

Université de Caen / Basse Normandie U.F.R de Sciences Ecole doctorale SIMEM Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN



Numéro attribué par la bibliothèque :

## THESE

## Présentée par Emmanuel GUILMEAU

Pour obtenir le titre de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE CAEN (Arrêté ministériel du 25 Avril 2002)

## Spécialité Chimie des Matériaux

## Optimisation des propriétés anisotropes d'échantillons massifs supraconducteurs Bi2223 texturés par frittage-forgeage

Soutenue le 24 Octobre 2003

<u>Rapporteurs :</u> M. Daniel Bourgault M. Rudi Cloots	Chargé de recherche CNRS Chargé de cours	LdC / CRETA / Grenoble SUPRAS/Liège
<u>Directeurs de thèse :</u> M. Jacques.Guillaume Noudem M. Daniel Chateigner	Maître de Conférences Professeur	CRISMAT / Caen CRISMAT / Caen
<u>Examinateurs :</u> Mme. Isabelle Monot-Laffez M. Bernard Raveau M. Gilbert Desgardin	Professeur Professeur Professeur	LEMA / Blois CRISMAT / Caen CRISMAT / Caen

## Introduction générale

Depuis la découverte à la fin des années 1980 de nouveaux supraconducteurs à haute température critique (SHTC), un intérêt grandissant s'est porté pour ce type de matériaux. Parmi les familles d'oxyde supraconducteur découvertes, les composés Y-Ba-Cu-O et Bi-Sr-Ca-Cu-O retiennent l'attention des chercheurs. Non seulement ces deux matériaux furent les premiers présentant des  $T_c$  au dessus de 77K, mais l'absence d'éléments chimiques très nocifs, comme le mercure ou le thallium présents dans d'autres familles, en font des candidats de grande potentialité pour de nombreuses applications.

Plus particulièrement, le composé  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  (Bi2223) est très prometteur. Celui-ci est stable sous atmosphère ambiante, faiblement sensible à l'humidité par comparaison à l'Y-Ba-Cu-O, et facile à mettre en forme par voie mécanique. Il a notamment été très étudié sous forme de rubans gainés d'argent, dans lesquels des densités de courant critique très élevées peuvent être atteintes sur plusieurs dizaines de mètres [1-4].

Grâce à sa facilité de mise en forme, sa bonne tenue mécanique et sa transition vers l'état normal moins franche, le matériau Bi2223 offre également des potentialités d'application sous forme massive, par exemple comme amenée ou limiteur de courant. L'amélioration des propriétés de transport électrique dans ces céramiques massives est obtenue par texturation. Il en résulte une microstructure exempte de porosité caractérisée par des grains très alignés, qui facilite le passage du courant.

Le but de ce travail est donc d'optimiser la synthèse de céramiques denses massives Bi2223 texturées par frittage-forgeage afin d'atteindre des densités de courant critique les plus élevées possibles. L'amélioration de la texture et la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu constituent les axes principaux de ce sujet de thèse.

Ce mémoire écrit en cinq parties, retrace les différentes étapes de mon travail pendant ces trois dernières années :

Le chapitre I contient quelques généralités sur les SHTC à savoir les paramètres

1

gouvernant la supraconductivité, les propriétés supraconductrices et les caractéristiques structurales de la phase Bi2223. Ceci nous mènera plus précisément à la problématique de cette étude.

Dans le chapitre II, après un rappel des différents procédés de texturation proposés dans la littérature, nous détaillerons premièrement la méthode de texturation par frittageforgeage. Ensuite, nous nous attarderons sur les techniques employées pour analyser la texture du matériau.

Le chapitre III porte sur l'optimisation des étapes de frittage permettant d'obtenir la phase Bi2223 la plus pure possible. Une fois cette étape réalisée, nous étudierons l'influence de la température de frittage-forgeage sur les propriétés finales des disques texturés.

Dans le but d'optimiser une nouvelle voie de synthèse et tenter d'améliorer les propriétés de transport, une campagne de texturation par frittage-forgeage à partir de pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires a été entreprise et fait l'objet du chapitre IV. Nous montrerons l'influence de la qualité de la texture, du taux de phase Bi2223 ainsi que l'effet d'autres paramètres sur les performances (densités de courant critique de transport...) des matériaux élaborés.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre abordera une étude focalisée sur les propriétés d'échantillons massifs empilés. Des analyses de texture corrélées à des mesures de transport permettront de juger de la qualité des échantillons. Enfin, pour clôturer ce travail, nous présenterons une étude portée sur l'analyse combinée texture/structure/microstructure par diffraction de neutrons, indispensable à la caractérisation propre de nos échantillons.

[4] <u>http://www.trithor.com/</u>

<sup>[1] &</sup>lt;u>http://www.amsuper.com/</u>

<sup>[2]</sup> http://www.sei.co.jp/

<sup>[3] &</sup>lt;u>http://www.igc.com/</u>

## Chapitre I

## La supraconductivité et les oxydes supraconducteurs de type Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+x</sub>

## A. Généralités sur la supraconductivité

#### A. I. Historique

Le phénomène de supraconductivité fut découvert en 1911 par Kammerling Onnes [1] qui observa que le mercure avait une résistance électrique nulle en dessous d'une certaine température dite critique ( $T_c$ ) de 4,2 K. Dans les soixante dix années qui suivirent, l'état supraconducteur de différents métaux (plomb, lanthane, niobium...) et alliages (Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Sn) a pu être mis en évidence. Cependant, la température critique de ces matériaux étant trop basse, l'utilisation de l'hélium liquide était nécessaire pour caractériser l'état supraconducteur. En 1986, Georg Bernodz et Alex Müller [2] observent pour la première fois la supraconductivité à 35 K dans un oxyde, le composé La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>0<sub>4-δ</sub> synthétisé auparavant à Caen par C. Michel et B. Raveau [3].

Cette découverte suscita un grand intérêt car elle démontrait qu'un oxyde mauvais conducteur à température ambiante pouvait transiter vers un état supraconducteur. De nombreux composés de la famille des cuprates furent ensuite découverts avec des températures critiques de plus en plus élevées. Ils furent nommés supraconducteurs à haute température critique.

En 1987, Wu et al [4] annoncent une transition de 92 K dans le composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-8</sub> (Y123). La température de l'azote liquide (77 K) est ainsi franchie ouvrant de nombreuses perspectives d'application grâce à la simplification des systèmes cryogéniques et à la réduction des coûts qui en découlait. Par la suite, la synthèse des composés à base de bismuth tels que Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> (Bi2212) [5] et Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> (Bi2223) [6] a fait accroître la T<sub>c</sub> à 85 K puis 110 K. Les composés au thallium [7] (Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) et au mercure [8] (Hg<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>) détiennent actuellement le record de température critique sous pression atmosphérique en transitant à 125 K et 133 K respectivement. Sous très haute pression, ce

dernier composé peut présenter une température critique proche de 157 K [8, 9].

N'oublions pas la découverte récente de la supraconductivité du diborure de magnésium MgB<sub>2</sub> [10]. Avec sa température critique de 39K, le diborure de magnésium n'est pas un supraconducteur à haute température critique, mais, contrairement aux supraconducteurs les plus connus, MgB<sub>2</sub> permet d'envisager la supraconductivité pas cher. De plus, les nouveaux résultats de recherche montrent que le matériau peut être désormais utilisé pratiquement [11, 12, 13].

#### A. II. Définition des paramètres de la supraconductivité

#### A. II. 1. L'état supraconducteur

Le supraconducteur est un matériau qui en dessous d'une certaine température, appelée température critique, voit sa résistivité électrique s'annuler de façon brutale, comme l'illustre la figure 1.



Figure 1 : Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.

D'autre part, en-dessous de sa température critique  $T_c$ , un supraconducteur expulse tout champ magnétique extérieur  $H_a$ , que celui-ci soit appliqué avant ou après le refroidissement. Le champ magnétique à l'intérieur du matériau est donc nul : c'est l'effet Meissner [14].

Le supraconducteur peut perdre l'effet Meissner, donc son état supraconducteur sous trois conditions :

- La température du matériau dépasse la température critique T<sub>c</sub>.
- Le champ magnétique extérieur appliqué dépasse une valeur critique appelée champ critique H<sub>c</sub>.
- La densité de courant dans le matériau devient supérieure à la densité de courant

critique J<sub>c</sub>.

Ces trois paramètres  $T_c$ ,  $H_c$  et  $J_c$  permettent de définir le domaine supraconducteur audelà duquel le matériau retrouve l'état normal comme l'illustre la figure 2.



Figure 2 : Surface critique de l'espace (J, H, T).

#### A. II. 2. Deux types de supraconducteur

L'étude des frères London [15] sur l'effet Meissner montre que pour un champ magnétique extérieur inférieur à  $H_c$ , le champ est nul dans tout le supraconducteur, à l'exception d'une couche surfacique d'épaisseur  $\lambda_L$  (profondeur de London), dans laquelle le champ magnétique décroît exponentiellement.

En 1950, Ginzburg et Landau [16], après avoir étudié la transition de phase état normalétat supraconducteur, modifient les équations de London et décrivent la variation spatiale d'un paramètre d'ordre ( $\Psi$ ) et de la densité de superélectrons (n<sub>s</sub>) entre la surface et l'intérieur d'un supraconducteur. Cette variation n'est pas brutale mais se produit progressivement sur une distance notée  $\xi$ , appelée longueur de cohérence.

Aux interfaces normal/supraconducteur, ni le champ magnétique ni le paramètre d'ordre ne peuvent donc varier de façon abrupte, mais seulement sur des longueurs caractéristiques respectivement égales à la longueur de pénétration de London et à la longueur de cohérence. Ces valeurs étant généralement différentes, l'énergie magnétique et l'énergie de mise en ordre électronique qui leur sont associées ne se compensent pas parfaitement au niveau de l'interface, faisant apparaître une énergie résiduelle : l'énergie de surface. Selon la valeur de cette énergie, deux types de supraconducteurs existent :

- si  $\xi > \lambda_L \sqrt{2}$ , l'énergie de surface est positive. La création d'interfaces normal/supraconducteur n'est alors pas favorisée : il s'agit d'un supraconducteur de type I.
- si  $\xi < \lambda_L \sqrt{2}$ , l'énergie de surface est négative. La création d'interfaces normal/supraconducteur est alors favorisée et il s'agit d'un supraconducteur de type II.

Dans le cas des supraconducteurs de type II, des zones normales vont par conséquent apparaître dans le matériau. Comme les interfaces normal/supraconducteur sont énergétiquement favorables, le matériau va chercher à augmenter la présence de ces interfaces, ce qui va se traduire par un grand nombre de zones normales de petites tailles. Dans les supraconducteurs de type II, ces zones normales se présentent sous forme de tubes, appelés vortex, dans lesquels un quantum de flux  $\phi_0$ =h/2e est présent.

Lorsqu'un supraconducteur de type II, refroidi en dessous de T<sub>c</sub>, est soumis à un champ magnétique croissant H, il passe par plusieurs états (figure 3). Le matériau est jusqu'au champ de première aimantation (H<sub>c1</sub>) dans un état diamagnétque parfait. Pour H supérieur à H<sub>c1</sub>, les vortex pénètrent dans le matériau qui se trouve alors dans l'état mixte. Le nombre de vortex va augmenter avec H jusqu'à ce que le matériau passe dans l'état normal au-delà du champ critique H<sub>c2</sub>.



Figure 3 : Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II.

#### A. II. 3. Densité de courant critique

Lorsqu'une densité de courant J passe dans un matériau supraconducteur, elle induit un champ  $B_{ind}$ . Tant que ce champ induit reste inférieur à  $H_{c1}$ , le matériau est dans l'état Meissner. Comme  $H_{c1}$  est très faible, le supraconducteur passe dans l'état mixte pour des faibles valeurs de J.

Les vortex vont donc rapidement pénétrer le matériau et seront en nombre d'autant plus important que J sera grand. Or, une densité de courant J en présence de son champ induit (ou tout autre champ extérieur appliqué B) provoque l'apparition d'une force de Lorentz :

$$\overrightarrow{F_L} = \overrightarrow{J} \land \overrightarrow{B}$$

Cette force, si elle est suffisante, va mettre en mouvement les vortex créant ainsi une dissipation d'énergie. Une résistance va alors apparaître au sein du matériau.

Il est donc important que les vortex soient dans une position stable, c'est-à-dire qu'ils soient piégés ou ancrés. Ce piégeage est possible par la présence de défauts intrinsèques au matériau (lacunes, dislocations, substitutions, macles, joints de grains ...) ou défauts artificiels (introduits par irradiation).

Les vortex étant piégés, la pénétration du champ magnétique est un phénomène irréversible, ce qui se traduit par une hystérésis importante sur les courbes d'aimantation.

## B. Les oxydes supraconducteurs de type Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+x</sub>

#### B. I. Historique

La famille des supraconducteurs dits au bismuth, de formule générique  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}$  est composée de trois phases principales. La première phase de cette famille,  $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$  (Bi2201), fut synthétisée à Caen par l'équipe du professeur B. Raveau en 1987 [17]. Elle correspond à n=1 et possède une température critique de 20 K. Un an plus tard, Maeda et al. [5] synthétisaient le composé  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (n=2) dit « phase Bi2212 » dont la température critique est couramment de 85 K. Ensuite, Tarascon et al. [6] ont porté la T<sub>c</sub> à 110

K avec la phase appelée « Bi2223 » de formule  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  pour n=3.

#### B. II. Structures cristallographiques

Les phases de la famille  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+x}$  sont de symétrie orthorhombique. La structure cristallographique de ces oxydes est basée sur l'intercroissance de quadruple feuillets de type NaCl, SrO/BiO/BiO/SrO avec soit un feuillet CuO de type pérovskite pour le Bi2201, soit des feuillets CuO/Ca/CuO ou CuO/Ca/CuO/Ca/CuO de type pérovskite pour Bi2212 et Bi2223 respectivement.

Les paramètres cristallins de la maille élémentaire de la phase Bi2201 sont a=5.371Å, b=5.372 Å, c=24.59 Å [17] avec une simple couche pérovskite formée d'octaèdres CuO<sub>6</sub> (figure 4a).

La phase Bi2212 possède une maille élémentaire de paramètres a=5.395 Å, b=5.39 Å, c=30.65 Å [18] avec des feuillets de pyramides Cu0<sub>5</sub> séparés par un plan calcium (figure 4b).

