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$ qui remplacent maintenant les précipités de CuO , le raisonnement est identique. Les conclusions concernant l'influence du temps de traitement sont les mêmes.

Nous avons préparé un échantillon avec des temps de maintien brefs lors des traitements thermiques intermédiaires suivis d'un traitement thermique final (flash + recuit isotherme) optimal. Le tableau IV-1 présente les résultats de l'analyse microstructurale et les valeurs de densités de courant critique par comparaison avec les échantillons classiques.

Echantillons	$S_{cuprates}/S_{dépôt}$	$S_{moycuprates}$	J_c (77 K, 0T)
TT intermédiaires 30s	15 %	$4 \mu m^2$	31 000 A/cm ²
TT intermédiaires 180s	16 %	$5 \mu m^2$	30 000 A/cm ²

Tableau IV-1 : Résultats de l'analyse d'images et les valeurs de densités de courant critique pour deux échantillons préparés avec des traitements thermiques intermédiaires de 30s et de 3 min suivi d'un traitement flash de 1 min à 860°C et d'un recuit à 840°C pendant 1h

Ces résultats montrent que, même si nous réussissons à modifier la distribution des éléments lors des étapes intermédiaires du procédé, la microstructure, la fraction volumique et la taille des cuprates restent inchangées dans la microstructure supraconductrice finale. Par conséquent, les capacités de transport de nos rubans ne sont pas améliorées.

Ce résultat montre que le traitement flash commande à lui seul la répartition, la taille et le nombre des cuprates dans la microstructure finale. En effet, lorsque le matériau est porté à 860°C (température supérieure à la celle de la fusion péritectique de la 2212), un liquide riche en bismuth coexiste avec les composés $Sr_{14}Cu_{24}O_{41}$. Par croissance et coalescence en phase liquide, les cuprates atteignent des tailles importantes et ceci de façon presque indépendante de leur taille

initiale. Le traitement "flash", étape déterminante dans la distribution des phases secondaires résiduelles dans le matériau final, ne peut être supprimé. En effet, la solution consistant à recuire directement l'échantillon à 840°C provoque, comme nous l'avons vu, la formation de grains supraconducteurs 2212 mal connectés et fortement désorientés et, par conséquent des performances électriques faibles ($J_c < 10\,000\text{ A/cm}^2$). De plus, une optimisation a déjà été effectuée et le temps de maintien en phase liquide est déjà très court (1 minute).

Une autre approche possible pour limiter les phases secondaires résiduelles consiste à **modifier la composition initiale**. Conformément aux conditions d'électrolyse décrites au chapitre III, la composition initiale est déficitaire en strontium. Une analyse I.C.P d'un échantillon "type" ($J_c = 30\,000\text{ A/cm}^2$) fournit la composition chimique globale $\text{Bi}_{1.96}\text{Sr}_{1.74}\text{Ca}_{0.97}\text{Cu}_2\text{O}_x$. Les grains supraconducteurs formés (pour un recuit optimal de 840°C pendant 1 h) ont, quant à eux, une composition d'environ $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_{2.05}\text{Ca}_{1.02}\text{Cu}_2\text{O}_x$. Par conséquent, la composition des grains est différente de la composition initiale, elle est riche en Bi et en Sr. Nous avons, donc, préparé un échantillon de composition $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ proche de la composition des grains supraconducteurs.

Les conditions électrochimiques sont inchangées pour le cuivre et le calcium. Pour le bismuth, il suffit d'adapter les temps d'électrolyse (la loi de Faraday relie le temps d'électrolyse à la masse déposée); il est maintenant de 110 s pour les deux dépôts. Pour le strontium, la situation est plus délicate car nous avons mis en évidence une limite d'adhérence et nous ne pouvons pas envisager deux dépôts électrolytiques de 1 minute (temps d'électrolyse nécessaire pour obtenir une composition relative en strontium égale à 2). La solution consiste à fractionner le dépôt en 4 étapes de 30 s chacune qui seront suivies du traitement thermique adapté.

A l'issue du traitement thermique flash à 860°C pendant 1 minute, le matériau présente un changement de couleur important, il est "jaunâtre" alors qu'il était noir avec la composition habituelle. Les micrographies de la figure IV-48 illustrent la microstructure de la surface du matériau à l'issue du traitement thermique flash pour les deux compositions globales 2/1.7/1/2 et 2.15/2/1/2.

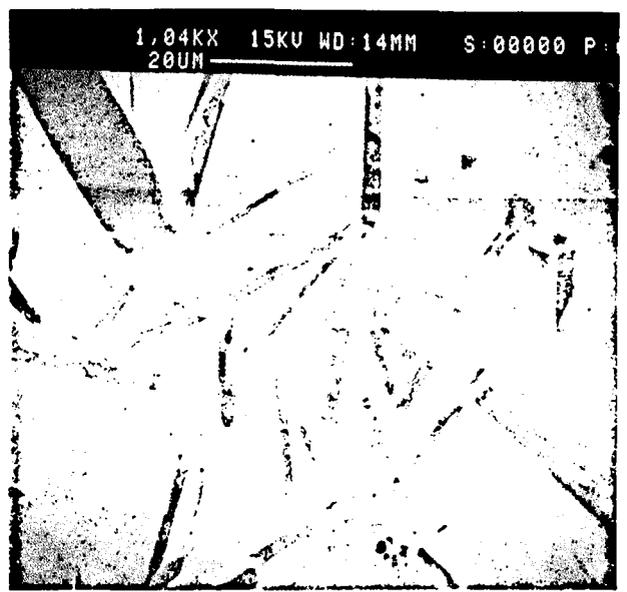


Figure IV-48 : Micrographies (MEB) de la surface du matériau après un traitement thermique de 1 min à 860°C pour une composition globale $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ (gauche) et $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ (droite)

Pour la composition standard déficitaire en strontium, on retrouve à la surface du matériau la solution solide 2201 substituée au calcium qui coexiste avec les cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et quelques petites particules de CaO . Avec une modification de la composition globale, on assiste à une **croissance importante des cuprates**. De plus, une analyse quantitative de la matrice met en évidence un déficit en cuivre avec une composition moyenne égale à $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{2.25}\text{O}_x$. Ces résultats sont confirmés par les spectres de diffraction des rayons X de la surface du matériau. Les pics (001) de la solution solide 2201 sont plus faibles et la majorité du matériau est constituée de liquide figé plus transparent aux rayons X. De ce fait, le pic principal diffracté correspond à l'argent.

Lorsqu'on recuit le matériau à 840°C pendant 1 h, le spectre de diffraction des rayons X met en évidence un faible taux de conversion. Le diagramme de diffraction des rayons X de la figure IV-49 montre que, même après un recuit de 60 h à 840°C, la formation de la 2212 est incomplète avec une présence encore importante de phase 2201 ($I_{2211(008)}/(I_{2201(006)} + I_{2212(008)}) = 85\%$). L'étude microstructurale permet de comprendre ce résultat. En effet, comme l'indique la micrographie de la figure IV-50, les cuprates sont encore très présents après le recuit isotherme à 840°C. Ils n'ont pas réagi avec le liquide et restent figés dans la microstructure finale. Les cations (Sr, Ca et Cu) nécessaires à la formation de la phase 2212 restent bloqués dans les cuprates et la fraction de la phase supraconductrice est faible.