La phase Bi2223 est décrite par les paramètres de maille élémentaire a  $\approx$  b = 5.4 Å, c = 37 Å [19] avec un plan carré CuO<sub>4</sub> encadré par deux plans calcium et deux couches de pyramides CuO<sub>5</sub> (figure 4c).

Le tableau 1 récapitule les paramètres de maille des différentes phases.



Figure 4 : Structures cristallographiques des phases (a) Bi2201, (b) Bi2212 et (c) Bi2223.

	Paramètre a (Å)	Paramètre b (Å)	Paramètre c (Å)
$Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$	5.371	5.372	24.59
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	5.395	5.39	30.65
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$	5.4	5.4	37

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres de maille des phases Bi2201, Bi2212 et Bi2223.

## B. III. Propriétés supraconductrices de l'oxyde Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub>

La phase Bi2223 présente de nombreux avantages par rapport à d'autres supraconducteurs. Comme tous les composés de la famille du bismuth, elle ne possède pas d'élément nocif comme ceux à base de mercure ou de thallium. Avec une température critique de 110 K, la phase Bi-2223 est largement au-dessus de sa température d'utilisation dans l'azote liquide contrairement à YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> ou au Bi-2212 qui possèdent des T<sub>c</sub> de 92 K et 85 K respectivement. De plus, au niveau de la mise en œuvre, les composés au bismuth présentent une grande inertie par rapport aux agents corrosifs, en particulier H<sub>2</sub>0 et CO<sub>2</sub>, ce qui en fait des candidats prometteurs de grande potentialité pour des applications. Les propriétés sont aussi peu sensibles au taux d'oxygène contrairement au composé Y123. En revanche, les phases au bismuth sont difficiles à synthétiser à cause de la complexité de leur diagramme de phase. D'autre part, les propriétés sous champ à 77 K des composés au bismuth sont relativement faibles à cause des nombreux joints de grains.

#### B. III. 1. Anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques

Le composé Bi2223 se caractérise par une structure cristallographique anisotrope et cristallise naturellement de façon lamellaire. Il en résulte des grains ayant la forme de plaquettes de grandes dimensions (5 à 20 µm) suivant les directions **a** et **b**<sup>(\*)</sup> de la maille et de plus faible épaisseur (~0.5 µm) suivant la direction **c** de la maille. Cette anisotropie structurale conduit également à des propriétés supraconductrices très différentes selon les plans (ab) et la direction **c**. Les mesures complètes de résistivité intrinsèques n'ont pu être réalisées que sur des monocristaux Bi2201 et Bi2212 de taille suffisante, obtenus par fusion et recristallisation lente. Le rapport d'anisotropie  $\Gamma = \rho_c / \rho_{ab}$  à température ambiante, mesuré par Heine et al. [20] sur un monocristal de Bi2212, est environ égal à 10000. En ce qui concerne la phase Bi2223, certains groupes ont réussi récemment à synthétiser des monocristaux de phase Bi2223 [21]. Les valeurs d'anisotropie n'ont cependant pas encore été publiées.

Ainsi, du fait de cette forte anisotropie, il apparaît nécessaire d'induire une orientation préférentielle de l'axe **c** au cours de l'élaboration. Cette texture permettra de faire circuler les supercourants suivant les plans (ab) et d'obtenir de forts piégeages lorsque le champ magnétique est appliqué dans les plans (ab) (voir B. III.4, p.13).

Avant de débuter une discussion sur la texturation, il est primordial de préciser et d'expliquer le vocabulaire utilisé.

Les mots utilisés pour définir la microstructure et la texture des matériaux doivent être rigoureusement définis.

Un « **grain** » ou « particule » de poudre correspond à l'image vue en microscopie. Ce grain ou cette **plaquette** est constitué de **cristallites** qui correspondent aux domaines cohérents vis-à-vis de la diffraction. Ce sont les cristallites qui définissent l'orientation moyenne de l'axe  $\mathbf{c}$ , et dont la taille moyenne est analysée par diffraction.

Le terme « **texture** » est lui-même ambiguë. On peut en effet parler de **texture cristallographique** ou **morphologique**. Dans le premier cas, c'est l'orientation des plans cristallographiques des cristallites qui définit la texture tandis que dans le deuxième cas, c'est l'observation de l'alignement des plaquettes qui la caractérise. Dans le cadre de notre étude, on considère ces deux termes très proches et ils sont nommés sous le même nom.

De plus, lorsque l'on parle de champ magnétique orienté parallèlement ou perpendiculairement à l'axe **c** ou aux plans (ab), il faut bien noter qu'il s'agit de l'orientation du champ magnétique par rapport à l'orientation moyenne de tous les axes **c** de toutes les cristallites. Par exemple, ce qui se note  $\mathbf{B} \perp \mathbf{c}$  dans un monocristal devient  $\mathbf{B} \perp \overline{\mathbf{c}}$  dans un échantillon texturé.

Pour faciliter la notation, on s'accorde donc à nommer le champ magnétique parallèle à l'orientation moyenne  $\overline{c}$  par :  $B_{//.}$ 

Le champ magnétique perpendiculaire à l'orientation moyenne  $\overline{c}$  sera noté :  $B_{\perp}$ .

#### B. III. 2. Les céramiques massives texturées

Le frittage conventionnel d'une poudre de phase Bi2223 par un traitement thermique sur un pré-compact obtenu par pressage à froid a montré son inefficacité, même à une température proche de la température de début de fusion de la phase. La densité du précompact à froid qui ne dépasse pas 60 à 70% de la densité théorique de l'oxyde Bi2223 (~ 6.3g/cm<sup>3</sup>), reste inchangée après l'élaboration. La forme bidimensionnelle des grains en est la principale cause. La porosité peut même légèrement augmenter en cours de traitement thermique si la phase Bi2223 n'est pas encore complètement synthétisée. Il s'agit de densification rétrograde [22, 23].

Les faibles propriétés mécaniques ainsi que les faibles valeurs de courant critique qui en résultent (~200 A/cm<sup>2</sup>) [24], réduisent considérablement les applications techniques de ces céramiques frittées. Les valeurs de courant critique sont d'autant plus faibles que l'orientation des grains dans une telle céramique est aléatoire.

Pour réduire la porosité et texturer les céramiques massives d'oxyde Bi2223, des techniques de pressage à froid [25-26], à chaud [27-31], de forgeage [32-38] et de fusion-recristallisation sous champ magnétique [39] ont été expérimentées. Au cours de la déformation plastique du matériau polycristallin, il se produit une rotation des cristallites vers une position stable. La porosité est considérablement réduite et les plaquettes de Bi2223 sont plus ou moins bien alignées les unes par rapport aux autres.

Cependant, ces méthodes de texturation utilisent principalement une contrainte mécanique unidirectionnelle, n'agissant aucunement sur l'alignement des axes  $\mathbf{a}$  et  $\mathbf{b}$  d'un grain 2223 à l'autre. Seul un alignement correct bien qu'imparfait suivant leur axe  $\mathbf{c}$  a lieu. Il en résulte donc la présence de joints de grains pour la plupart sans cohérence cristallographique entre eux.

#### B. III. 3. Les joints de grains

Ces joints de grains peuvent être de différents types :

 des « twist boundaries » (les grains ont leur axe c parallèle entre eux, mais sont tournés par rapport à cet axe les uns par rapport aux autres [40]).

- des angles de « tilt boundaries » ( les grains sont incorrectement alignés suivant c et forment un angle entre eux) [41].
- des restes de phases Bi2212 [42-44] ou Bi2201 [45-47]
- des phases non supraconductrices entre les grains [48-50]

La présence de joints de grains et leurs diverses qualités permettent en partie d'expliquer les différentes valeurs de  $J_c$  obtenues suivant le procédé d'élaboration du matériau.

Par exemple, les densités de courant critique obtenues dans les massifs Bi2223 sont d'un à deux ordres de grandeur inférieures à celles obtenues dans les films minces [51-53]. Ceci prouve que les joints de grains contribueraient à la chute de Jc dans les céramiques polycristallines texturées.

L'amélioration de  $J_c$  passe donc par une meilleure connexion entre les grains. Ceci implique l'absence de phases parasites (citées ci-dessus) et un meilleur alignement des grains.

### B. III. 4. Densité de courant critique sous champ magnétique

Les composés du système Bi-Pb–Sr–Ca–Cu–O sont particulièrement sensibles au champ magnétique. Le courant critique circulant dans les plans (ab) décroît rapidement à 77 K lorsque le champ magnétique augmente (figure 5).

Cette décroissance est d'autant plus rapide quand le champ est parallèle à l'axe **c** des grains ( $\mathbf{B}_{ll}$ ). En effet, le faible nombre de défauts dans les plans [CuO<sub>2</sub>] facilite le déplacement des vortex (figure 6a) sous l'effet d'une force de Lorentz. On parle dans ce cas de piégeage intrinsèque faible.

Lorsque le champ magnétique est normal à l'axe  $\mathbf{c}$  (B<sub>1</sub>), les vortex sont ancrés entre les plans CuO<sub>2</sub> : c'est le piégeage intrinsèque fort (figure 6b). Le courant critique décroît donc plus lentement avec le champ magnétique. Cette décroissance est d'autant plus lente que les grains de la céramique sont bien orientés. Selon cette dispersion angulaire des grains autour du plan moyen de la texture, chaque plaquette subit à la fois une composante du champ parallèle et une autre perpendiculaire à leur axe  $\mathbf{c}$ .

Ce piégeage intrinsèque est aussi couplé avec d'autres effets de piégeages extrinsèques. La base du piégeage extrinsèque est l'utilisation d'une perturbation locale où le vortex aura tendance, du point de vue énergétique, à placer son cœur. Son efficacité est maximale lorsque sa taille est proche de celle du cœur de vortex. Les études menées sur les matériaux polycristallins de Bi2223 ont montré qu'il existe de bons candidats au piégeage extrinsèque tels que :

- les défauts artificiels créés par irradiation d'ions lourds [54-55]
- les dislocations et fautes d'empilement [56-58, 43]
- les inclusions de phase non supraconductrice [59-62] (cf paragraphe B. IV. 3).



Figure 5 : Allure des courbes représentant la densité de courant critique normalisée en fonction du champ magnétique appliqué **B** parallèlement ou perpendiculairement à l'axe **c**. Echantillon texturé par frittage-forgeage.



Figure 6 : Piégeage intrinsèque des vortex a) faible et b) fort

#### B. I.V. Amélioration du courant critique de transport

Les différentes méthodes de texturation ont été développées afin d'optimiser les propriétés des échantillons Bi2223 compte tenu des valeurs requises par les applications. Elles consistent donc à augmenter le courant qui peut circuler dans le matériau à l'état suparconducteur. Pour cela, comme nous l'avons vu précédemment, il faut limiter au maximum les joints de grains et les désorientations entre les grains qui sont autant d'obstacles au passage du courant.

De très nombreuses études ont montré l'influence de ces joints de grains sur les performances finales du matériau et il est donc difficile de toutes les citer. Cependant, les principaux facteurs influençant la qualité finale du matériau sont présentés ci-dessous.

#### B. IV. 1. Composition de la poudre précurseur

Quelles que soient les techniques de mise en forme employées pour texturer un échantillon composé de phase Bi2223, il est primordial que la formation de cette phase soit la plus rapide et la plus complète possible. Pour cela, de nombreuses équipes de recherche ont cherché à optimiser la composition de la poudre précurseur.

Takano et al. [63] ont tout d'abord montré que l'incorporation du plomb dans la structure du Bi2223 améliore sa vitesse de formation. L'effet de l'addition de Pb sur la formation de la phase Bi2223 a ensuite été largement étudié [64-66]. A partir de ces études, il a été clairement prouvé que la phase Bi2223 croît à partir de la phase Bi2212 et de phases secondaires telles que Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> et CuO. La fusion de la phase Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub> (T<sub>f</sub> = 822 °C sous air [67]) entraîne une fusion partielle des phases secondaires. Ceci permet une meilleure dissolution de ces phases et facilite ainsi la diffusion du cuivre et du calcium vers la phase Bi2212 qui initie la croissance de la phase Bi2223.

De ce fait, l'utilisation d'une poudre précurseur composée de la phase Bi2212 et de phases secondaires est nécessaire afin d'augmenter la vitesse de formation de la phase Bi2223 [68-69] et donc de tendre vers une formation complète de la phase Bi2223.

De plus, concernant les propriétés physiques, le plomb rend la transition supraconductrice plus étroite et augmente  $T_c$  et  $J_c$  [70].

 $\label{eq:action} Actuellement, les différents groupes de recherche utilisent une composition moyenne \\ Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_2Ca_2Cu_{3.1}O_{10+\delta}.$ 

#### B. IV.2. Granulométrie de la poudre précurseur

L'influence de la taille des particules de la poudre précurseur sur les propriétés supraconductrices a été rapportée par de nombreux auteurs et tous concluent qu'une poudre plus fine, plus réactive [71-76], a des conséquences variables sur la qualité des joints de grains.

Une fine taille de particules permet un meilleur alignement des grains et limite ainsi la présence de « tilt boundaries », engendrant de meilleures densités de courant critique [72-73]. Mais une poudre précurseur trop fine peut conduire à une fusion partielle et à la formation de phases indésirables [74-75] qui altèrent localement l'orientation des grains et gênent la circulation du courant.

Il existe donc une taille optimum de particules précurseurs pour laquelle la poudre plus réactive permet une formation accélérée de la phase Bi2223 tout en limitant la présence de phases parasites et en améliorant la qualité de la texture.

#### B. IV. 3. Ajout de dopants

Le dopage est une méthode couramment utilisée par les céramistes pour améliorer certaines propriétés (physiques, électriques, mécaniques...) des matériaux. Les dopants jouent le rôle de centres de piégeage extrinsèques des vortex et améliorent ainsi les courants critiques. C'est le cas dans le matériau YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> où les particules d'Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (Y211) jouent le rôle de centre d'ancrage et contribuent à l'augmentation de J<sub>c</sub> [77].

Différentes études ont aussi été menées sur les composés Bi2223 texturés et les résultats ne vont pas tous dans le même sens. Certains auteurs stipulent que l'addition de particules non supraconductrices augmente les courants critiques [59-62] alors que d'autres prétendent le contraire [78-79]. Ces particules sont très diverses : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-MgO, -SiC ou -ZrO<sub>2</sub>, MgO-whiskers.... Les conclusions sont par ailleurs difficiles à corréler car les procédés de mise en forme et les techniques de caractérisation peuvent différer d'une étude à l'autre.