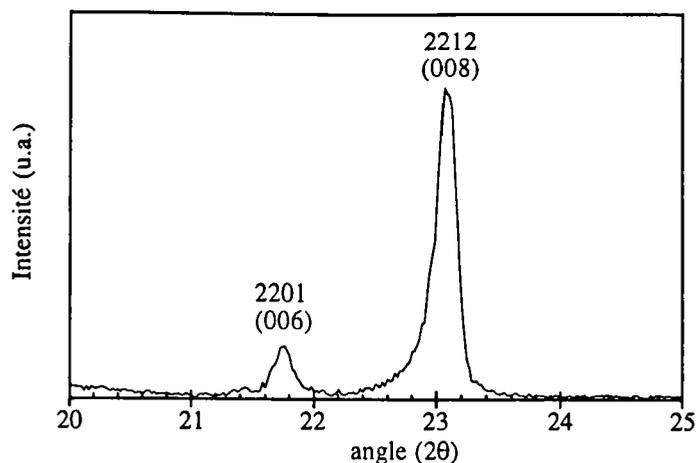


Figure IV-49 : Diagramme de diffraction des rayons X après un recuit de 840°C pendant 60 h d'un échantillon préparé avec une composition globale $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$

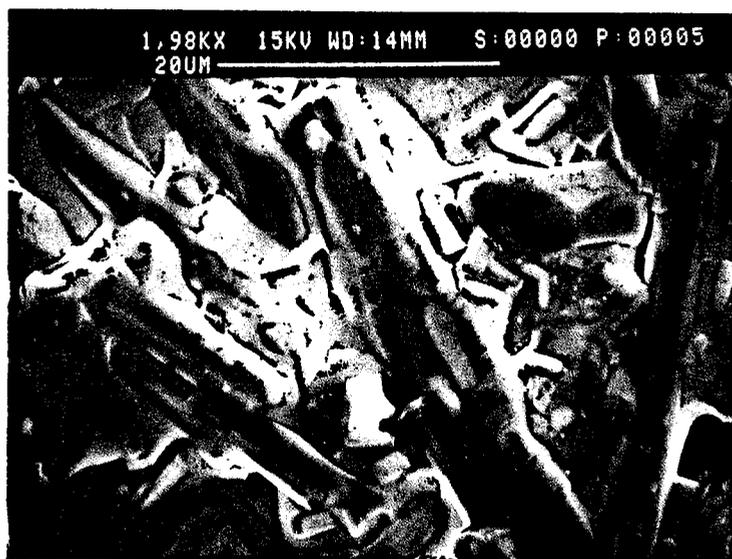


Figure IV-50: Micrographie (MEB) de la surface du ruban après un recuit isotherme optimal de 840°C pendant 1 h pour une composition globale $\text{Bi}_{2.15}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$. On peut nettement distinguer les cuprates qui se présentent sous forme de bâtonnets noirs

En résumé, pour notre procédé, l'utilisation d'une composition chimique globale proche de la composition des grains 2212 formés provoque une modification de l'assemblage des phases lorsque le matériau est porté à $T > T_{\text{fusion 2212}}$. Les cuprates atteignent une taille critique qui empêche leur réaction ultérieure avec le liquide aboutissant à un faible taux de formation de la phase 2212.

Ce résultat montre que la composition globale utilisée influence, au même titre que les traitements thermiques, fortement la microstructure (texture, homogénéité) de la phase supraconductrice 2212. Différents travaux se sont attachés à étudier l'influence de la composition sur l'homogénéité finale du matériau. W. Zhang et coll.

montrent qu'une composition 2.1/2/1/1.95 fournit la microstructure finale la plus homogène et la mieux alignée [9]. En effet, une augmentation de la teneur en bismuth et une diminution de la teneur en cuivre provoque une diminution de la taille et de la fraction volumique des cuprates dans le liquide et donc une fraction volumique plus faible des phases non supraconductrices dans le matériau supraconducteur final. Pour M. Jiang et coll, il est préférable de travailler avec une composition 2/1.7/1/2 plutôt qu'une composition stœchiométrique 2/2/1/2 [10]. Au contraire, M. Yoshida et coll. mettent en évidence le bienfait d'une composition riche en strontium et déficitaire en calcium (2/2.3/0.85/2) [11]. **Ces divergences tendent à prouver l'existence d'une forte corrélation entre le procédé et la composition optimale.**

Dans notre étude, nous avons montré qu'il était nécessaire d'utiliser **une composition initiale déficitaire en strontium $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ afin d'obtenir, à l'issue du traitement flash, une microstructure fine et homogène permettant la réaction finale de la phase 2212.** Nous devons admettre que notre étude de la composition n'est pas exhaustive et devra être approfondie. On peut signaler que des compositions $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_{1.75}$ permettent d'aboutir à des performances supraconductrices équivalentes ($J_c = 30\,000 \text{ A/cm}^2$ à 77K, 0T).

IV.3.f. Bilan - Discussion

Importance de la phase liquide - Mécanisme de formation de la phase 2212

La forte corrélation entre les paramètres thermiques du recuit isotherme (excepté pour la vitesse de refroidissement qui influence principalement la teneur en oxygène) et la microstructure finale de la phase supraconductrice peut se résumer à deux phénomènes : **la présence ou l'absence de phase liquide dans le système et la taille des cuprates.** Cette phase liquide est le fruit de la fusion des phases formées lors du traitement "flash" à T_{max} (860°C) : la solution solide 2201 substituée au calcium $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-y}\text{Ca}_y\text{Cu}_1\text{O}_z$ et une phase sans cuivre $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_y$.

La phase 2212 peut se former au-dessous de la température de fusion des deux phases précédentes ($T < 820^\circ\text{C}$). Néanmoins, sa cinétique de formation, régie par une diffusion à l'état solide, est très lente et les grains formés contiennent un pourcentage élevé de défauts structuraux : les intercroissances de 2201. De plus, la croissance à l'état solide provoque un manque d'homogénéité avec la persistance des cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ qui n'ont pas réagi, une faible taille de grains et une désorientation importante. **La disparition de ces défauts et l'obtention d'une microstructure optimale propice aux performances supraconductrices élevées nécessite d'effectuer la synthèse à la limite de la**

décomposition de la phase 2212 ($T = 840^{\circ}\text{C}$). A cette température, la fraction volumique de liquide disponible est maximale dans le matériau. Les conséquences directes sont une amélioration de la pureté, de la taille et de l'alignement des grains et de l'homogénéité du matériau.

Cette importance de la phase liquide permet d'expliquer l'influence bénéfique d'une vitesse de montée en température rapide. Avec une chauffe lente du matériau jusqu'à la température optimale de 840°C , le système traverse des domaines du diagramme TTT pour lesquels la croissance des grains de 2212 se produit à l'état solide ou avec une faible présence de phase liquide. Aussi, lorsque la température optimale de 840°C est atteinte, la fraction volumique de liquide est diminuée et la microstructure imparfaite des grains 2212 déjà formés n'évolue plus.

Un autre résultat important est **la mise en évidence de la cinétique de formation très rapide de la phase supraconductrice 2212 dans notre procédé.** Un recuit isotherme de seulement 1 h permet d'obtenir une transformation quasiment complète. La fraction volumique importante de liquide augmente la mobilité de l'oxygène, élément indispensable à la formation de la 2212, accélère la diffusion des espèces et entraîne une réaction de formation rapide. Après 1 h de recuit, le liquide a disparu et la réaction est contrôlée par une diffusion à l'état solide provoquant une diminution du taux de transformation. Des recuits plus longs ne modifient guère la microstructure.

La littérature propose plusieurs mécanismes de formation de la 2212 : (1) précipitation directe du liquide [12-13], (2) réaction péritectique entre le liquide et le solide [14] et (3) réaction à l'état solide [15]. Pour les raisons évidentes évoquées ci-dessus, le troisième cas ne peut pas être considéré dans notre procédé (du moins tant que le recuit est effectué à $T > 820^{\circ}\text{C}$, domaine de températures qui nous intéresse ici).