#### B. IV. 4. Optimisation du procédé de texturation

Les paramètres régissant les procédés de texturation doivent être rigoureusement contrôlés afin d'optimiser les propriétés finales du matériau.

Les techniques de texturation citées précédemment (III. 2. page 8) font intervenir de

nombreuses variables : température, pression uniaxiale ou isostatique, champ magnétique, confinement de l'échantillon.... L'alignement des grains, la présence de phases secondaires, la pureté de la phase en sont fortement influencés et l'optimisation de la  $J_c$  passe donc par un contrôle précis de tous ces paramètres techniques.

## Problématique

Les procédés de texturation se sont déjà révélés très performants pour la fabrication d'échantillons massifs texturés à base de Bi2223. Les forts courants (>5 Ic [80]) que peut supporter le Bi2223 sans détérioration et sa bonne tenue mécanique en font le candidat indiscutable pour les applications de transport de courant. La possibilité de transporter du courant sans perte d'énergie avec des gains d'espace et de poids par rapport aux autres conducteurs classiques démontre les grandes potentialités qu'offre le Bi2223. Cependant, aux vues du paragraphe précédent, de nombreux facteurs peuvent limiter les propriétés supraconductrices et ainsi le développement des applications.

Face à ces problèmes, il est nécessaire de contrôler plus précisément les paramètres qui régissent les propriétés finales du matériau. L'assemblage de la poudre précurseur, sa granulométrie, la texturation, l'alignement des grains, la présence de phases secondaires résiduelles sont en effet autant de paramètres qui doivent être corrélés pour comprendre les propriétés physico-chimiques de notre matériau. L'objectif de ce travail est donc d'élaborer des échantillons massifs texturés à base de Bi2223 par frittage-forgeage mais surtout d'en optimiser les propriétés supraconductrices pour ouvrir la voie à la production industrielle.

Tout d'abord, il convient de détailler la méthode de texturation utilisée dans le cadre de cette étude, mais aussi de présenter les diverses techniques d'analyse permettant de quantifier, entre autres, l'alignement des grains, les pourcentages de phases, les propriétés intrinsèques aux phases supraconductrices...

## **Références bibliographiques**

- [1] Kammerlingh Onnes, Leiden Comm. (1911) 120b, 124C
- [2] J. G. Bednorz, K.A. Müller, Zeitschrift für Physik B 64 (1986) 189
- [3] C. Michel, B. Raveau, Revue de Chimie Minérale 21 (1984) 407
- [4] M. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q.

Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 908

- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L209
- [6] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H.
- Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, Phys. Rev. B 38 (1988) 8885
- [7] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138
- [8] M. Nunez-Rigueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, M. Marezio Science262 (1993) 97
- [9] P. Chu, *Nature* **365** (1993) 323
- [10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* 410 (2001)63
- [11] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A. S. Siri, Appl. Phys. Lett. 79 (2001)230
- [12] H. L. Suo, C. Beneduce, X. D. Su, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol. 15 (2002)1058
- [13] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi, I. McDougal, *Supercond. Sci. Technol.* 14 (2001) 193
- [14] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21 (1933) 787
- [15] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. A149 (1935) 72
- [16] P. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Eksperin. Teor. Fiz. 20 (1950) 1064
- [17] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau,Z. Phys. B 68 (1987) 421
- [18] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27 (1988)L1661
- [19] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onada, K. Kato, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L556
- [20] G. Heine, W. Lang, X. L. Wang, X. Z. Wang, *Proceedings of EUCAS* 97, The Netherlands, 1061

- [21] E. Giannini, V. Garnier, R. Gladyshevkii, R. Flükiger, to be published
- [22] D. W. Johnson Jr., W. Rhodes, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 2346
- [23] R. L. Thayer, S. R. Scmidt, S. E. Dorris, J. W. Bullard and M. T. Lanagan, J. Am. Ceram. Soc. 83 (2000) 2365
- [24] S. I. Narumi, H. Ohtsu, I. Iguchi, R. Yoshizaki, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L27
- [25] T. Asano, Y. Tanaka, M. Fukutomi, K. Jikihara, J. Machida, H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1652
- [26] Y. Tanaka, T. Asano, K. Jikihara, M. Fukutomi, J. Machida, H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1655
- [27] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, Y. Torii, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1856
- [28] H. Ikeda, R. Yoshizaki, K. Yoshikawa, N. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990) L430
- [29] N. Murayama, Y. Hiramatsu, Y. Torii, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990) L875
- [30] A. Tampieri, G. N. Babini, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 30 (1991) L1163
- [31] R. Yoshizaki, H. Ikeda, K. Yoshikawa, N. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990) L753
- [32] B. M. Moon, G. Kordas, D. J. Van Harlingen, Y. L. Jeng, D. L. Johnson, P. R. Sharpe,
  K. Goretta, *Mat. Lett.* Vol. 10, N°11,12 (1991) 481
- [33] A. Tampieri, R. Masini, L. Dimesso, S. Guicciardi, M. C. Malpezzi, *Jpn. J. Appl. Phys.*Vol. **32** (1993) 4490
- [34] N. Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. A. Youngdahl,
- R. B. Poeppel, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 674
- [35] W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 820
- [36] N. Murayama, J. B. Vander Sande, *Physica C* 241 (1995) 235
- [37] A. Tampieri, G. N. Babini, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1113
- [38] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998)1160
- [39] J. G. Noudem, Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier, 27 Oct. 1995, Grenoble
- [40] O. Eibl, *Physica C* **168** (1990) 239
- [41] M. Kawasaki, E. Sarnelli, P. Chaudhary, A. Gupta, A. Kussmaul, J. Lacey, W. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 417
- [42] A. Umesawa, Y. Feng, H. S. Edelman, T. C. Willis, J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley and W. L. Carte, *Physica C* 219 (1993) 378

- [43] S.X. Dou, X. L. Wang, Y. C. Guo, Q. Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu and
- H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) A52
- [44] Y. Feng, Interf. Sci. 1 (1994) 401
- [45] J. Horvat, Y. C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, Physica C 300 (1998) 43
- [46] Y. C. Guo, J. Horvat, H. K. Liu, S. X. Dou, Physica C 300 (1998) 38
- [47] Y. L. Liu, W. G. Wang, H. F. Poulsen, P. Vase, Supercond. Sci. Technol. 12 (1999) 376
- [48] W. G. Wang, J. Horvat, J. N. Li, H.K. Liu and S. X. Dou, *Physica C* 297 (1998) 1
- [49] H. K. Liu, J. Horvat, R. Bhasale, W. G. Wang, B. Zeimetz, S. X Dou, I. Kusevic and E. Babic, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 1057
- [50] A. Sodha, R. P. Aloysius, P. Guruswany and U. Syamaprasad, *Supercond. Sci. Technol.*14 (2001) 417
- [51] K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida, K. Kajimura, Nature 355 (1992) 327
- [52] Y. Hakuraku, Z. Mori, J. Appl. Phys. 73 (1993) 309
- [53] P. Wagner, U. Frey, F. Hillmer, H. Adrian, Phys. Rev. B 51 (1995) 1206
- [54] P. Kummeth, S. Struller, H. W. Neumuller, G. Ries, M. Kraus, M. Leghissa, G. Wirth,
- J. Wiesner, G. Saemann-Ischenko, J. Supercond.7 (1994) 783
- [55] E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, L. Gherardi, *Phys. Rev. B* 59 (1999)3890.
- [56] S. X. Dou, Y. C. Guo, H. K. Liu, Physica C 194 (1992) 343
- [57] D. P. Grindatto, M. Däumling, G. Grasso, H. U. Nissen, R. Flükiger, *Physica C* 260 (1996) 25
- [58] S. X. Dou, H. K. Liu, J. Wang, K. H. Song, G. J. Bowden, Physica C 171 (1990) 293
- [59] Z. Q. Yang, X. D. Su, G. W. Qiao, Y. C. Guo, S. X. Dou, F. R. de Boer, *Physica C* 325 (1999) 136
- [60] L. Jiang, Y. Sun, W. Song, X. Wan, K. Wang, J. Du, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 1065
- [61] Z.Y. Jia, H. Tang, Z.Q. Yang, Y.T. Xing, Y.Z. Wang, G.W. Qiao, *Physica C* 337 (2000) 130
- [62] L. Hua, J. Yoo, J. Ko, H. Kim, H. Chung, G. Qiao, Physica C 291 (1997) 149
- [63] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii, H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 6 (1988) 1041
- [64] D. Shi, M. S. Boley, J. G. Chen, M. Xu, K. Vandervoort, Y. X. Liao, A. Zangvil, *Appl. Ph. Lett.* 55 (1989) 699
- [65] F. H. Chen, H. S. Koo, T. Y. Tseng, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 637

[66] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11** (1988) L2055

- [67] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara, K. Niwa, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L75
- [68] H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L967
- [69] J. L. MacManus-Driscoll, J. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, R. B. Beyers, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2305
- [70] E. Yanagisawa, D. R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L1460
- [71] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, J. Freltoft, *Physica C* 217 (1993) 360
- [72] X-d. Su, J-m. Yoo, J-w. Ko, H-d. Kim, H-s. Chung, Z.Q. Yang, G-w. Qiao, *Physica C* 331 (2000) 285
- [73] W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, R. Diduszko, A. Presz, Supercond. Sci. Technol. 14 (2001) 631
- [74] W. J. Kim, S. C. Kwon, H.J. Lee, H. G. Lee, G. W. Hong, I. H. Kuk, *Physica C* **294** (1998) 147
- [75] J. Jiang, J. S. Abell, *Physica C* 296 (1998) 13
- [76] N. V. Vo, J. O. Willis, D. E. Peterson, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* 299 (1998) 315
- [77] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka,

S. Tanaka, Cryogenics 32 (1992) 930

- [78] Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, *Physica C* 250 (1995) 247
- [79] Y. S. Yuan, M. S Wong, S. S. Wang, J. Mater. Res. 11 (1996) 8
- [80] J. G. Noudem, D. Bourgault, J. M. Barbut, P. Tixador, R. Tournier, Physica C **349** (2001) 47

## Chapitre II

## Procédé de texturation par frittage-forgeage et techniques d'analyse

## A. Choix du procédé de mise en forme

Les différentes méthodes de texturation ont été développées dans le but d'augmenter le courant critique pouvant passer dans un échantillon massif. Comme il a été montré au chapitre précédent, il faut éliminer au maximum les joints de grain et les désorientations entre les grains qui représentent des barrières à la circulation du courant. L'idéal est d'obtenir un échantillon « monodomaine », c'est à dire un seul grain et une seule composante d'orientation cristallographique. Le courant circulant préférentiellement dans les plans (ab), il convient également de contrôler l'orientation du domaine par rapport à la forme de l'échantillon.

Cependant, en fonction du type de matériau supraconducteur, les procédés de texturation peuvent différer.

Dans le cas des composés YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Y123), la texturation à partir d'une phase liquide a surtout été utilisée. En 1987, Jin et al. [1] ont proposé le procédé MTG (« Melt Textured Growth ») et obtenu jusqu'à 1000 A/cm<sup>2</sup> sous 1T sur un échantillon Y123 à grains orientés élaboré par solidification dirigée à partir de l'état liquide après une surchauffe entre 1100°C et 1200°C.

La méthode de texturation couramment utilisée consiste à initier la croissance d'Y123 à l'aide d'un germe dont la température de fusion est supérieure à celle d'Y123 (« Top Seeding Melt Textured Growth"). Ce procédé conduit à un excellent contrôle de l'orientation du domaine texturé. Des pastilles de diamètre atteignant 10 cm ont déjà été obtenues [2, 3, 4].

A la différence du matériau Y123, la phase Bi2223 ne se forme pas directement à partir d'un bain fondu de stœchiométrie 2 :2 :2 :3, car la recristallisation commence par la formation des phases Bi2201 et Bi2212 avec une ségrégation importante des oxydes SrCaCuO. Il est donc impossible d'obtenir un monodomaine.

Pour cela, diverses techniques de texturation ont été développées afin de s'adapter aux caractéristiques physico-chimiques de la phase Bi2223.

Les grains de poudre Bi2223 sont quasi-bidimensionnels, avec leur petite dimension suivant le grand axe de la maille cristallographique **c** de plus de 20 fois inférieure aux autres dimensions le long des axes **a** et **b**. Il semble donc naturel d'utiliser un procédé qui permet l'alignement des plaquettes entre elles, la solidification et la cohésion étant effectuées par l'action de la chaleur.

Trois types de techniques ont été principalement utilisées.

- La méthode de pressage à chaud (« Hot-pressing ») a été employée par Murayama [5] et permet l'obtention d'une céramique de phase Bi2223 dense et bien texturée. Les études menées sur le sujet ont permis d'atteindre des J<sub>c</sub> de 7000 A/cm<sup>2</sup> [6-9]. Les valeurs de J<sub>c</sub> citées dans ce paragraphe ont été mesurées à 77 K sans champ magnétique appliqué.
- Une autre méthode de texturation par solidification sous champ magnétique développée à Grenoble a donné des valeurs de J<sub>c</sub> de 1500 A/cm<sup>2</sup> [10]. Cette technique combinée à un pressage à chaud s'est aussi révélée très intéressante et les densités de courant critique atteignent 3800 A/cm<sup>2</sup> [11].

• La méthode de texturation par frittage-forgeage semble, quant à elle, être la mieux adaptée pour préparer des échantillons texturés avec des J<sub>c</sub> élevées.

Tout d'abord employée pour texturer le matériau Y123 [12-13], Moon et al. [14] ont ensuite utilisé ce procédé pour texturer la phase Bi2223. L'optimisation des conditions de frittage-forgeage [15-16] a permis d'obtenir des  $J_c$  atteignant 8000 A/cm<sup>2</sup> [16] en 1993 puis 11500 A/cm<sup>2</sup> [17] en 1994. Ces valeurs de densité de courant critique n'ont cependant pas été améliorées depuis, mais ont pu être reproduites avec une moyenne voisine de 10000 A/cm<sup>2</sup> [18-21]. Pour tenter d'augmenter ces propriétés de transport, une étude plus complète sur les matériaux de Bi2223 texturés par frittage-forgeage se devait d'être menée pour connaître les limites des performances de ces céramiques texturées.

# B. Frittage-forgeage de l'oxyde Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4+x</sub>

## B. I. Principe

Un grand nombre de porosité engendré au cours de la synthèse de la phase Bi-2223, ainsi qu'une morphologie des grains sous forme de plaquettes orientées aléatoirement, rendent favorable la mise en œuvre d'une contrainte mécanique uniaxiale, permettant l'alignement des grains entre eux. Ce type de contrainte est également largement utilisé dans d'autres méthodes de texturation. Mais, à la différence de ces dernières, le procédé de frittage-forgeage laisse les côtés de l'échantillon libres au fluage au cours de l'application d'une contrainte uniaxiale (Figure 1) permettant ainsi un réarrangement facile des plaquettes. Il ne s'agit plus alors à proprement parlé d'un pressage à chaud mais plutôt d'un forgeage à chaud. Le frittage-forgeage latéral. De plus, l'orientation des grains est facilitée par l'action de la chaleur qui engendre la formation d'une phase liquide par la fusion partielle du matériau et permet aux plaquettes de glisser les unes par rapport aux autres et de s'aligner facilement. Un autre effet positif de la température réside dans l'amélioration du couplage des grains entre eux, très favorable au passage du courant.



Figure 1 : Principe de texturation des plaquettes de la phase Bi2223 par frittage-forgeage.A : pastille frittée, B : disque texturé.

### B. II. Appareillage

Le dispositif de frittage-forgeage (Figure 2) est constitué d'un four à régulateur électronique de la température ( $T_{max} = 1100$  °C) réalisé par la société AET Technologie (Meylan 38) et d'une presse uniaxiale pneumatique d'une capacité maximale de 5 tonnes, également à régulation électronique de pression.

Le four est composé de deux demi-coquilles articulées et liées par un de leur côté, possédant chacune une résistance chauffante en super Kanthal. Ces deux demi-coquilles forment une cavité cylindrique ouverte au-dessus pour permettre le passage du poinçon de la presse, (relayé jusqu'à l'échantillon par un piston en inconel) et également au-dessous pour contrer la contrainte par un piston en inconel.

L'échantillon (sous forme de pastille) est placé au milieu de la cavité du four entre les deux pistons en inconel, mais est séparé de ces derniers de chaque côté par une feuille d'argent (Goodfellow, 99.95 %, épaisseur = 0.125 mm), de la poudre d'alumine (Ø=63 µm) et un disque d'alumine dense. Ces précautions sur l'environnement de l'échantillon sont nécessaires afin d'éviter la contamination et le collage de la pastille sur les disques d'alumine ou sur les pistons en inconel. La séparation des deux feuilles d'argent et de l'échantillon texturé se fait avec délicatesse par un décollement souple et lent en torsion.



Figure 2 : Dispositif expérimental de frittage-forgeage

#### B. III. Paramètres de frittage-forgeage

La texturation par frittage-forgeage est contrôlée par la température et la pression uniaxiale appliquée, ainsi que leurs temps de maintien. La charge est seulement appliquée lorsque la température retenue est atteinte, afin d'éviter une mauvaise texturation des grains à froid par manque de phase liquide qui empêcherait un bon glissement et une bonne orientation des grains les uns par rapport aux autres. Cette charge est ensuite retirée avant la fin du palier de température pour éviter la formation de micro-fissures dans le matériau qu'occasionnerait la remontée brutale du piston à froid.

Sur la figure 3, on peut observer l'évolution de l'écrasement (déformation) de la pastille durant le forgeage, ainsi que les cycles de pression et de température correspondants. Cette réduction en épaisseur de la pastille (~90%) est évidemment accompagnée d'une augmentation de la densité apparente relative de l'échantillon qui atteint des valeurs supérieures à 0.9.

Ce traitement thermo-mécanique correspond à ceux employés pendant les différentes synthèses des échantillons. Les vitesses de montée et de descente des rampes n'ont jamais été modifiées. Seuls les températures, pressions et temps de palier ont été optimisés.



Figure 3 : Ecrasement de la pastille en fonction de la pression et de la température pendant un cycle de 20 h de frittage-forgeage.

#### B. III. 1. La température de frittage-forgeage

Les études antérieures sur la technique de frittage-forgeage ont été réalisées avec des températures allant de 790°C [15], à 861°C [14], certains auteurs utilisant même des paliers courts à 885°C [18, 19]. Cependant, la plupart des travaux utilisent des températures n'excédant pas 855°C [16, 20, 22, 23]. L'utilisation d'une température de frittage-forgeage plus élevée entraîne progressivement l'apparition de la phase secondaire (Sr,Ca)<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> [24] néfaste pour les propriétés de transport. De plus, dans le cas de notre étude, des essais à des températures supérieures à 850°C ont entraîné une fusion trop importante de la phase Bi2223, ceci conduisant à un échantillon très mal texturé. D'ailleurs, la récupération du disque forgé dans ces conditions est très délicate. Les feuilles d'argent sont collées à l'échantillon qui est très fin, et le décollement du disque entraîne donc des dommages au sein du matériau.

En revanche, avec une température de frittage-forgeage plus faible, 830°C, Garnier et al. [25] ont montré que l'orientation des plaquettes en surface du disque n'est pas de bonne qualité. Les grains ne sont pas bien connectés les uns avec les autres, et nous obtenons une faible texture de la phase Bi2223. Ce point sera d'ailleurs discuté dans les chapitres suivants.

Il semblerait donc que l'optimum de température se situe entre 835°C et 850°C.

#### B. III. 2. Pression de frittage-forgeage.

La contrainte optimale la plus largement citée dans la littérature est située autour de 10 MPa [18, 19, 20, 22, 24, 26]. En effet, une charge plus faible, par exemple 5 MPa, ne permet pas d'obtenir une bonne texture (figure 4a). Un faible alignement des plaquettes et une porosité importante de l'échantillon sont alors observés.

En revanche, l'application d'une charge trop importante provoque une expulsion de matière beaucoup trop grande et soude fortement l'échantillon avec les feuilles d'argent. Le disque texturé est alors très fin (e<0.1mm) et n'est plus dissociable des feuilles d'argent sans qu'il soit cassé. Nous avons donc retenu une contrainte maximale d'environ 10 MPa pour texturer nos échantillons par frittage-forgeage. En considérant une pastille initiale de diamètre  $\phi = 16$  mm, la lente rampe de montée en pression (4 heures) pour atteindre le palier de pression, correspondant à une charge de 600 Kg, permet que la contrainte subie par l'échantillon ne dépasse pas 10 MPa [27]. En effet, la déformation de la pastille initiale, qui engendre une augmentation de son diamètre lors de la montée en charge, permet de maintenir une contrainte sensiblement constante tout au long du cycle de frittage-forgeage.

La texturation des plaquettes de la phase Bi2223 est alors élevée et l'échantillon est bien densifié (figure 4b).



Figure 4 : Micrographies SEM d'échantillons texturés par frittage-forgeage, (a) : sous une faible contrainte (5 MPa), (b) : sous une contrainte optimale (10 MPa)

## B. III. 3. Caractéristiques de l'échantillon cru

Une étude a porté sur l'optimisation des dimensions de la pastille « souche » utilisée pour le cycle de texturation.

En effet, nos premiers essais sur des pastilles de diamètre  $\phi=16$  mm et d'épaisseur e=5 mm ont donné des disques texturés assez inhomogènes. La pastille étant placé entre deux disques d'alumine de diamètre  $\phi=30$  mm (figure 5a), la poudre s'étale sur une grande surface pour permettre un bon alignement des grains. La migration de la poudre est alors non uniforme pendant le frittage-forgeage et le disque final texturé de diamètre  $\phi \approx 30$  mm présente une surface avec de fortes irrégularités et notamment au niveau de l'emplacement initial de la pastille. D'un point de vue microstructure, on observe clairement des zones présentant un mauvais alignement des grains.

Le fluage a été amélioré par l'utilisation de pastilles de diamètre  $\phi = 25$  mm et d'épaisseur e = 2 mm (figure 5b). La surface d'étalement de la poudre est considérablement réduite et permet d'obtenir un disque d'épaisseur uniforme et donc mieux texturé. Les dimensions finales du disque sont les mêmes que précédemment pour un même cycle de température et de pression.



Figure 5 : schémas représentant le placement des pastilles entre les disques d'alumine. $A: \phi = 16 mm, e = 5 mm$  $B: \phi = 25 mm, e = 2 mm$ 

L'obtention de domaines texturés « propres » a permis d'entreprendre de nombreuses expériences en vue d'augmenter les densités de courant critique qui seront décrites dans les chapitres suivants. Cependant, pour mieux comprendre les facteurs qui influencent les propriétés finales du matériau, il est important de corréler les propriétés magnétiques et de transport aux analyses microstructurales et de texture.

Une analyse de texture cohérente est donc primordiale afin de démontrer clairement l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés finales du matériau.

## C. Analyse de texture

Dans ce paragraphe, un état de l'art en terme d'analyse de texture par diffraction de rayons X est discuté. Il permettra notamment :

• de comprendre pourquoi les mesures « conventionnelles » de diffraction, telles que  $\theta$ -2 $\theta$  ou «  $\omega$  -scans », ne sont pas adaptées pour fournir des informations quantitatives sur la texture, et sont même insuffisantes pour donner un aspect qualitatif,

• d'expliquer les méthodes retenues pour quantifier la texture dans le cadre de notre étude,

• de justifier parallèlement pourquoi il est impératif de normaliser les intensités mesurées en distribution d'orientation.

29

#### C. I. Limitations des diagrammes classiques

#### C. I. 1. Diagrammes $\theta$ - $2\theta$

La figure 6 représente un schéma du dispositif de diffraction utilisé généralement pour l'analyse de poudre. Le détecteur est placé à un angle  $2\theta$  du faisceau incident, lui-même à un angle  $\theta$  du plan de l'échantillon. En utilisant cette méthode de mesure, les plans cristallographiques sont successivement placés en condition de diffraction.

Cependant, si les diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  révèlent les pics de diffraction sur une large gamme de plans  $d_{hk_{\ell}}$ , ils prouvent seulement que ces plans (hk $\ell$ ) sont parallèles à la surface de l'échantillon (de normale **n**).



*Figure 6 : Schéma d'une expérience de diffraction utilisant la géométrie*  $\theta$ -2 $\theta$ .

Il est donc totalement impossible de déterminer la texture d'un échantillon à partir d'une mesure  $\theta$ -2 $\theta$ . Imaginez une texture correspondant à une famille de plans (hk $\ell$ )' bien précise (figure 6) dont leur normale est inclinée par rapport à la normale de la surface de l'échantillon. L'analyse ne permettra en aucun cas d'observer cette texture.

Il doit être aussi mentionné qu'une approche semi-quantitative de diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  a été développée dans le but de quantifier les textures. Le rapport relatif des intensités intégrées de différents pics peut procurer des informations sur la texture. Par exemple, F. K. Lotgering [28] trouve un facteur quantitatif,  $L_{hk_{\ell}}$ , pour estimer la force de la texture dans un matériau donné. Ce facteur est défini par :

$$\mathcal{L}_{\mathrm{hk}_{\ell}} = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

Où les facteurs *P* sont calculés à partir de diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$ , par le rapport de la somme des intensités spécifiques *I*(hk $\ell$ )<sub>i</sub> (toutes les *I(00 \ell)* par exemple) sur la somme de toutes les intensités mesurées sur la gamme  $\Delta(2\theta)$ .

$$P = \frac{\sum I(00\ell)}{\sum_{hk\,\ell} I(hk\,\ell)}$$

Avec *P* calculé pour un échantillon texturé et  $P_0$  pour un échantillon sans orientation préférentielle. *P* varie de  $P_0$  pour une poudre à 1 pour un échantillon idéalement orienté, et  $L_{hk_\ell}$  varie de 0 pour une poudre parfaite à 1 pour un échantillon complètement orienté.

Cependant, si ce facteur est en quelque sorte lié à la force de la texture, il est spécifique à un seul réseau de plans. Si deux textures ou plus sont présentes en même temps, deux facteurs doivent être calculés, avec *a priori* pas de relation claire entre eux.

### C. I. 2. Diagrammes asymétriques

De tels diagrammes sont mesurés avec la même configuration que précédemment mais avec l'échantillon tourné d'un certain angle par rapport à sa position d'origine (figure 7). Le diffractogramme obtenu est similaire à ceux obtenus en configuration  $\theta$ -2 $\theta$  si on oublie les corrections liées aux changements d'absorption et de volume. Cette technique permet d'analyser seulement les plans (hk $\ell$ )' qui sont inclinés d'un angle ( $\omega$  - $\theta$ ) par rapport au plan de l'échantillon et la texture est seulement mesurée qualitativement.



Figure 7 : Mesure en configuration asymétrique

#### C. I. 3. « w -scans » ou « rocking curves »

Cette technique de mesure est souvent utilisée pour connaître la distribution d'orientation des plans à la surface de l'échantillon. Pour une position fixée  $\theta$ -2 $\theta$ , les plans positionnés à différents angles ( $\omega$  - $\theta$ ) sont mis en condition de diffraction en faisant varier  $\omega$ .

La configuration « $\omega$  -scans» peut être utilisée pour mesurer quantitativement la texture, à condition d'ajouter un autre axe de rotation. L'utilisation conjuguée de  $\omega$  et d'une rotation autour de **n** a été tout d'abord expérimentée par Field et Merchant [29]. Cette méthode souffre cependant de limites de mesure.

Dans le cas de notre étude sur des matériaux polycristallins texturés par frittageforgeage, il est impossible d'utiliser ce type de diagrammes. En effet, les valeurs de distribution d'orientation (FWHM) sont de l'ordre de 20° et les pics les plus intenses correspondant aux plans ( $00\ell$ ) ont des angles de Bragg inférieurs à 18°.

Par exemple, étudions le pic (00<u>10</u>) de la phase Bi2223 positionné à  $\theta = 11.95^{\circ}$ (Figure 8). Afin de mettre en condition de diffraction le plan qui fait un angle de  $\omega = -20^{\circ}$ avec la surface de l'échantillon, il est nécessaire de tourner l'échantillon de 20°, c'est à dire  $\omega$ = 11.95 + 20 = 31.95°. Or le détecteur se situe à une position 2 $\theta$  = 23.9°. Le faisceau diffracté est donc totalement absorbé par l'échantillon.