Dans une réaction péritectique classique, la phase solide primaire, ici le cuprate $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, réagit avec le liquide pour former une enveloppe continue du produit péritectique, ici la phase 2212, empêchant ultérieurement le contact direct entre le liquide et la phase primaire. La réaction se poursuit alors plus lentement car elle nécessite la diffusion des espèces à travers la couche solide 2212 formée. Nos résultats ont montré une cinétique de formation de la phase 2212 extrêmement rapide et ils ne tendent pas à confirmer ce type de mécanisme. De plus, avec ce type de réaction, on devrait observer des particules $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ partiellement dissoutes au centre des grains 2212. Comme nous le voyons dans les sections transverses de nos échantillons, la distribution des cuprates est plutôt aléatoire dans la microstructure des rubans supraconducteurs. Aussi, **on peut supposer que la phase 2212 se forme directement à partir du liquide.** En effet, dans ce cas, la dissolution des cuprates, qui restent en contact direct avec le liquide jusqu'à une complète cristallisation de la phase 2212,

est favorisée et la cinétique de la réaction est accélérée. Ce résultat, en contraste avec la synthèse d'échantillons massifs où la phase 2212 se forme par une réaction solide/liquide, s'explique par un problème d'oxygénation du matériau [13]. En effet, après la fusion (traitement flash à 860°C), le matériau est fortement déficitaire en oxygène et doit absorber de l'oxygène afin de former la phase 2212. Dans les échantillons massifs, les chemins de diffusion de l'oxygène sont plus longs que dans les rubans et la formation de la 2212 directement à partir du liquide est impossible.

La figure IV-51 représente la section transverse d'un échantillon recuit 5 minutes à 840°C. Cette micrographie ne met pas en évidence la croissance préférentielle des plaquettes de 2212 à l'interface des cuprates. Cette observation expérimentale confirme la probable formation de la phase 2212 directement à partir du liquide. Afin de confirmer ce mécanisme, il faudrait pouvoir hypertremper l'échantillon afin de conserver l'assemblage des phases à haute température puis effectuer une étude microstructurale au microscope électronique en transmission pour mettre en évidence le contact direct entre la phase 2212 et la matrice amorphe.

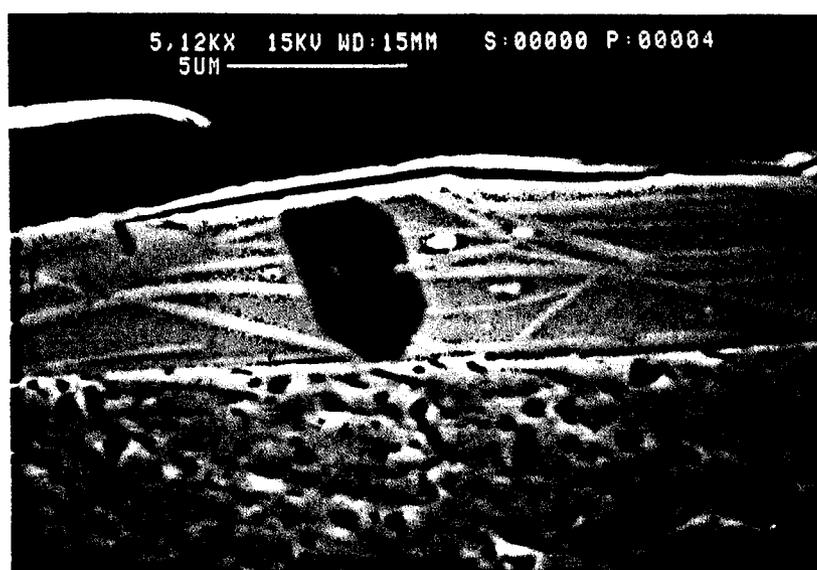


Figure IV-51 : Micrographie (MEB) de la section transverse d'un échantillon recuit 5 minutes à 840°C

Si la germination de la 2212 débutait à la surface du matériau (ou à l'interface avec l'argent), la formation d'une microstructure avec les grains orientés parallèlement au plan du ruban serait facilement expliquée. Cependant, la micrographie de la figure IV-51 n'indique pas de sites préférentiels de germination (surface libre, interface avec l'argent ou avec les cuprates). Les grains semblent plutôt germer et croître initialement dans des directions relativement aléatoires. Plusieurs études montrent que **la croissance sélective des grains 2212 correctement alignés est l'élément essentiel du procédé de formation de l'alignement dans les rubans supraconducteurs** [16-17]. En effet, les grains 2212 germant dans le liquide avec leur plan

(a,b) presque parallèle au plan du ruban peuvent, tant qu'ils ne rencontrent pas d'obstacles, croître jusqu'à des tailles largement supérieures à l'épaisseur du ruban. A l'opposé, les grains ayant germé avec une forte désorientation par rapport au plan du ruban ne peuvent se développer car ils rencontrent rapidement un obstacle (surface, interface avec l'argent, autre plaquette 2212, cuprate). Ces grains désorientés sont instables et peuvent être tournés dans une position parallèle ou consommés par un grain 2212 croissant dans une orientation favorable. Ce type de mécanisme semble bien expliquer la formation de la texture dans nos rubans et la micrographie de la figure IV-52 met en évidence l'excellente texture des plaquettes 2212 formées lorsque la réaction est complète.

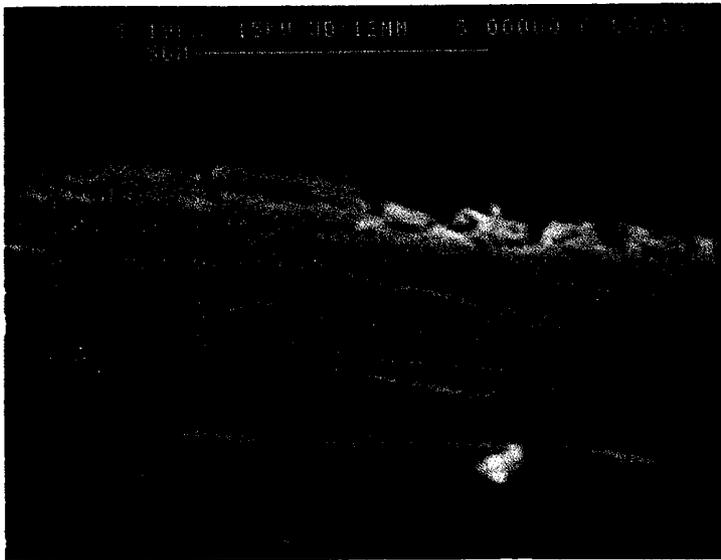


Figure IV-52 : Micrographie (MEB) de la section transverse du ruban supraconducteur après 1 h de recuit à 840°C.

Avantage du procédé

Outre ses intérêts technologiques (faible coût, simplicité de l'extension à la fabrication de grandes longueurs), notre procédé présente plusieurs avantages liés au chemin réactionnel de formation de la phase supraconductrice 2212 et permet d'atteindre des performances supraconductrices d'un excellent niveau.

Dans le traitement thermique de fusion partielle "classique", la poudre supraconductrice 2212 non texturée est portée au-dessus de sa température de fusion puis est refroidie lentement afin de permettre, par dissolution des phases solides dans le liquide, la germination et la croissance des grains 2212 texturés. Lors de cette étape de solidification lente, les phases solides (les cuprates) présentes lors de la fusion péritectique coexistent avec le liquide avant l'apparition des premiers germes de 2212. Par coalescence en phase liquide, les cuprates vont pouvoir croître

jusqu'à des tailles importantes. Cette croissance gêne leur dissolution dans le liquide et donc la formation ultérieure de la phase 2212.

Dans notre procédé, cette étape de solidification disparaît et le temps de maintien à T_{\max} , domaine pour lequel la phase 2212 ne peut se former, est très court. **Le phénomène de croissance et de coalescence en phase liquide des cuprates est, alors, limité.** De plus, la substitution de l'étape de solidification par un refroidissement rapide du système depuis l'état fondu permet la formation de phases présentant des points de fusion inférieurs à celui de la phase 2212. L'une d'elles est la solution solide 2201. Cette phase est souvent absente de la microstructure des rubans 2212 formés par le traitement de fusion partielle "classique" car elle cristallise lors du refroidissement depuis l'état fondu. De plus, la littérature s'accorde pour dire que la phase 2201 fond à une température supérieure à la phase 2212 [18]. Cependant, la substitution importante du calcium dans la solution solide 2201 abaisse son point de fusion. A la température de formation finale de la phase 2212, la phase 2201 substituée au calcium se décompose et libère du liquide, favorable pour la formation de la phase 2212 texturée.

Optimisation supplémentaire

L'amélioration supplémentaire des performances nécessite une optimisation de l'homogénéité du matériau. En effet, des phases non supraconductrices résiduelles (essentiellement les cuprates $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$) coexistent avec les grains 2212 après la réaction de formation.

Comme pour la phase 2212 synthétisée par un traitement "classique" de fusion partielle, l'assemblage des phases qui existent dans le liquide lorsque débute la germination de la 2212 est cruciale pour le développement de la microstructure finale. En effet, les particules solides présentes dans le liquide doivent être les plus fines possibles afin de ne pas gêner l'alignement des plaquettes et de réagir rapidement et complètement avec le liquide pour former la phase 2212. Dans notre cas, nous avons montré qu'une amélioration de l'homogénéité du matériau avant le traitement thermique final ne modifiait pas la morphologie finale des cuprates. Ce résultat semble confirmer que **l'étape limitante est le traitement d'homogénéisation à T_{\max} (860°C) au cours duquel la croissance des cuprates en présence de phase liquide est favorisée.** Malheureusement, cette étape ne peut être supprimée et son optimisation (temps, température) a déjà été effectuée. **Il pourrait être intéressant de modifier l'atmosphère de traitement.** En effet, des études montrent que l'atmosphère influence la nature et la morphologie des phases existantes dans le liquide lors de la fusion. Un traitement thermique sous $\text{PO}_2 = 1 \text{ atm}$ permet la formation des cuprates $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ au détriment des cuprates $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ dont la dissolution est plus difficile dans le liquide au moment de la formation de la 2212. Il faut remarquer que, dans notre procédé, avec une synthèse sous air, nous favorisons déjà

la formation des cuprates $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ et on ne peut envisager cette étude qu'avec l'espoir d'une réduction de leur taille.

Pour éliminer les phases secondaires résiduelles, la composition initiale utilisée doit être la plus proche possible du domaine d'existence de la solution solide 2212 pure [9]. Nos résultats ont montré qu'une composition globale $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.7}\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ permettait d'obtenir une microstructure finale homogène propice à des performances supraconductrices élevées. Cependant, les grains supraconducteurs formés ont une composition différente, proche d'une composition 2212 enrichie en bismuth. Malheureusement, notre réajustement de la composition a provoqué une modification néfaste de l'assemblage des phases lors du traitement thermique flash à T_{max} . On observe notamment une croissance importante des cuprates qui affecte leur dissolution lors de la formation de la 2212. Un résultat récent suggère qu'il serait possible de modifier la composition juste avant le recuit isotherme de formation de la 2212. L'objectif serait, alors, d'effectuer un ou plusieurs dépôts électrolytiques des éléments déficitaires (Bi et Sr) sur le matériau après le traitement flash. Les premières observations semblent indiquer un dépôt préférentiel du bismuth sur les cuprates qui en sont dépourvus et l'obtention d'une microstructure finale homogène. Ce résultat mériterait d'être approfondi avec un examen de la réaction se produisant à 840°C entre le liquide, né de la fusion de l'oxyde de bismuth, et les cuprates.

En plus de l'optimisation de la microstructure, une autre voie peut être envisagée pour améliorer les performances supraconductrices : **une augmentation de l'épaisseur de la couche supraconductrice**. En effet, dans notre procédé, rien n'interdit la synthèse de couches plus épaisses. L'objectif serait alors d'augmenter la densité de courant critique globale de notre matériau (à savoir le courant critique ramené à la section totale Substrat + Supraconducteur). Cette étude serait l'occasion d'examiner l'influence de l'épaisseur sur la texture des plaquettes supraconductrices.

Pour des applications à la température de l'azote liquide (limites de courant), la température critique est un paramètre important. Ce travail ne s'est pas consacré à l'optimisation de la température critique de nos rubans supraconducteurs. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles relevées dans la littérature. **Pour augmenter la température critique, on peut envisager l'introduction d'éléments dans le but de substitutions dans la structure**. Par exemple, des observations reportent une augmentation de la température critique avec la substitution d'une partie de calcium par de l'yttrium [19] ou par du cérium [20].

IV.4. Influence de la température et du champ magnétique sur la densité de courant critique des rubans Bi 2212/Ag.

Les supraconducteurs à haute température critique présentent un intérêt technologique du fait de la valeur élevée à basse température de leur champ magnétique critique B_{c2} qui laisse entrevoir des applications potentielles sous fort champ magnétique. Nous avons donc caractérisé le comportement de nos rubans Bi 2212 préparés par voie électrolytique en fonction de la température (4.2-77 K), du champ magnétique et de son orientation ($H // c$ ou $H \perp c$). Ces résultats sont principalement le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire National de Los Alamos qui a réalisé les mesures.

IV.4.a. Influence de la température et du champ magnétique

La figure IV-53 représente la variation de la densité de courant critique en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe du ruban supraconducteur pour les températures de 4.2 K, 26.2 K, 64 K et 77 K. Les mesures ont été effectuées par une méthode de transport 4-points. Ces résultats ont été obtenus sur un échantillon présentant un J_c (77K, 0T), mesuré au laboratoire, égal à 25 000 A/cm². L'allure de cette courbe est caractéristique des supraconducteurs à haute température critique [21-22].

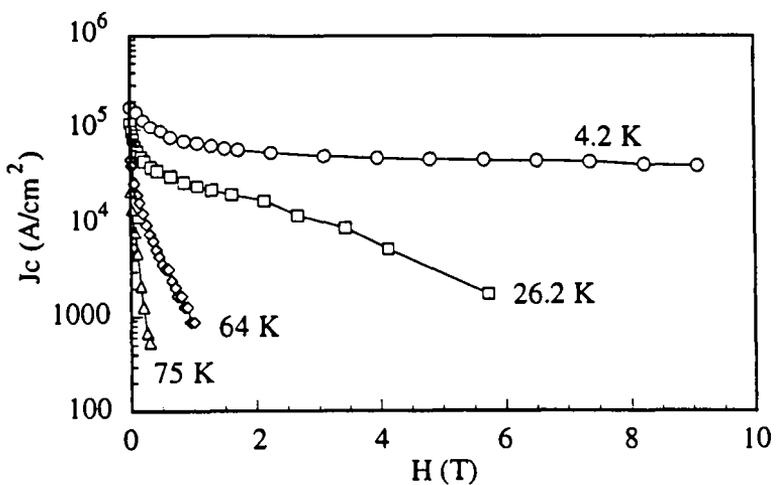


Figure IV-53 : Densité de courant critique (mesurée par transport) en fonction du champ magnétique ($H // c$) pour différentes températures

A 4.2 K, la densité de courant critique sous champ nul atteint sur cet échantillon 2×10^5 A/cm². On peut signaler que sur un échantillon présentant un meilleur J_c de 33 000 A/cm² à 77K, 0T (mesuré au laboratoire), on obtient un J_c (4.2 K, 0T) de 3×10^5 A/cm². En passant de l'azote liquide à l'hélium liquide, les performances du ruban supraconducteur sont multipliées par 10. La densité de courant critique chute rapidement pour de faibles champs magnétiques appliqués (< 2 T) puis reste quasiment indépendante du champ magnétique appliqué. Pour un champ

magnétique de 9 Tesla, la densité de courant critique reste élevée avec une valeur de 50 000 A/cm².