Figure 8 : Configuration  $\omega$ -scans (rocking curves)

Considérons maintenant une distribution d'orientation de cristallites qui n'est pas symétrique autour de **n** (figure 9), composée, par exemple, de deux orientations dont leur FWHM est égale à  $0.1^{\circ}$ . La première possède son axe  $c_1$  parallèle à n et la deuxième a son axe

 $c_2$  incliné d'un angle  $\chi$  par rapport à **n** et d'un angle  $\varphi$  par rapport au plan de diffraction. Mesurée dans la configuration de la figure 9, une « rocking curve » des plans (00 $\ell$ ) mettra seulement en évidence l'orientation  $C_1$ , la seule ayant les plans (00 $\ell$ ) perpendiculaires au plan de diffraction. La composante  $C_2$  ne pourra être observée qu'en tournant l'échantillon d'un angle  $\varphi$  autour de **n** avant la mesure (Figure 10).



Figure 9 : Deux orientations différentes représentées par leurs axes  $c_1$  et  $c_2$ .



Figure 10 : « Rocking Curve » représentant les deux orientations  $C_1$  et  $C_2$ , après une rotation d'angle  $\varphi$  de l'échantillon autour de l'axe **n**.

A travers ce paragraphe, il apparaît très clairement que les diagrammes « @-scans » peuvent révéler la texture d'un échantillon dans les limites d'absorption discutées ci-dessus,

mais aussi et surtout si plusieurs de ses diagrammes sont mesurés à différentes orientations  $\varphi$  de l'échantillon. C'est exactement le but de l'analyse de texture.

#### C. II. Choix de la technique d'analyse

Comme nous l'avons vu précédemment, le choix de la technique d'analyse dépend fortement de la nature du matériau ( la distribution d'orientation, la symétrie de la texture,...).

Pour mieux juger de la qualité de la texture d'un matériau, il convient donc de définir « proprement » la procédure d'analyse à suivre afin d'extraire des informations précises sur la texture.

Les diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  et asymétriques sont intéressants pour fournir des renseignements basiques sur une éventuelle texture mais sont totalement insuffisants pour la quantifier.

Les diagrammes «  $\omega$  -scans », combinés à une autre rotation, peuvent se révéler utiles mais sont principalement employés dans le cas de l'analyse de monocristaux, en raison des limites induites par la configuration géométrique de l'analyse.

Par conséquence, la méthode la plus adaptée pour observer la désorientation des cristallites et donc des plans (00 $\ell$ ) consiste à tourner l'échantillon, non pas d'un angle  $\omega$ , mais d'un angle  $\chi$  (figure 9). De cette façon, aucune contrainte géométrique ne perturbe la mesure, hormis les problèmes de défocalisation. Cette rotation de  $\chi$  doit normalement être combinée à une rotation  $\varphi$  afin de mettre en condition de diffraction tous les plans (hk $\ell$ ). Il est alors possible de représenter des figures de pôles sur plusieurs familles de plans (hk $\ell$ ) non parallèles.

Une figure de pôle traduit, par une projection stéréographique (figure 11), la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique. La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau, lieu des points de surface de la sphère où la densité de pôles atteint des valeurs données.

Les figures de pôles ne sont qu'une représentation de la texture et doivent être correctement exploitées afin de permettre une analyse quantitative de la répartition dans l'espace des plans ( $hk\ell$ ).

Ceci fait l'objet du paragraphe suivant où la procédure expérimentale choisie pour analyser la texture de nos échantillons est présentée.



Figure 11 : Projection stéréographique du pôle  $P(\chi, \varphi)$  en un point  $p(\chi, \varphi)$  sur le plan de l'échantillon,  $\varphi$  étant conservé par projection. Le bord de la figure de pôle ( $\chi = 90^\circ$ ) est en gras.

#### C. III. Procédure expérimentale

Les mesures ont été effectuées sur un goniomètre 4-cercles de marque Philips (X'Pert) avec une géométrie Bragg-Brentano. Le plan incident des rayons X est positionné parallèlement à l'axe cylindrique des échantillons (figure 12).



Figure 12 : Configuration géométrique de l'analyse sur le goniomètre 4-cercles.

Une première figure de pôles a été opérée sur la réflexion (119) de la phase Bi2223 afin de déterminer la symétrie de la texture (figure 13). Comme prévu dans le cas des
matériaux déformés par une pression uniaxiale (sans croissance ultérieure), un axe de symétrie  $C_{\infty}$  aligné avec l'axe cylindrique est détecté. Cette texture de fibre, caractéristique de ces matériaux, a aussi été mise en évidence par Wenk et al. [30] sur des rubans Bi2223.



Figure 13 : Figure de pôles (119) de la phase Bi2223.

Cette symétrie de texture a permis de s'affranchir d'une rotation d'angle azimutal ( $\phi$ ) et donc de diminuer considérablement les temps d'acquisition.

Afin de déterminer la distribution d'orientation des plans  $(00\ell)$ , nous avons mesuré les diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  de 21.5° à 25.5° (pas de 0.02°) afin de recouvrir les réflections 008 et 00<u>10</u> des phases Bi2212 et Bi2223 respectivement. Ces diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  sont évidemment combinés à une rotation de basculement ( $\chi$ ) de 0 à 90° (pas de 5°) pour mettre en condition de diffraction tous les plans ( $00\ell$ ) désorientés par rapport à la surface de l'échantillon. Une rotation  $\phi$  (0 à 360°) pour chaque position en  $\theta$  et une vibration du support de l'échantillon de  $\pm$  1 mm sont combinées de telle sorte que le nombre de cristallites irradiées soit statistiquement suffisant (environ 30 000 grains sont analysés dans ces conditions).

Les fentes incidentes ont été réglées à  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  de façon à ce que la surface d'impact du faisceau ne déborde pas de la surface de l'échantillon, quelle que soit la position en  $\chi$ . Ceci est primordial pour le calcul des densités de distribution des orientations cristallines, développé dans la suite de ce paragraphe.

Les profils des deux pics obtenus sur les diagrammes (figure 14) sont déconvolués grâce à une enveloppe « Pseudo-Voigt » pour chaque position en  $\chi$ . On note toutefois un problème de recouvrement entre les deux pics. Ce phénomène, qui perturbe peu la mesure, sera abordé dans le chapitre V (B.III.2.a). Les intensités intégrées des deux phases cristallines

sont utilisées pour reconstruire les «  $\chi$ -scans » qui représentent la dispersion des plans (00 $\ell$ ) des cristallites.



Figure 14 : Profil des deux pics de diffraction 008 (Bi2212) et  $00\underline{10}$  (Bi2223) à  $\chi = 0^{\circ}$ .

Cependant, il est nécessaire de normaliser les intensités en densités d'orientation. En effet, la diffraction dépend de la densité du matériau (porosité, densité de la phase dans un matériau polyphasé...), du taux de cristallinité, de l'épaisseur (films minces, massifs...), des domaines de diffraction (différents plans diffractent avec des intensités différentes), de la taille des particules, des états de contrainte...Il devient rapidement impossible de comparer les distributions d'orientation entre plusieurs échantillons à partir des intensités mesurées. Il est alors impératif de normaliser ces intensités en densités de distribution.

Considérons un échantillon de référence sans texture marquée, pour lequel la densité est par définition égale à 1 quelque soit l'orientation ( $\chi$ ,  $\varphi$ ). Si l'on connaît l'intensité, notée  $I^{r}_{hk\ell}$ , diffractée par cet échantillon, il est alors facile de calculer les valeurs des densités  $D_{hk\ell}(\chi, \varphi)$ à partir des intensités mesurées  $I_{hk\ell}(\chi, \varphi)$ :

$$D_{hk\ell}(\chi, \varphi) = \frac{I_{hk\ell}(\chi, \varphi)}{I^r_{hk\ell}} \quad (1)$$

L'unité de densité est le multiple de la distribution aléatoire ou mrd (Multiple of Random Distribution).

Le calcul de  $I_{hk\ell}^r$  introduit par J. R. Holland [31] consiste en une sommation des intensités  $I_{hk\ell}(\chi, \phi)$  mesurées. On obtient ainsi l'intensité diffractée par les plans (hk $\ell$ ) de toutes les cristallites irradiées. La division de cette intensité totale par le nombre de points ayant servi à la sommation fournit  $I_{hk\ell}^r$  (2), soit :

$$I_{hk\ell}^{r} = \frac{\sum_{\chi\varphi} I_{hk\ell}(\chi,\varphi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi}{\sum_{\chi\varphi} \sin \chi \cdot d\chi \cdot d\varphi} \qquad (2)$$

L'équation suivante (3) est caractéristique de notre étude. La texture de fibre nous évite en effet une rotation en  $\varphi$ .

$$I_{hk_{\ell}}^{r} = \frac{\sum_{\chi} I_{hk_{\ell}}(\chi) \cdot \sin \chi \cdot d\chi}{\sum_{\chi} \sin \chi \cdot d\chi} \qquad (3)$$

Tableau 1 : Tableau récapitulatif pour le calcul de l'intensité normalisée appelée aussidensité de distribution. Ici, pour la réflexion 008-(Bi2212).

А	В	D	Е	F	G
χ	I(008)-2212	sin χ	col(B)*col(D)	col(E) / col(D)	col (B)/0.29994 <b>D(008)-2212</b>
0	12.39	0	0		41.30826
5	9.57	0.08716	0.83408		31.90638
10	6.38	0.17365	1.10788		21.27092
15	3.34	0.25882	0.86446		11.13556
20	1.51	0.34202	0.51645		5.03434
25	0.62	0.42262	0.26202		2.06708
30	0	0.5	0		0
35	0	0.57358	0		0
40	0	0.64279	0		0
45	0	0.70711	0		0
50	0	0.76604	0		0
55	0	0.81915	0		0
60	0	0.86603	0		0
65	0	0.90631	0		0
70	0	0.93969	0		0
75	0	0.96593	0		0
80	0	0.98481	0		0
85	0	0.99619	0		0
90	0	1	0		0
		Σcol(D) = 11.95188	$\Sigma = 3.58489$	0.29994	

La tableau 1 montre les différentes étapes de calcul pour déterminer les densités de distribution à partir des intensités intégrées du pic 008 (Bi2212), pour  $\chi=0$  à 90°.

Ces densités de distribution sont alors fittées par l'intermédiaire d'une forme gaussienne et la largeur à mi-hauteur de la distribution d'orientation (FWHD) permet de donner une appréciation quantitative de la dispersion des cristallites (Figure 15).



Les pourcentages volumiques des phases Bi2212 et Bi2223 sont estimés respectivement à partir des figures de pôles (008) et (00<u>10</u>), elles-mêmes recalculées à partir des mesures de densité de distribution. La figure 16 représente la figure de pôle (008)-Bi2212. Le profil est intégré afin de sommer toutes les réflections pour toutes les orientations de l'échantillon. Les pourcentages volumiques sont alors calculés à partir de ces intensités intégrées et des facteurs de structure des deux phases cristallines.



Figure 16 : Figure de pôles (008)-Bi2212 recalculée à partir des densités de distribution.

# C. I.V. Analyse combinée par diffraction de rayonnements

La méthode d'analyse de texture présentée précédemment permet de statuer clairement sur les densités de distribution d'orientation dans les disques texturés de Bi2223. Le chapitre IV mettra en évidence l'utilité d'une telle analyse pour corréler les propriétés supraconductrices, les pourcentages de phase, la microstructure et la texture.

Cependant, cette acquisition « manuelle » des densités de distribution est insuffisante pour caractériser entièrement la texture du matériau. Nous nous sommes ainsi attachés à une analyse globale de la texture (chapitre V) qui, à notre connaissance, n'a pas été utilisée sur les composés polycristallins texturés de Bi2223. Pour ce faire, il est indispensable d'acquérir une multitude de figures de pôles caractéristiques de différents plans cristallographiques et de reconstruire à partir de celles-ci la Fonction de Distribution d'Orientation des Cristallites (FDOC) qui définit la texture du matériau. Nous reviendrons à la définition de cette fonction dans la suite du paragraphe.

Pour pouvoir enregistrer le maximum de figures de pôles, il est nécessaire de balayer une large gamme d'angle 20 pour des positions en  $\chi$  allant de 0 à 90°. L'utilisation précédente d'un détecteur ponctuel est ici impossible. Par exemple, pour balayer une zone de 10 à 60° en 20, et pour neuf angles de tilt ( $\chi$ =0 à 40°) il faudrait compter 23 jours de temps d'acquisition. L'emploi d'un tel diffractomètre n'est donc pas envisageable.

La solution à ce problème est l'utilisation d'un détecteur courbe (Figure 17) qui réduit considérablement le temps d'acquisition. Il faut compter environ 4h pour effectuer la même analyse. La figure 18 montre les diffractogrammes X (2 $\theta$ ) enregistrés pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 65°).



 $\varphi$   $\chi$   $\chi$ 

Figure 17 : (a) Photographie représentant le goniomètre avec détecteur courbe (INEL), (b) schéma illustratif des angles de rotation.



Figure 18 : Diffractogrammes  $X(2\theta)$  pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 65°).

L'analyse d'un tel système n'est pas chose facile et pose plusieurs dilemmes.

1) Une analyse quantitative de la texture est indispensable pour pouvoir comprendre les diagrammes de diffraction et donc connaître la structure réelle de l'échantillon, cependant, sans connaissance exacte de la structure, l'analyse de texture est délicate.

2) Le matériau est composé de plusieurs phases donnant des pics de diffraction qui se recouvrent. L'analyse quantitative de phase se fait alors par déconvolution, mais doit prendre en compte les orientations préférentielles et évidemment la structure de chaque phase.

3) L'interprétation de ces données reste aussi dépendante des effets microstructuraux éventuellement présents dans le matériau: tailles des cristallites (isotropes ou anisotropes), défauts cristallins (ponctuels, linéaires, planaires ou volumiques), variations de compositions et microdéformations.