Quand on augmente la température, la dépendance avec le champ magnétique appliqué s'accroît fortement. En effet, la chute initiale de la densité de courant critique, observée à 4.2 K, est suivie d'une décroissance du type exponentielle. A 26.2 K (néon liquide), La densité de courant critique reste tout de même supérieure à 10 000 A/cm² pour des champs inférieurs à 3 T. Enfin, à 77 K, un champ magnétique de 1 T suffit à annuler totalement la densité de courant critique de nos rubans Bi 2212.

Cette différence de comportement des rubans 2212/Ag selon le domaine de températures et de champs magnétiques considéré s'explique couramment par une modification du mécanisme contrôlant le transport du courant [23-28].

A basses températures ($T < 20-30$ K) et pour de faibles champs magnétiques appliqués, la chute rapide de la densité de courant critique peut être ajustée selon une loi puissance du type $J_c \propto H^{-a}$ et est attribuée à un phénomène de liaisons faibles. En effet, même dans un échantillon présentant une microstructure homogène et un bon alignement des grains selon les plans conducteurs CuO₂, des liaisons faibles résiduelles (phases secondaires, intercroissances, défauts de texture, joints de grains...) contribuent à la capacité globale de transport à faibles champs magnétiques. Avec l'augmentation du champ magnétique, les liaisons faibles cessent de participer au transport du courant, la variation de la densité de courant critique en fonction du champ magnétique peut être décrite selon une loi du type $J_c \propto \exp(-H)$ et le courant est maintenant transporté par les grains les mieux alignés. L'ancrage intragranulaire est fort et la valeur de densité de courant critique est indépendante de la valeur du champ magnétique appliqué.

A haute température, le mouvement des vortex est thermiquement activé. Dans le composé 2212, la forte anisotropie implique de faibles énergies d'ancrage et un réseau 2D de vortex (pancakes) faiblement couplé. L'application d'un champ magnétique à haute température ($T > 30$ K) provoque une dissipation d'énergie et une dégradation de la densité de courant critique.

Ces résultats, conformes à la littérature, montrent que nos rubans Bi 2212 présentent d'excellentes performances supraconductrices ($3 \cdot 10^5$ à 4.2 K, 0T) et sont parfaitement adaptés pour des applications à basses températures sous forts champs magnétiques et des utilisations en champ propre pour $T > 30$ K.

Nous avons établi que la cinétique de formation de la phase 2212 dans notre procédé de synthèse de rubans supraconducteurs était rapide et qu'un recuit de 1 h suffisait pour obtenir les performances supraconductrices optimales à 77 K sous champ nul. Afin de s'assurer que ceci reste vrai à basses températures (températures pour lesquelles la valeur intrinsèque de la température critique n'influence plus la valeur de J_c) et avec l'application d'un champ magnétique, des mesures ont été effectuées sur des échantillon recuits 1 h et 16 h. **La courbe de la figure**

IV-54 montre qu'un recuit supérieur à 1 h ne modifie pas les propriétés supraconductrices à 4.2 K et 26 K.

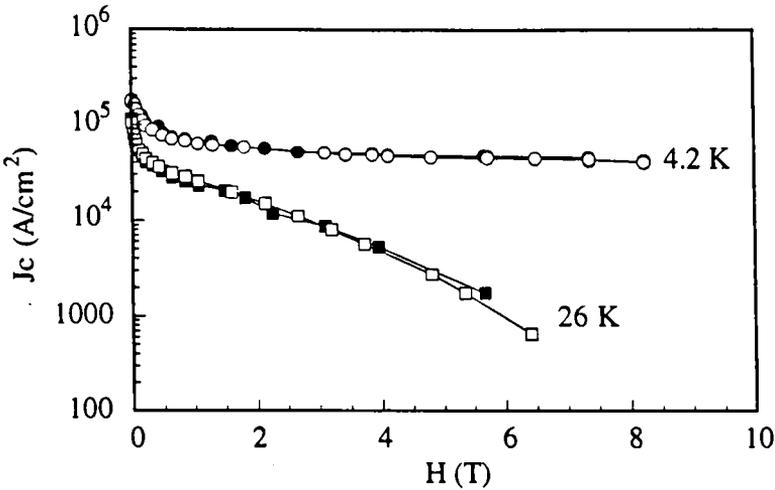


Figure IV-54 : Densités de courant critique (mesurées par transport) en fonction du champ magnétique ($H//c$) à 4.2 K et 26 K pour deux échantillons recuits 1 h (symboles pleins) et 16 h (symboles creux) à 840°C

IV.4.b. Anisotropie de la densité de courant critique

En raison de l'anisotropie de la maille cristalline des supraconducteurs à haute température critique, la valeur de la densité de courant critique dépend fortement de l'orientation du champ magnétique appliqué. La figure IV-55 représente la variation de J_c en fonction du champ magnétique à 75 K et à 64 K pour deux orientations; H parallèle au plan du ruban et H perpendiculaire.

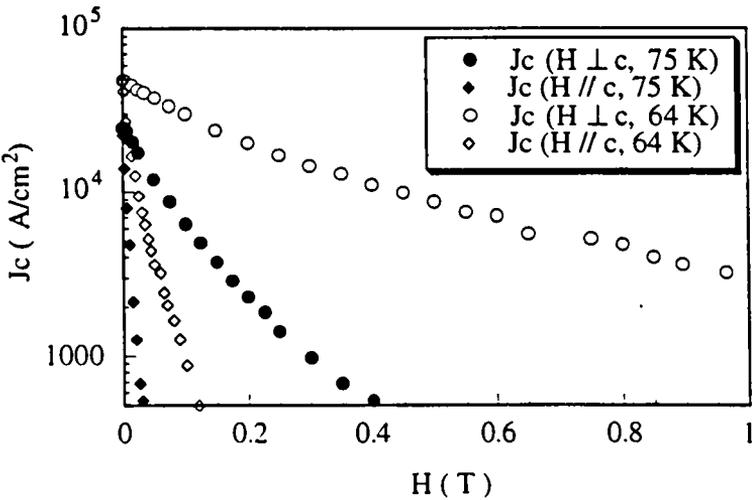


Figure IV-55: Variation de J_c à 75 K et 64 K pour un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan du ruban

L'anisotropie des propriétés supraconductrices est évidente : quelles que soient la température et la valeur de H , $J_c H_{\perp c} \gg J_c H_{\parallel c}$. L'application du champ magnétique parallèlement à l'axe cristallographique c provoque une dégradation importante de la densité de courant critique. Le facteur d'anisotropie, défini par $J_c H_{\perp c} / J_c H_{\parallel c}$ augmente avec la température et le champ magnétique. Ainsi, pour $H = 0.15$ T, ce paramètre passe de 10 à 77 K à une valeur de 3 pour une température de 64 K.

Les valeurs élevées de J_c obtenues avec la direction du champ magnétique perpendiculaire à l'axe c s'expliquent par le phénomène d'ancrage intrinsèque [29-30]. En effet, avec un champ appliqué selon cette orientation et le passage du courant dans le plan (a,b) , la force de Lorentz créée est dirigée selon l'axe c . La force d'ancrage, fournie par la structure cristalline de la 2212, est forte et le mouvement dissipatif des vortex est bloqué. A l'inverse, pour un champ appliqué selon l'axe c , la force de Lorentz est directement dirigée selon les plans CuO_2 de la structure. L'énergie d'ancrage, uniquement fournie par les défauts extrinsèques de la microstructure, est beaucoup plus faible et les vortex se déplacent plus facilement. Avec ces résultats concernant l'anisotropie du phénomène d'ancrage dans le composé supraconducteur Bi 2212, on comprend parfaitement la forte anisotropie des valeurs de densités de courant critique.

Une étude plus précise de l'anisotropie de nos rubans supraconducteurs est obtenue en mesurant la densité de courant critique en fonction de l'angle entre le champ magnétique appliqué et le plan du ruban. Le champ magnétique est initialement appliqué parallèlement à l'axe c du ruban ($\theta = 0^\circ$) puis une rotation de 90° amène le champ magnétique perpendiculairement à l'axe c . Dans tous les cas, la direction du courant est perpendiculaire au champ magnétique. La figure IV-56 montre le résultat pour $T = 77$ K, $H = 0.05$ T et $T = 64$ K, $H = 0.1$ T.

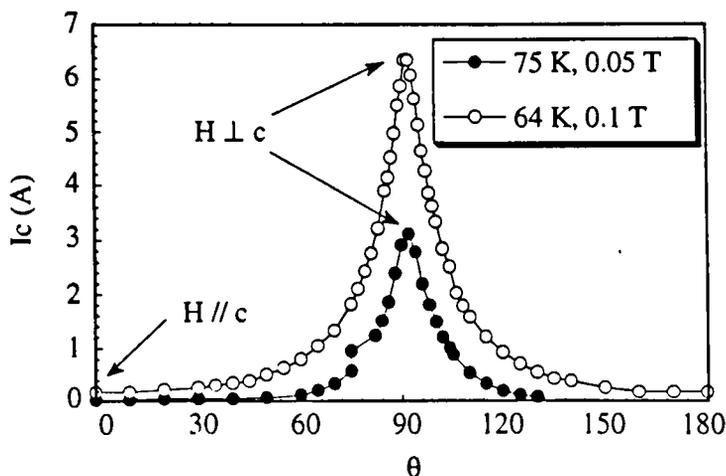


Figure IV-56 : Variation du courant critique J_c avec la direction du champ magnétique. θ est l'angle entre le champ magnétique H et le plan (a,b) du ruban. Les mesures sont faites à 77 K, 0.05 T et 64 K, 0.1 T

Le courant critique exhibe un maximum très étroit pour $\theta = 90^\circ$, c'est à dire $H \perp c$. Lorsque le champ magnétique est incliné depuis $\theta = 90^\circ$, le courant critique décroît rapidement et devient minimum pour $\theta = 0^\circ$ et 180° , c'est à dire pour $H // c$. L'allure de cette courbe reflète la qualité du matériau. Ainsi, la forme parfaitement symétrique et extrêmement étroite du pic à $\theta = 90^\circ$ de nos rubans supraconducteurs 2212/Ag est similaire à celle observée sur des monocristaux ou des films minces 2212 épitaxiés [31-32]. A l'inverse, des expériences analogues réalisées sur des rubans 2223/Ag, pour lesquels la connexion et l'alignement des grains sont imparfaits, mettent en évidence un élargissement et une asymétrie du pic pour lequel le champ magnétique est parallèle à l'axe c du ruban [26].

Dans les modèles standards de transport du courant, à savoir le modèle "mur de briques" et le modèle d'"aiguillage", le courant ne circule pas directement mais plutôt par un chemin sinueux le long des plans CuO_2 des grains supraconducteurs les mieux connectés. De cette manière, même pour un champ magnétique appliqué parallèlement à la direction du courant, il existe toujours une composante du courant microscopique qui circule perpendiculairement au champ magnétique appliqué. Ainsi, la dépendance du courant critique en fonction du champ magnétique quand le champ est appliqué parallèlement au ruban peut être facilement expliquée en considérant que les grains supraconducteurs ne sont pas parfaitement alignés. A partir de ce postulat, nous avons, à partir de l'anisotropie de J_c à 64 K sous 0.1 T, appliqué un modèle simple afin de déterminer la désorientation moyenne des grains supraconducteurs dans nos rubans 2212/Ag [33].

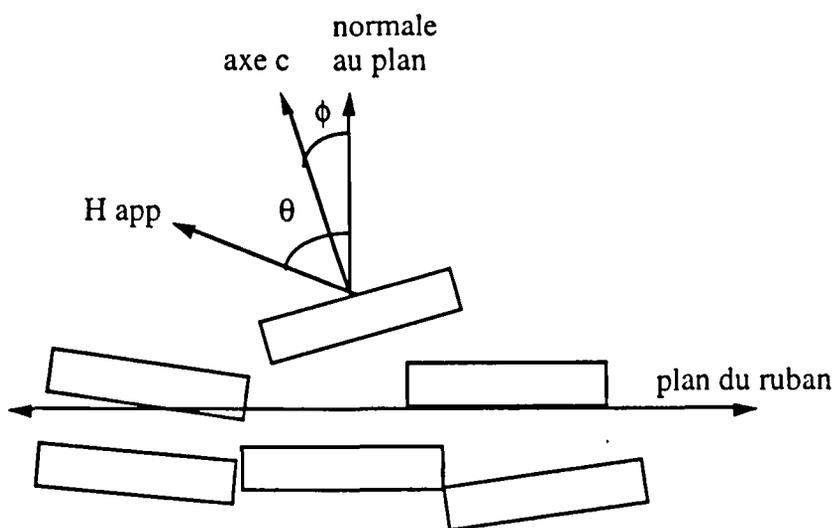


Figure IV-57: Représentation schématique des grains supraconducteurs 2212 dans le ruban avec la définition des angles θ et ϕ .

Comme discuté ci-dessus, les grains 2212 dans nos rubans présentent une déviation de leur axe c par rapport à la normale au plan du ruban et cette désorientation implique une

composante selon l'axe c du champ magnétique même pour H parallèle à (a,b). La figure IV-57 est une représentation schématique des grains supraconducteurs dans le ruban. θ est l'angle entre le champ magnétique et la normale au plan du ruban et ϕ est l'angle entre l'axe c du grain et la normale au plan.

D'après une observation empirique dans des monocristaux 2212 où il a été montré que seule la composante selon l'axe c du champ magnétique déterminait le courant critique [34], pour un grain incliné d'un angle θ , le courant critique peut donc s'écrire :

$$I_c = I_{c\perp}(H) \cos(\theta - \phi)$$

où $I_{c\perp}$ est le courant critique lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan du ruban ($\theta = 90^\circ$).

En faisant l'hypothèse que le courant critique global du ruban est obtenu en moyennant les contributions de chaque grain (cette hypothèse est valide dans notre cas car la largeur et l'épaisseur du ruban sont grandes par rapport à celles des plaquettes 2212), le courant critique est donné par la moyenne suivante :

$$I_c(\theta, H) = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} d\phi I_{c\perp}[H \cos(\theta - \phi)] p(\phi)$$

où $p(\phi)$ est la probabilité de distribution de la désorientation des grains.

Avec l'équation précédente, on peut obtenir le courant critique global pour toute orientation du champ magnétique si nous connaissons $I_{c\perp}$ et $p(\phi)$. En l'absence de toute information concernant $p(\phi)$, nous supposons la distribution gaussienne suivante :

$$p(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{\phi^2}{2\sigma^2}\right)$$

où la variance σ^2 caractérise la dispersion de la désorientation des grains supraconducteurs.