A travers ces trois exemples, il paraît très clair que la texture, la structure ou la microstructure ne peuvent être traitées de façon indépendante. Ainsi, pour pouvoir estimer les nombreux paramètres liés à ces trois caractéristiques, il est impératif d'analyser les données de manière combinée. Cette approche, qui a prit progressivement le nom "d'**analyse** 

**combinée**", est notamment développée dans le programme MAUD [32] qui incorpore les formalismes suivants:

-WIMV et maximum d'entropie: Analyse quantitative de texture

-Rietveld : Analyse de structure, Phase, Microstructure

-Warren-Averbach (Fourier): microdéplacements et tailles de cristallites

-Popa: tailles de cristallites anisotropes

-Le Bail: extraction des pics de diffraction

-Sin<sup>2</sup> $\Psi$  et SDF: contraintes résiduelles

Tous ces formalismes sont implémentés de manière à jouer les uns sur les autres par l'intermédiaire d'un affinement global. Par exemple, un premier cycle d'affinement de Rietveld est effectué de façon cyclique sur un ensemble de diagrammes de diffraction mesurés dans des orientations différentes, puis les intensités extraites pour un affinement de texture, le résultat servant à corriger les intensités diffractées pour un nouvel affinement de Rietveld etc. La figure 19 montre l'interdépendance des paramètres et formalismes tels qu'ils sont implémentés dans MAUD.



Figure 19 : Interdépendance des paramètres et formalismes tels qu'ils sont implémentés dans *MAUD*.

L'influence des contraintes résiduelles dans nos matériaux est négligeable et n'a donc pas été traitée.

En revanche, je vais plus particulièrement revenir sur les deux premiers formalismes (WIMV et Rietveld) qui m'ont permis (comme vous le verrez dans le chapitre V) d'extraire les densités de distribution d'orientation, les paramètres de maille, les pourcentages de phases et les tailles de cristallites.

#### Formalisme Rietveld [33]:

La méthode de Rietveld est une méthode d'affinement structural basée sur l'exploitation du profil global du diagramme de diffraction. Pour mesurer l'intensité des pics de diffraction et remonter à la structure du composé, il faut d'abord être capable de modéliser le profil de toutes les réflexions du diagramme. Pour cela, on considère que le profil provient de la convolution de deux termes. Le premier prend en compte les caractéristiques de l'appareillage et le second celui de l'échantillon.

La fonction de profil définissant l'intensité diffractée au pas i, et provenant du pic de Bragg centré sur le pas k, est de la forme :

$$\Omega_{ik} = A_{ik} \left[ (1 - \eta) G_{ik} + \eta L_{ik} \right]$$

avec la composante Gaussienne :

$$G_{ik} (\Delta 2 \theta_{ik}, H_k) = \frac{2}{H_k} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left[-4 \ln 2 \frac{\left(\Delta 2 \theta_{ik}\right)}{H_k^2}\right]$$

et la composante lorentzienne :

$$L_{ik} \left( \Delta 2 \,\theta_{ik}, H_k \right) = \frac{2}{H_k \cdot \pi} \left[ 1 + 4 \frac{\left( \Delta 2 \,\theta_{ik} \right)^2}{H_k^2} \right]^{-1}$$

 $\Delta 2\theta_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k), 2\theta_k$ : position du barycentre du pic de Bragg et  $2\theta_i$ : position du i<sup>ème</sup> pas

 $H_k$ :  $H_k^2(\theta_k) = U \tan 2\theta_k + V \tan \theta_k + W$ 

η: fraction du profil lorentzien ( $0 \le \eta \le 1$ ) et  $A_{ik}$ : fonction d'asymétrie de la raie

L'intensité calculée  $y_{ic}$  pour le pas *i* doit tenir compte des recouvrements des pics de Bragg. Si  $I_k$  est l'intensité intégrée calculée pour un pic de Bragg donné alors  $y_{ic}$  s'exprime :

$$y_{\rm ic} = s. \sum_k I_k \Omega_{ik} + b_i$$

 $b_i$ : contribution du fond continu au  $i^{\text{ème}}$  pas, s: facteur d'échelle et :

$$I_{k} = m_{k}.C_{k}(\theta).L_{k}(\theta).P_{k}(\theta).\left|F_{k}(hkl)\right|^{2}$$

 $m_k$ : multiplicité de la réflexion k

 $L_k(\theta)$ :correction de Lorentz,  $P_k(\theta)$ : correction de polarisation.

 $F_k(hkl)$ : facteur de structure tenant compte de l'agitation thermique

 $C_k(\theta)$  :correction éventuelle d'éclairement ou d'orientation préférentielle.

Ce dernier paramètre, qui tient compte d'une éventuelle orientation préférentielle doit incorporer la FDOC déterminée en ce qui nous concerne par un affinement de type WIMV.

# Formalisme WIMV (de Williams-Imhot-Matthies-Vinel) [34] :

Avant d'expliquer ce formalisme, il est tout d'abord impératif d'introduire la Fonction de Distribution d'Orientation des cristallites f(g). Si l'on considère, pour un volume V d'échantillon, que les cristallites, dont l'orientation est contenue dans un angle solide compris entre g et g + dg, occupent un volume dV(g), alors on peut définir la fonction f(g) ainsi :

$$\frac{\mathrm{dV}(\mathrm{g})}{\mathrm{V}} = \frac{1}{8\pi^2} f(\mathrm{g}) \mathrm{dg}$$

où dg =  $sin(\beta)d\beta d\alpha d\gamma$  est défini par les trois angles d'Euler  $\alpha, \beta, \gamma$  dans l'espace d'orientation.

Ces trois angles permettent d'amener en coïncidence le système de coordonnées d'un certain cristal K<sub>B</sub> avec celui de l'échantillon K<sub>A</sub> =(X, Y, Z) ou (100, 010, 001).

La fonction f(g) représente donc la densité volumique de cristallites orientées suivant l'élément dg, c'est-à-dire par unité d'angle solide.

Cette densité est mesurée en m.r.d. (multiple of random distribution) et normalisée à 1 pour un échantillon sans orientation préférentielle. La fonction f(g) peut prendre des valeurs comprises de 0 (absence de cristallites orientées suivant l'élément dg) à l'infini (pour un cristal parfait).

La condition de normalisation de f(g) pour l'espace global d'orientation est défini par :

$$\int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi/2} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(g) dg = 8\pi^2$$

Les données nécessaires pour déterminer cette fonction f(g) sont les figures de pôles, P<sub>h</sub>(y) avec h=<hkl>\* et y=( $\phi$ ,  $\chi$ ). Ces figures de pôles déterminent la distribution des normales <hkl>\* aux plans cristallographiques {hkl} qui diffractent pour des orientations ( $\phi$ ,  $\chi$ ) de l'échantillon dans l'espace du diffractomètre. Pour une figure de pôles,  $\phi$  et  $\chi$  varient afin de couvrir toutes les orientations possibles. Cependant, une figure de pôles est seulement la mesure de la distribution d'un seul système de directions <hkl>\*, une rotation autour de celle-ci ( $\phi$  angle) donnant la même intensité diffractée.

On peut donc établir la relation suivante :

$$\frac{\mathrm{d}V(\varphi\chi)}{\mathrm{V}} = \frac{1}{4\pi} P_{\mathrm{h}}(\varphi\chi) \sin \chi \mathrm{d}\chi \mathrm{d}\varphi$$

La normalisation des figures de pôles est similaire à celle opérée en (2) :

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\chi=0}^{\pi/2} P_{h}(\varphi\chi) \sin \chi d\chi d\varphi = 4\pi$$

En reprenant les équations (1) et (2), on peut alors obtenir l'équation fondamentale de l'analyse de texture :

$$\mathbf{P}_{\mathbf{h}}(\mathbf{y}) = \frac{1}{2\pi} \int_{\mathbf{h}//\mathbf{y}} f(\mathbf{g}) d\widetilde{\boldsymbol{\varphi}}$$

Pour résoudre ce système d'équation équation, nous avons utilisé une approche itérative (WIMV) []. L'affinement de f(g) est basé sur la relation suivante :

$$f^{n+1}(\mathbf{g}) = N \left[ \frac{f^{n}(\mathbf{g}) f^{0}(\mathbf{g})}{\prod_{hkl} \left( \mathbf{P}_{h}^{n}(\mathbf{y}) \right)^{\underline{l}}} \right]$$

avec I le nombre de figures de pôles mesurées,  $f^n(g)$  et  $P_h^n(y)$  les valeurs affinées de f(g) et  $P_h(y)$  au i<sup>ième</sup> pas d'itération. Le nombre N est un facteur de normalisation. Les valeurs  $P_h^n(y)$  sont calculées après chaque cycle d'itération.

La meilleure solution trouvée pour f(g) correspond à un minimum des facteurs de reliabilité :

$$\overline{RP}_{x} = \frac{1}{I} \sum_{i} \sum_{j} \frac{\left| P_{h_{i}}^{calc} \left( \mathbf{y}_{j} \right) - P_{h_{i}}^{obs} \left( \mathbf{y}_{j} \right) \right|}{P_{h_{i}}^{obs} \left( \mathbf{y}_{j} \right)}$$

j est associé à tous les points expérimentaux y, i varie de 1 à I (nombre de figures de pôles), les termes « obs » et « calc » réfèrent respectivement aux densités observées et recalculées (à partir de f(g)). La valeur x est un critère pour apprécier la qualité de l'affinement pour de faibles ou de forts niveaux de densité.

Ces facteurs jugeant de la pertinence de l'affinement de la texture sont évidemment associés aux facteurs de reliabilité de l'affinement Rietveld (basé sur la minimisation par moindres carrés de la somme pondérée des différences d'intensités mesurées  $(y_i)$  et des intensités calculées  $(y_{ci})$  pour tous points du diagramme 2 $\theta$ ) :

$$R_{p} = \frac{\sum_{i} |y_{i} - y_{ci}|}{\sum_{i} y_{i}} \qquad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i} \omega_{i} (y_{i} - y_{ci})^{2}}{\sum_{i} \omega_{i} y_{i}^{2}}} \qquad R_{Bragg} = \frac{\sum_{k} |I_{k} - I_{k}^{calc}|}{\sum_{k} I_{k}}$$

 $\omega_i$  représente le poids statistique correspondant au  $i^{\text{ème}}$  pas,  $I_k$  est l'intensité intégrée observée de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion et  $I_k^{calc}$  est l'intensité intégrée calculée de la  $k^{\text{ième}}$  réflexion.

Les analyses manuelle (B.III) et combinée (B.IV) de la texture fournissent des données précises sur la qualité de nos échantillons. Aussi, les résultats obtenus doivent impérativement être corrélés avec ceux acquis par d'autres techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique à balayage, les mesures magnétiques et électriques...., que le paragraphe suivant décrit.

# D. Autres techniques de caractérisation

#### D. I. Microscopie électronique à balayage

A l'aide d'un microscope électronique à balayage (Philips XL 30), nous avons effectué des caractérisations microstructurales. Les micrographies obtenues ont été faites en électrons secondaires pour des observations concernant la morphologie et la taille des grains, la présence de phases secondaires et, bien sûr, la qualité de la texture des échantillons. Les photos prises en électrons retrodiffusés permettent d'identifier et d'analyser différentes phases.

#### D. II. Mesure de granulométrie

La répartition granulométrique des poudres a été mesurée à l'aide d'un granulomètre Malvern (MasternSizer) à diffraction laser He-Ne ( $\lambda$ =633 nm). Il permet de mesurer la proportion volumique de grains de 0.1 µm à 600 µm. Ce n'est qu'une mesure indicative pour les poudres à grains aplatis comme les phases Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>4n+2</sub> car le résultat est obtenu par la théorie de diffraction de Mie, en supposant les particules sphériques. Il permet néanmoins de se rendre compte de la présence d'agglomérats durs (grains non dissociés aux ultra-sons) après broyage.

#### D. III. Caractérisation de la supraconductivité

#### D. III. 1. Résistivité

Les mesures ont été effectuées avec un appareil type PPMS Quantum Design® (*Physical Properties Measurements System*). Les mesures de résistance ont été réalisées par la méthode « des 4 points ». Les fils de cuivre, soudés sur les quatre contacts (laque d'argent), assurent la jonction avec le dispositif de mesure. La bobine permet d'appliquer un champ magnétique compris entre 0 T et 7 T. Les mesures peuvent être effectuées en température de 5 à 400K.

La chute brutale de la résistance à zéro à la température de transition est la signature de l'état supraconducteur du matériau. Par ailleurs, la forme de la courbe caractérise le degré de pureté et l'homogénéité de l'échantillon.

Les mesures d'anisotropie résistive ont été effectuées suivant les plans (ab) et l'axe c. Compte tenu des faibles épaisseurs des échantillons (0.2 à 1.5 mm), la méthode de Montgomery [35] très utilisée dans la littérature a été appliquée. Cette méthode permet de déterminer la résistivité suivant les deux directions sur le même échantillon.

#### D. III. 2. Susceptibilité magnétique

Les mesures d'aimantation (avec ou sans champ magnétique appliqué) en fonction de la température permettent d'accéder à la qualité supraconductrice de la céramique par la détermination de sa température critique et de la largeur de transition supraconductrice.

L'appareillage (*Magnétomètre à SQUID Quantum Design* ®) permet aussi de tracer des cycles d'hystérésis d'aimantation à température fixe. A partir de ces cycles, en appliquant le modèle de Bean [36] corrigé par Gyorgy et al. [37], on peut déterminer des densités de courant critique  $J_{cM}$  dont les valeurs dépendent de la qualité de l'échantillon. Si l'on considère des échantillons supraconducteurs anisotropes ayant la forme d'une plaque (d'épaisseur e) et

de dimension a×b avec a<b, la densité de courant critique, lorsque le courant circule dans le plan de la plaque, s'exprime par :

$$J_{c} (A/cm^{2}) = \frac{20\Delta M(emu.cm^{-3})}{a(1-\frac{a}{3b})}$$
 a et b en cm

Cette méthode de caractérisation a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre car elle évite les étapes fastidieuses de dépôt des contacts et de soudure des fils nécessaires en transport. Cependant, les valeurs obtenues ne représentent pas toujours les réelles performances des échantillons en transport. Cette technique nous a permis aussi de caractériser la densité de courant critique pour des basses températures (jusqu'à 5K) ce que ne permet pas l'appareillage de mesure en transport.

#### D. III. 3. Densité de courant critique en transport : J<sub>c</sub>

Elle a été mesurée par la méthode des 4 points : 2 contacts extrêmes pour le passage du courant continu I (fils et laque d'argent recuits avec l'échantillon) et 2 contacts intermédiaires pour la mesure de la différence de potentiel V lorsque la céramique transite.

L'installation est composée d'un cryostat à azote liquide avec porte-échantillon entouré d'une bobine supraconductrice à basse température critique générant un champ magnétique variable de 0 à 9 Teslas, d'un générateur de courant continu limité à 100A et d'un nano-voltmètre, le tout piloté par un micro-ordinateur permettant d'acquérir les couples de points (I, V). Il est possible, en pompant sur l'azote du cryostat, d'abaisser sa température de 77 K à 65 K environ, et donc d'effectuer des mesures I-V sous champ magnétique B pour des températures comprises entre ces deux valeurs et suivant deux directions de l'échantillon seulement :  $B_{I/I}$  et  $B_{\perp}$ . Un critère de transition de  $1\mu$ V/cm a été choisi pour déterminer le courant critique.

Après avoir défini la problématique du sujet et présenté le procédé de texturation et les techniques d'analyse, il reste maintenant à rentrer dans le vif du sujet. Dans le prochain chapitre, les premiers résultats sur la synthèse de la phase Bi2223 et sur la texturation par frittage-forgeage sont ainsi présentés.

# Références bibliographiques

S. Jin, T. M. Tiefel, R. C. Scherwood, R. B. van Dever, M. E. Davis, G. W. Kammoltt,
R. A. Fastnacht, *Phys. Rev B* 37 (1987) 7850

[2] S. Nagaya, ISTEC J. **10** (1997) 31

[3] R. Tournier, E. Beaugnon, O. Belmont, X. Chaud, D. Bourgault, D. Isfort, L. Porcar,
P. Tixador, Conférence sur la fabrication et les applications de larges domaines (RE)BaCuO,
Morioka, Oct. 1999, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 886

[4] C. Leblond, I. Monot, J. Provost, G. Desgardin, *Physica* C **311** (1999) 211

[5] N. Murayama, E. Sudo, M. Awano, K. Kani, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* 27 (1988) L1856

[6] H. Ikeda, R. Yoshizaki, K. Yoshikawa, N. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990)L430

[7] N. Murayama, Y. Hiramatsu, Y. Torii, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990) L875

[8] A. Tampieri, G. N. Babini, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 30 (1991) L1163

[9] R. Yoshizaki, H. Ikeda, K. Yoshikawa, N. Tomita, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 29 (1990)L753

[10] J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, D. Chateigner, R. Tournier, *Physica C* 264 (1996) 325

[11] J. G. Noudem, J. Beille, E. Beaugnon, D. Bourgault, D. Chateigner, P. Germi, M. Pernet, A. Sulpice, R. Tournier, *Supercond. Sci. Technol.* **8** (1995) 558

[12] G. S. Grader, H. M. O'Bryan, W. W. Rhodes, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 1831

[13] T. Takenaka, H. Noda, A. Yoneda, K. Sakata, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988)L1209

[14] B. M. Moon, G. Kordas, D. J. Van Harlingen, Y. L. Jeng, D. L. Johnson, P. R. Sharpe,K. Goretta, *Mat. Lett.* Vol. 10, N°11,12 (1991) 481

[15] A. Tampieri, R. Masini, L. Dimesso, S. Guicciardi, M. C. Malpezzi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4490

[16] N. Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. A. Youngdahl,R. B. Poeppel, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 674

[17] W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 820

[18] N. Murayama, J. B. Vander Sande, *Physica C* 241 (1995) 235

[19] A. Tampieri, G. Celestini, G. Celotti, R. Masini, S. Lesca, *Physica C* **306** (1998) 21

[20] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 1160

- [21] A. Tampieri, G. N. Babini, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 1113
- [22] V. Garnier, S. Marinel and G. Desgardin, *Physica C* 372-376 (2002) 1107
- [23] J. G. Noudem, J. Beille, D. Bourgault, A. sulpice and R. Tournier, *Physica C* 235-240
   (1994) 3401
- [24] N. Murayama, W. Shin, *Physica C* **312** (1999) 255
- [25] V. Garnier, *Thèse de doctorat de l'Université de Caen*, 12 Juillet 2001, Caen
- [26] V. Rouessac, J. Wang, J. provost and G. Desgardin, *Physica C* 268 (1996) 225
- [27] V. Rouessac, *Thèse de doctorat de l'Université de Caen*, 17 Novembre 1997, Caen
- [28] F. K. Lotgering, J. Inorg. Nucl. Chem. 9 (1959) 113
- [29] M. Field et M.E. Merchant, J. Appl. Phys. 20 (1949) 741
- [30] H.-R. Wenk, D. Chateigner, M.Pernet, J. Bingert, E. Hellstrom and B. Ouladdiaf, *Physica* C **272** (1996) 1
- [31] J. R. Holland, Adv. X-ray Anal. 7 (1964) 86
- [32] L. Lutterotti, S. Matthies and H.-R. Wenk, "Textures of Materials, vol. 2" (Ed J.A. Szpunar), NRC Research Press, Ottawa 1999, 1599
- [33] S. Matthies and G. W. Vinel, *Physica Status Solidi B* 112 (1982) 111
- [34] H. M. Rietveld, J. Appl. Cryst. 2 (1969) 65
- [35] H. C. Montgomery, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2971
- [36] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 250

[37] E. M. Gyorgy, R. B. Van Dover, K. A. Jackson, L. F. Scneemeyer, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **55** (1987) 421

# Chapitre III

# Synthèse de la phase Bi2223 et texturation par frittageforgeage

La plus grande partie des travaux menés sur les céramiques texturées d'oxyde supraconducteur Bi2223 a été consacrée principalement à l'amélioration des propriétés supraconductrices et notamment de la densité de courant critique. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, il est indispensable que le matériau présente une teneur en Bi2223 la plus grande possible avec un minimum de phases secondaires. Pour cela, de nombreuses voies de synthèse de la poudre précurseur ont été largement étudiées. La qualité de cette poudre conditionne sa réactivité, la formation de la phase Bi2223 et par conséquence les propriétés finales du matériau.

Dans un premier temps, il nous a paru essentiel de dégager une méthode de synthèse qui nous semblait la plus appropriée pour la réalisation de lots importants de poudre initiale de grande pureté. Les études menées antérieurement par V. Rouessac [1] et R. Caillard [2] m'ont amené à synthétiser la poudre précurseur par voie sol-gel. Cette méthode permet d'obtenir une solution homogène à l'échelle atomique , et après complexation, évaporation du solvant et brûlage, de récupérer une poudre précurseur gardant le même degré d'homogénéité. Cette poudre précurseur est très réactive grâce à la finesse de ses grains et à la bonne répartition des éléments qui la composent.

Une fois cette étape réalisée, nous avons défini un cycle de calcination puis déterminé les cycles de frittage appropriés pour l'obtention d'une poudre Bi2223 la plus pure possible.

Des expériences de frittage-forgeage ont complété nos travaux de synthèse et ont permis l'élaboration de disques texturés avec une grande pureté en phase Bi2223.

# A. Synthèse de la phase Bi2223

# A. I. Synthèse sol-gel

#### A. I. 1. Le choix de la voie sol-gel

La méthode la plus couramment utilisée pour synthétiser une phase céramique consiste à mélanger dans des proportions adéquates des précurseurs commerciaux, sous forme de poudres (oxydes et carbonates), et à les calciner après broyage. La phase, si elle est thermodynamiquement stable, se forme alors naturellement à partir d'une certaine température, par diffusion des espèces à l'état solide ou semi-liquide entre les grains précurseurs (calcination). Ces précurseurs finissent par disparaître au profit de la phase homogène recherchée. La simplicité de ce procédé fait qu'il est encore très répandu pour la synthèse des phases Bi2212 et Bi2223.

Cependant, l'emploi de cette méthode dite conventionnelle requiert un frittage long qui reste parfois incomplet. En effet, la synthèse par voie solide ne mène pas à l'échelle microscopique à un mélange chimique homogène des poudres précurseurs (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SrCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CuO) ; la cinétique de formation de la phase Bi-2223 est d'autre part très lente à cause de la diffusion limitée à l'état solide.

Pour surmonter les problèmes de la voie solide, de nombreuses méthodes par voie chimique ont été mises au point pour obtenir plus ou moins rapidement la phase Bi2223 en accélérant sa cinétique de formation. Elles utilisent toutes un mélange des cations  $Bi^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  en solution aqueuse ou organique obtenu par dissolution des oxydes et carbonates dans un acide fort. Elles diffèrent ensuite dans la technique employée pour aboutir à un précurseur intermédiaire ayant la même homogénéité que la solution, tout en accélérant la formation de la phase 2223 au cours de la calcination qui suit.

Parmi ces méthodes, la voie sol-gel a été retenue afin de synthétiser des lots importants de poudre de phase Bi2223 en un minimum de temps. Déjà étudiée au laboratoire, elle a prouvé son efficacité par rapport à la méthode classique [3] et demeure intéressante d'une point vue technique et financier par rapport aux autres techniques par voie chimique.

#### A. I. 2. Procédure expérimentale

#### a) Stœchiométrie de départ.

Le choix de la composition initiale est essentiel car il détermine, au cours de la synthèse, la nature et la quantité des phases intermédiaires ainsi que le chemin réactionnel menant à la formation de Bi2223. De petites variations de stœchiométrie peuvent engendrer des baisses importantes de quantité de phase Bi2223 formée. Nous avons choisi de ne pas trop nous éloigner de la stœchiométrie idéale 2 . 2 . 2 . 3 afin d'éviter la formation de phases secondaires nuisibles pour les propriétés supraconductrices et de transport.

Néanmoins, pour le cuivre et le plomb, nous avons opté pour un léger excès. En effet, même si un excès de cuivre n'est pas souhaitable selon Chen *et al.* [4] car il favorise la formation de phases secondaires, il est cependant bénéfique pour la vitesse de formation du Bi2223 : Tirumala *et al.* [5] ont déterminé que si cet excès de cuivre n'excède pas 0.15, il n'affecte pas les propriétés de transport. Nous avons choisi un compromis avec une stœchiométrie de départ en cuivre de 3.1. Concernant le plomb (Chap.I – B - I.V- 1), Jeremie *et al.* [6] ont montré qu'un excès entre 0.2 et 0.4 est bénéfique pour améliorer les propriétés supraconductrices. Comme de nombreuses équipes [7, 8, 9, 10, 11], nous avons opté pour une stœchiométrie en plomb de 0.35. La stœchiométrie cationique globale suivante a donc été retenue :

$$Bi^{3+}: 1.85$$
  $Pb^{2+}: 0.35$   $Sr^{2+}: 2$   $Ca^{2+}: 2$   $Cu^{2+}: 3.1$ 

#### b) Méthode expérimentale

La méthode de synthèse comprend la préparation de deux types de solutions : la solution 1 formée des oxydes et carbonates dissous dans l'acide nitrique et la solution 2 composée de l'EDTA (Acide EthylèneDiAmineTétracétique) dissous dans l'ammoniaque. Le mélange de ces solutions permet la complexation des cations par l'EDTA. Puis, par évaporation de l'eau et brûlage du gel formé, on obtient la poudre précurseur. La figure 1 récapitule les grandes étapes de cette formation de la poudre précurseur par voie sol-gel.

#### Solution 1 :

Les poudres commerciales Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich ® 99.9 % min.), PbO (Merck Pro-analysi ®

99 % min.), SrCO<sub>3</sub> (Diopma ® 99.99 % min.), CaCO<sub>3</sub> (Diopma ® 99.99 % min.) et CuO (Diopma ® 99.99 % min.) sont pesées dans la stœchiométrie cationique respective 1.85 : 0.35 : 2 : 2 : 3.1. Elles sont dissoutes ensemble à l'aide d'une solution concentrée d'acide nitrique HNO<sub>3</sub> (Carlo Erba ® 65 %). Le début de l'ajout d'acide s'effectue lentement (goutte à goutte, à l'aide d'une pipette graduée) pour éviter une décarbonatation trop brutale et immédiate des deux poudres SrCO<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub>. Lorsque l'évaporation de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est terminée, l'acide est versé par quantité plus importante (quelques ml). En pratique, la quantité théorique d'acide nécessaire à la dissolution de l'ensemble de la poudre et à la formation des nitrates Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> n'est pas suffisante. L'oxyde Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nécessite en effet un fort excès d'acide pour se dissoudre en totalité. Il nous faut donc ajouter environ 30 % d'acide en plus de la quantité théorique [3]. La solution obtenue est totalement limpide, de couleur bleu pâle et fortement acide (pH~1).



Figure 1 : Schéma de la préparation du précurseur Bi2223 sol-gel.

#### Solution 2 :

Une seconde solution (2) permettant de complexer les cations métalliques de la première est alors préparée. Il s'agit de dissoudre la poudre d'acide éthylène diaminetétracétique (EDTA, Aldich ® 99 % min.) avec de l'ammoniaque concentré à 28 % mol. (Prolabo Normapur ®). Un léger excès d'ammoniaque est nécessaire pour une dissolution complète du complexant.

#### Mélange des deux solutions 1 et 2 et formation du gel :

Pour former le gel, premier précurseur de la phase Bi2223, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. Pour éviter tout précipité de l'EDTA qui se reformerait dans une solution trop acide, on préfère verser lentement la solution 1 dans la solution 2 et non l'inverse, tout en maintenant le pH au-dessus de 5 en complétant par l'ammoniaque concentré. A ce stade, un excès de solution 2 s'avère important afin qu'aucun précipité n'apparaisse (ni d'EDTA à faible pH, ni de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> à pH plus élevé).

La complexation du Cu donne à la solution une couleur bleu profond. Il faut alors éliminer l'eau sans détruire l'homogénéité des cations complexés. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique chauffant et on maintient le pH entre 5 et 7. Au cours de l'évaporation de l'eau, une partie de l'ammoniaque s'évapore, ce qui contribue à rendre la solution plus acide. L'EDTA peut alors précipiter à nouveau : le mélange devient bleu pâle et s'opacifie. L'ajout de NH<sub>3</sub> re-dissocie l'EDTA de manière réversible.

On stoppe l'évaporation lente lorsque la solution devient très visqueuse et bleu noir.

La solution est alors versée en petite quantité dans un récipient posé sur une plaque chauffante. L'évaporation se fait alors rapidement et la solution prend une couleur vert bouteille. C'est la formation du gel.