Avec l'hypothèse que $\sigma \ll 90^\circ$ et en combinant les équations précédentes, nous obtenons finalement :

$$I_c(\theta, H) = \frac{1}{H \sigma \sin \theta} \int_0^\infty \frac{dx}{\sqrt{2\pi}} I_{c\perp} \left\{ \exp\left[-\frac{(x - H \cos \theta)^2}{2H^2 \sigma^2 \sin^2 \theta}\right] + \exp\left[-\frac{(x + H \cos \theta)^2}{2H^2 \sigma^2 \sin^2 \theta}\right] \right\}$$

Le paramètre σ peut être extrait de l'équation précédente en ajustant le courant critique calculé sur les données expérimentales $I_c(\theta=90^\circ, H)$. Avec la valeur σ obtenue, la variation de I_c en fonction de l'angle peut être déterminée. Le résultat de cet ajustement à $T = 64$ K, $H = 0.1$ T est représenté sur la figure IV-58.

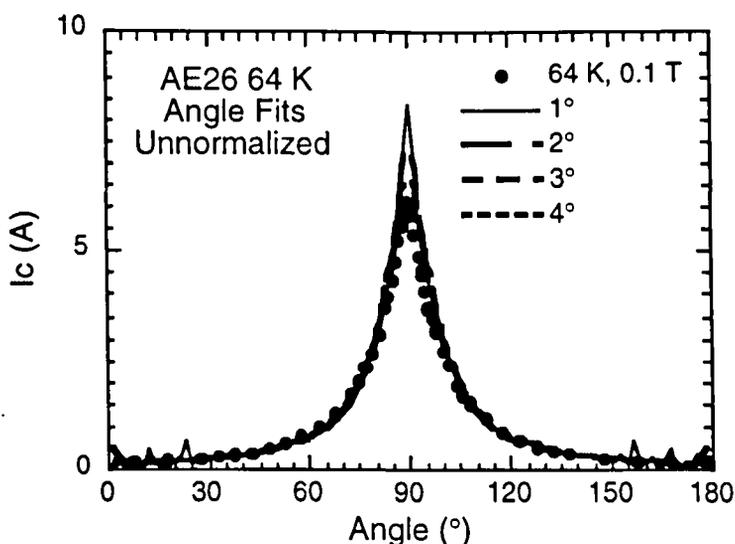


Figure IV-58 : Ajustement de variation du courant critique à 64 K et 0.1 T avec le modèle. Le résultat de l'ajustement suggère que σ est égal à 4°

L'expression théorique reproduit parfaitement les résultats expérimentaux pour une valeur de σ égal à 4°. On peut noter qu'un calcul similaire réalisé à 77 K fournit la même valeur de σ justifiant que ce paramètre est directement lié aux propriétés microstructurales du ruban supraconducteur.

Le degré d'alignement des grains peut également être obtenu par une figure de pôles. Cependant, cette méthode de diffraction des rayons X fournit une information préférentielle de la surface du matériau et ne reflète pas l'alignement dans toute la section du ruban. Dans notre cas, vue l'épaisseur supraconductrice relativement mince, on peut tout de même s'attendre à un bon accord. Pour le vérifier, on prévoit de réaliser une figure de pôles sur nos échantillons.

La faible désorientation des grains 2212 (4°) met en évidence l'excellente texture de nos rubans supraconducteurs et confirme la réussite de l'optimisation microstructurale. Par comparaison, les grains supraconducteurs dans des rubans 2223/Ag préparés par la technique de la poudre dans le tube présentent une déviation d'environ 10° par rapport à la normale au plan du ruban [35].

En résumé, ces différents résultats montrent l'intérêt de nos rubans supraconducteurs à basses températures et sous champ magnétique avec une densité de courant critique à 4,2 K sous champ nul d'environ $3 \cdot 10^5$ A/cm² qui reste supérieur à $5 \cdot 10^4$ A/cm² avec l'application d'un champ magnétique de 9 T (H // c). De plus, les mesures de l'anisotropie de J_c mettent en évidence la parfaite texture de nos échantillons.

Pour améliorer encore les performances et se rapprocher des densités de courant critique atteintes sur les films minces épitaxiés, il est nécessaire de tenir compte des deux limites du

transport du courant dans les composés au bismuth : (1) les liaisons faibles résiduelles et (2) le faible ancrage intragranulaire à $T > 20-30$ K.

Pour résoudre le premier point, l'objectif est moins d'améliorer l'alignement des grains qui se révèle être quasiment parfait dans notre microstructure mais d'augmenter la fraction des grains 2212 bien connectés. Pour atteindre ce résultat, la fraction volumique des phases secondaires résiduelles dans nos échantillons doit être diminuée.

La faible capacité d'ancrage de ces matériaux à haute température peut être significativement améliorée par l'introduction de défauts, sur lesquels les vortex viennent s'ancrer. Une approche possible est l'irradiation du matériau après synthèse. Cependant, il est difficile de dire, à l'heure actuelle, que cette méthode soit compatible avec une utilisation industrielle finale. Une autre voie envisageable est l'introduction de particules étrangères judicieusement choisies dans la microstructure supraconductrice finale. Une étude en cours au laboratoire s'intéresse à l'influence de l'ajout de particules de MgO sur les performances supraconductrices de nos rubans supraconducteurs 2212/Ag.

Références du chapitre IV

- [1] K. Schulze, P. Majewski, B. Heitlich et G. Petzow, *Z. Metallkd* 81, 836 (1990)
- [2] P. Majewski, B. freilingre, B. hettich, T. Popp et K. Schulze, *Proc. Dtsch, Ges. Mater. Mtg. High-Temp. Supercond. -Mater. Aspects*, (1990)
- [3] W. Zhang et E.E. Helstrom, *Supercond. Sci. Technol* 8, 430 (1995)
- [4] M.J. Cima, X.P. Jiang, H.M. Chow, J.S. Haggerty, M.C. Flemings, H.D. Brody, R.A. Laudise et D.W. Johnson, *J. Mater. Res* 5, 1834 (1990)
- [5] T.G. Holesinger, D.J. Miller et L.S. Chumbley, *Physica C* 217, 85 (1993)
- [6] B. Heeb, S. Œsch, P. Bohac et L.J. gauckler, *J. Mater. Res* 7, 2948 (1992)
- [7] R.M. German, "Liquid Phase Sintering", Plenum Press (1985)
- [8] B. Heeb, L.J. Gauckler, H. Heinrich et G. Kostorz, *J. Mater. Res* 8, 2170 (1993)
- [9] W. Zhang, E.A. Goodilin et E.E. Helstrom, *Supercond. Sci. Technol.* 9, 211 (1996)
- [10] M. Jiang, W.E. delaney, M.T. Lanagan, S.R. Olson et K.C. Goretta, *Proc. High-Temp-Supercond. Symp. Anaheim* (1996)
- [11] M. Yoshida et A. Endo, *J. Supercond* 7, 87 (1994)
- [12] E.E. Helstrom, *JOM*, 48 (1992)
- [13] Th. Lang, D. Buhl, M. Cantoni, B. Hallstedt, D. Risold, S. Al-Wakeel, D. Schneider et L.J. Gauckler, soumis à *J. Mater. Res* (1996)
- [14] J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dietrich, N. Irisawa, T. Morimoto et H. Maeda, *Jpn. Appl. Phys. Lett.* 29, 1096 (1990)
- [15] H.M. Chow, X.P. Jiang, M.J. Cima, J.S. Haggerty, H.D. Brody et M.C. Flemings, *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 1391 (1991)
- [16] R.D. Ray II et E.E. Hellstrom, *Physica C* 251, 27 (1995).
- [17] Th. Lang, D. Buhl, D. Schneider, S. Al-Wakeel et L.J. Gaucler, soumis à *Journal of Electronics* (1996)
- [18] A.G. Shneider, Yu. S. Bulyshev, A.I. Selyavko et S.V. Serykh, *Supercond: Phys., Chem., Technol.* 6, 106 (1993)
- [19] N. Fukushima, H. Niu et K. Ando, *Advances in Superconductivity III*, 427 (1990)

- [20] H. Jin, N.L. Wang, Y. Chong, M. Deng, L.Z. Cao et Z.J. Chen, *J. Cryst. Growth* 149, 269 (1995)
- [21] S.X. Dou et H.K. Liu, *Mat. Sc. Forum*, 137-139, 649 (1993)
- [22] C.M. Friend, J. Tenbrink et D.P. Hampshire, *Physica C* 258, 213 (1996)
- [23] M.P. Maley, P.J. Kung, J.Y. Coulter, W.L. Carter, G.N. Riley et M.E. McHenry, *Phys. Rev. B* 45, 7566 (1992)
- [24] B. Hensel, G. Grasso, D.P. Grindatto, H.U. Nissen et R. Flükiger, *Applied Superconductivity* 1, 459 (1995)
- [25] G. Fuchs, T. Staiger, P. Verges, K. Fisher et A. Gladun, *Applied Superconductivity* 1, 443 (1995)
- [26] A. Oota et M. Tanaka, *Physica C* 268, 295 (1996)
- [27] I. Kusevic, E. Babic, M. Ionescu, H.K. Liu et S.X. Dou, *Solid State Communication* 97, 339 (1996)
- [28] M. Dhallé, M. Cuthbert, M.D. Johnston, J. Everett, R. Flükiger, S.X. Dou, W. Goldacker, T. Beales et A.D. Caplin, soumis à *Supercond. Sci. Tech* (1996)
- [29] M.P. Maley, *J. Appl. Phys.* 70, 6189 (1991)
- [30] J.O. Willis, T.G. Holesinger; J.Y. Coulter et M.P. Maley, soumis à *IEEE. Trans. Appl. Supercond* (1996)
- [31] H. Raffy, S. Labdi, O. Labdi et P. Monceau, *Phys. Rev. Lett.* 66, 2515 (1991)
- [32] P. Schmitt, P. Kummeth, L. Schultz et G. Saemann-Ischenko, *Phys. Rev. Lett.* 67, 267 (1991)
- [33] J.O. Willis, J.Y. Coulter, E.J. Peterson, G.F. Chen, L.L. Daemen, L.N. Bulaevskii, M.P. Maley, G.N. Riley, W.L. Carter, S.E. Dorris, M.T. Lanagan et B.C. Prorok, *Advances in Cryogenics Materials* 40, 9 (1994)
- [34] P.H. Kes, J. Aarts, V.M. Vinokur et C.J. Van der Beek, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1063 (1990)
- [35] Q.Y. Hu, H.W. Weber, H.K. Liu, S.X. Dou et H.W. Neumüller, *Physica C* 252, 211 (1995)

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes efforcés de comprendre, comment se synthétisent et s'assemblent les différentes phases, qui apparaissent lors de préparation de rubans supraconducteurs de Bi 2212 selon un procédé inventé et développé à la Section de Recherches de Métallurgie Physique de Saclay. Le but pratique de cet étude étant de conférer à la céramique supraconductrice composant ces rubans, la microstructure apte à porter au meilleur niveau possible sa densité de courant critique. Dans ces grandes lignes, ce procédé consiste à déposer de façon séquentielle sur de l'argent des précurseurs à base de bismuth, strontium, calcium et cuivre dans les proportions requises, puis à les transformer en composé Bi 2212 par des traitements thermiques appropriés.

En analysant étape par étape le procédé, nous avons trouvé que les dépôts électrolytiques de cuivre et de bismuth sont effectivement constitués de ces éléments sous forme métallique, tandis que ceux de strontium et de calcium sont en fait des hydroxydes. Pour pallier la faible adhérence de ces hydroxydes, il est impératif de limiter l'épaisseur déposée. De plus, si l'on veut déposer d'autres éléments sur ces hydroxydes peu conducteurs, il faut les faire réagir avec les oxydes de cuivre et/ou de bismuth afin d'obtenir des oxydes plus conducteurs. Pour résoudre ces problèmes et trouver la bonne séquence de dépôts, nous avons effectué de brefs traitements thermiques intermédiaires que nous avons optimisés en nous appuyant sur des analyses thermiques différentielles, des diffractions de rayons X, des observations micrographiques et des cartographies d'intensité X réalisées à la microsonde électronique, tant sur la surface des dépôts que sur les sections transverses. Nous avons mis en évidence la création de phases liquides au cours des divers stades du procédé qui ont pour origine la fusion de l'oxyde de bismuth. Nous avons compris qu'une des clefs de la réussite passe par l'utilisation de ces phases liquides qui permettent de lisser les couches déposées et d'activer la synthèse des oxydes mixtes. Cependant, il ne faut maintenir les états partiellement fondus qu'un bref instant si l'on veut éviter que les cuprates à haut point de fusion ne croissent au delà d'une taille critique qui ne permet plus leur dissolution ultérieure.

Une fois les précurseurs déposés, nous avons suivi la même stratégie pour synthétiser la phase supraconductrice 2212. C'est à dire que nous avons profité des phases liquides qui apparaissent dans notre système pour homogénéiser et texturer le dépôt. Nous avons été amenés à modifier le traitement classique de "partial melt growth" et à le fractionner en deux étapes. La première, qui est un traitement bref (1 minute) d'homogénéisation au cours duquel la phase 2212 est absente, est l'étape cruciale de notre procédé. La nature des réactions impliquées nécessite un contrôle précis de la température et de la durée de maintien afin d'éviter la croissances exagérée des particules solides non supraconductrices qui coexistent avec le liquide. La seconde est un recuit isotherme (1 h) dans le domaine de stabilité de la phase Bi 2212. La phase Bi 2212 croît à

partir d'un liquide, fruit de la fusion des phases apparues lors du traitement d'homogénéisation, dans lequel il y a eu dissolution des particules solides. Afin de profiter au mieux de la phase liquide et de ses avantages (texture des grains, cinétique rapide de formation), il est indispensable de se placer brusquement juste en dessous de la température de fusion de la phase Bi 2212, température pour laquelle la fraction volumique de liquide est maximale. Enfin, bien que notre procédé réduise au minimum le temps de maintien dans l'état fondu et limite la croissance des cuprates non supraconducteurs dans le liquide, nous conservons des phases secondaires dans le matériau final.

Dans l'état actuel d'optimisation de la microstructure, nous synthétisons de façon reproductible des rubans extrêmement texturés dont la densité de courant critique de transport à 77 K est d'environ 30 000 A/cm² (au mieux 38 000). A 4,2 K les valeurs sont 10 fois supérieures sous champ propre et restent de plus de 50 000 A/cm² sous 9 Tesla. Ces valeurs qui égalent les meilleures publiées dans la littérature font du procédé utilisé un "challenger" redoutable pour la production industrielle de rubans supraconducteurs de grandes longueurs, et ce d'autant plus que ce procédé est rapide et bon marché.

Bien que nous ayons déjà poussé très loin l'optimisation, des progrès sont peut être encore possibles sur la réduction de taille des cuprates et l'amélioration concomitante de la texture; mais il serait sans doute plus efficace de rechercher un accroissement des performances par des dopages soit en centres d'ancrages des vortex, soit en éléments, tels que l'yttrium qui sont susceptibles d'augmenter la température critique. Bien évidemment, l'intérêt de ce procédé dépasse le seul cadre de la synthèse du composé Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈. Il peut s'appliquer, sous une forme adaptée, aux autres cuprates supraconducteurs comme l'YBaCuO, les composés à base de thallium ou encore ceux au mercure, et plus largement, à beaucoup d'autres matériaux.