## Le brûlage

Lors de l'évaporation de la solution, la décomposition de l'EDTA s'amorce. L'ensemble devient hautement combustible et se consume naturellement en formant des agglomérats très poreux de couleur brune. La forte émission de gaz (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>) nécessite impérativement de travailler sous hotte. Le changement de volume entre la solution et ce composé intermédiaire est impressionnant (Rapport entre 5 et 10). C'est la raison pour laquelle il faut décomposer la solution par petites quantités, en plusieurs étapes. Le précurseur ainsi obtenu est réduit en poudre par un rapide broyage manuel dans un mortier en agate. Un diffractogramme X de cette poudre (figure 2) montre que les oxydes Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> et CuO ont commencé à cristalliser, dans une matrice encore amorphe.



Figure 2 : Diffractogramme X de la poudre précurseur. ( $\emptyset$ ) Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, ( $\bullet$ ) CuO

# A. II. Calcination

A l'issue du brûlage, la poudre précurseur est broyée au mortier, puis subit le cycle thermique de calcination (chamottage) effectué sur un lit de poudre non compactée afin de faciliter un dégazage des résidus organiques. Etant donnée la complexité du diagramme de phase du système Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, l'assemblage des phases initiales issues de la calcination conditionne la formation de la phase Bi2223 pendant le frittage ultérieur, et ainsi les performances du matériau.

Comme il l'a été déjà stipulé (Chap.I – B - I.V- 1), l'utilisation d'une poudre précurseur composée de la phase 2212 et de phases secondaires est nécessaire afin d'augmenter la vitesse de formation de la phase Bi2223 [12, 13] et de tendre vers une formation complète de Bi2223 pour limiter la présence de phases secondaires.

La température optimum de calcination est de 820°C pour un temps de 24 h [14]. La poudre est alors composée majoritairement de phase Bi2212 mais aussi de phases secondaires telles que Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, CuO, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>, Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (figure 3a).

En revanche, ce cycle thermique a été adapté pour une poudre synthétisée par voie

polymère. Il nous était donc impératif de contrôler l'influence du même cycle de calcination sur nos poudres. L'analyse aux rayons X montre clairement que l'on obtient une poudre avec une composition cristalline très proche (figure 3b).



Figure 3 : Poudre précurseur synthétisée par voie polymère (a), par voie sol-gel (b)
(♠) Bi2212, (□) Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, (◊) Sr<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub>, (●) CuO, (○) Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>.

#### A. III. Le frittage

La gamme de température couramment employée pour la synthèse du Bi2223 est comprise entre 830 et 880 °C [15-23]. De la température de frittage dépend la quantité de phase liquide. Cette quantité mène à une vitesse de formation de la phase Bi2223 plus ou moins rapide selon que l'on se situe dans la zone quasi solide (fusion partielle) ou de fusion totale (verre) du matériau. Cependant, comme nous le montrent les diagrammes de phase schématiques de la famille  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$  (figure 4), la zone de formation de la phase Bi-2223 est étroite et sa stabilité thermique est limitée, expliquant que l'on obtienne généralement une céramique multi-phasée.



Figure 4 : Diagrammes de phases schématiques de la famille  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ selon Strobel et al. [24] (gauche) et Majewski [25] (droite). 2:0:2:1 =  $(Bi,Pb)_2Sr_2Cu_1O_{6+\delta}$ ; 2:1:2:2 =  $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ ; CC =  $SrxCa_{2-x}CuO_3$ ; C2P =  $Ca_2PbO_4$ ; 119X5 =  $Bi_{2+x}(Sr,Ca)_2CaCuO_{6+\delta}$ .

Cependant, la quantité des phases secondaires doit être réduite au minimum, ainsi que leur taille de grains. En effet, ces phases, qui sont principalement des oxydes (Ca,Sr) et qui dépendent de la composition stœchiométrique de départ, sont néfastes pour les propriétés supraconductrices et jouent un rôle défavorable pour le passage du courant [26, 27].

Afin d'obtenir un maximum de conversion de ces phases en phase Bi2223, il convient

donc de déterminer une gamme de température bien précise pour un temps de synthèse minimum.

#### A. III. 1. Préparation des échantillons

A l'issue de la calcination, la poudre est broyée au mortier, tamisée à 63µm puis compactée sous forme de pastille. Ce compactage permet de rapprocher les grains des différentes phases et de diminuer le chemin de diffusion des espèces, accélérant ainsi la cinétique de formation de la phase Bi2223.

Les paramètres de mise en forme sont les suivants :

-Pression : 150 MPa
-Diamètre du moule : φ = 16mm
-Masse de poudre : 2.5g

# A. III.2.Caractérisation rapide des pastilles frittées

Les poudres issues des pastilles frittées ont été soumises à des mesures de diffraction X afin de suivre l'évolution des pourcentages volumiques relatifs des phases majoritaires Bi2201, Bi2212 et Bi2223, en négligeant toutes les autres phases. Cette évolution a été suivie grâce aux paramètres suivants :

$$\rho_{2201} = \frac{1}{(B^{-1} - 1) * (A^{-1} - 1) + A^{-1}} \times 100 \qquad \qquad \rho_{2212} = \frac{1}{B^{-1} + \frac{1}{A^{-1} - 1}} \times 100$$

$$\rho_{2223} = \frac{1}{1 + \frac{1}{B^{-1} - 1}} \times 100$$

$$\rho_{2223} = \frac{1}{1 + \frac{1}{B^{-1} - 1}} \times 100$$

Avec [28]:

$$A = \% \frac{Bi2201}{Bi2212 + Bi2201} = \frac{1}{2} \left( \frac{I^{2201}(006)}{I^{2201}(006) + I^{2212}(008)} + \frac{I^{2201}(115)}{I^{2201}(115) + I^{2212}(115)} \right)$$
$$B = \% \frac{Bi2212}{Bi2223 + Bi2212} = 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{I^{2223}(0010)}{I^{2223}(0010) + I^{2212}(008)} + \frac{I^{2223}(115)}{I^{2223}(115) + I^{2212}(115)} \right)$$

et  $I^{i}(hk\ell)$  l'intensité de la raie ( $hk\ell$ ) de la phase i.

Ces paramètres ne représentent pas les pourcentages volumiques réels mais permettent de comparer rapidement des échantillons préparés dans des conditions similaires. Le calcul des pourcentages réels nécessiterait une approche plus lourde prenant en compte le profil global, la texture, la microstructure, la structure des phases et imposant donc des mesures plus longues et pas impérativement nécessaires pour connaître les tendances d'évolution des phases avec la température et le temps de frittage. Nous parlerons dans ce chapitre de « pourcentages de phases » par abus de langage.

#### A. III. 3. Influence des paramètres de frittage

#### a) Premier frittage réactif

Les différentes températures de frittage testées sont comprises entre 838°C et 860°C pour un temps de palier de 100h. Cette durée a été choisie car la formation de Bi2223 sature après 100h de frittage [14]. Cette gamme de température correspond en partie au domaine de formation de la phase Bi2223 d'après les diagrammes de phases [24, 25].



*Figure 5 : Evolution des pourcentages des phases Bi2201, Bi2212 et Bi2223 en fonction de la température.* 

Dans la gamme de température 838-845°C (figure 5), le pourcentage de Bi2223 croît de façon monotone avec l'augmentation de la température pour atteindre 82%. Dans le même temps, le pourcentage de Bi2212 décroît de façon opposée, alors que le pourcentage de Bi2201 demeure quasiment nul. Ceci prouve très clairement que la phase Bi2212 se transforme en phase Bi2223 par réaction avec les phases secondaires. Il est par contre impossible de déterminer quel mécanisme de formation (parmi les trois présentés dans la littérature) intervient. Ce point sera abordé dans le chapitre IV.

Dans la deuxième zone de température 850-860°C, le pourcentage de phase Bi2223 est stabilisé autour de 75% avec une légère décroissance à 860°C. La modification de l'équilibre des phases entraîne la formation de la phase Bi2201. A 850°C, le pourcentage de Bi2201 atteint 20%, se stabilise à 855°C et augmente à nouveau à 860°C.

L'augmentation du taux de Bi2201 est étroitement corrélée à une légère chute du taux de phase Bi2223. On peut donc envisager que la formation de la phase Bi2201 vient directement de la décomposition de la phase Bi2223, comme l'avaient déjà rapportée certains auteurs [29-31, 13]. De plus, on observe que la phase Bi2212 tend à augmenter à partir de 860°C, ceci prouvant que cette phase est formée par la phase Bi2201 lorsque que la quantité de celle-ci est suffisamment importante (supérieure à 20%).

Ainsi, afin de minimiser la présence de Bi2201 (néfaste pour les propriétés) tout en optimisant le taux de phase Bi2223, il convient de fritter en premier lieu à 845°C pour une durée de 100 h. Les taux de phase obtenus sont alors proches de : 82% (Bi2223), 17% (Bi2212) et 1% (Bi2201).

La figure 6 montre les microstructures des échantillons frittés à différentes températures. La taille des grains augmente avec la température jusqu'à 850°C puis se stabilise. Afin d'augmenter la taille des grains pour limiter le nombre de joints de grains, et ainsi d'optimiser les propriétés de transport, il semble donc désirable de fritter à 850°C. Un compromis doit donc être trouvé entre la présence de phase Bi2201 et la taille des grains. Le choix de fritter à 845°C permet de satisfaire à ces deux impératifs : une taille moyenne de grains assez grande de l'ordre de 10µm (tout à fait acceptable par rapport à une taille maximum de 15µm atteinte à T=850°C) et un taux de Bi2201 négligeable.

Il faut aussi noter que les prochaines étapes de broyage vont tendre vers une taille de grains globalement identique pour les différents lots de poudre.



Acc.V Spot Magn Det WD Exp ↓ 10 µm 20.0 kV 3.0 1920x SE 10.0 1 5f1e

*Figure 6 : Micrographies SEM des échantillons frittés. Evolution de la taille des grains avec la température.* 

# b) Broyages et frittages successifs

Les broyages intermédiaires sont nécessaires pour accélérer la formation de la phase Bi2223 et éliminer les phases secondaires encore présentes après le premier frittage [14, 30]. La figure 7 met en évidence la morphologie des phases résiduelles telles que (Sr,Ca)<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, Ca<sub>2</sub>Cu0<sub>3</sub>, '14 :24'.



Figure 7 : Micrographies MEB des phases secondaires résiduelles.

Etant donnés les résultats obtenus après le premier frittage, deux températures ont été testées lors du second frittage : 845°C et 850°C pour une durée fixée à 50 h. Les paramètres de phase calculés à l'issue de ce second cycle thermique sont présentés dans Tableau 1.

Tableau 1 : Pourcentages relatifs des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction dutraitement thermique appliqué.

	1 <sup>er</sup> Frittage	2 <sup>nd</sup> Frittage		
	(845 <b>°</b> C)	845 <b>°</b> C	850°C	
ρ2223	82%	90.4%	89.5%	
ρ2212	17%	8.1%	4.6%	
ρ2201	1%	1.5%	5.9%	

Les pourcentages de Bi2223 sont équivalents pour les deux températures ; en revanche, les pourcentages de Bi2212 et Bi2201 diffèrent. On retrouve la même tendance observée pour le premier frittage. Un frittage à 850°C induit la formation de Bi2201 qui atteint un pourcentage de 5.9%. Il est donc souhaitable de fritter à 845°C pour éviter toute présence de Bi2201.

## c) Troisième frittage réactif

Pour compléter l'optimisation des conditions de frittage sur la formation de la phase Bi2223, un troisième frittage a été effectué sur une pastille préalablement frittée 100 h/845°C, broyée, frittée 845°C/50 h et broyée à nouveau.

Considérant que la quantité résiduelle de phase Bi2201 doit impérativement être réduite, deux températures ont été testées : 838°C et 845°C. La durée a été fixée à 50 h. Les pourcentages de phase calculés à l'issue de ce troisième cycle thermique sont présentés dans le tableau 2.

Comme il était escompté, le taux de phase Bi2201 est négligeable pour une température de 838°C. Bien que le taux de phase Bi2212 soit légèrement supérieur dans la pastille frittée à 838°C, il nous a semblé cohérent de fixer cette température pour le troisième frittage.

Le bilan de ces trois frittages successifs est présenté par le graphique de la figure 8 mais aussi par l'intermédiaire des diffractogrammes X (figure 9).

	2 <sup>nd</sup> Frittage	3 <sup>ème</sup> Fi	Frittage	
	(845°C/50h))	845 <b>°</b> C	838 <b>°</b> C	
%Bi2223	90.4%	95.7%	94.7%	
%Bi2212	8.1%	3.3%	5.3%	
%Bi2201	1.5%	1%	0%	

Tableau 2 : Pourcentages relatifs des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction dutraitement thermique appliqué.



*Figure 8 : Evolution des pourcentages des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction du nombre de frittage* 



Figure 9 : Diffractogrammes X des poudres issues des trois frittages successifs.

L'optimisation des conditions de frittage (température, broyages intermédiaires) permet donc d'éviter la formation de la phase Bi2201 mais aussi d'obtenir une poudre de phase Bi2223 de grande pureté. Il a en effet été clairement démontré par Horvat *et al.* [32] et Guo *et al.* [33] que la présence de phase Bi2201 dans les rubans de Bi2223 est un facteur limitant le transport du courant (Chap. I – B. III. 3), car cette phase est localisée aux joints de grains.

Cependant, l'effet de cette phase sur les propriétés supraconductrices d'échantillons frittés n'a jamais été à ma connaissance démontré. En parallèle à notre travail sur l'optimisation de la synthèse de la phase Bi2223, nous avons ainsi étudié l'influence de la phase Bi2201 sur les propriétés supraconductrices d'échantillons frittés. Ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

#### A. I.V. Influence de la phase Bi2201 sur les propriétés supraconductrices

Les propriétés de transport et d'écrantage du champ magnétique sont directement liées à la force de couplage entre les grains via les liens faibles (« weak links ») ou jonctions Josephson [34, 35]. Le transport du courant circulant à travers ces jonctions est limité par la densité de courant critique Josephson  $J_{cj}$  [36]. La force du couplage intergranulaire détermine aussi les propriétés d'écrantage puisque le champ magnétique commence à pénétrer l'échantillon par les jonctions Josephson. C'est pourquoi la limite du champ magnétique pour rester dans l'état diamagnétique correspond au champ critique Josephson  $H_{clj}$ .

La détermination des deux valeurs  $J_{cj}$  et  $H_{c1j}$  permet donc de juger de la force du couplage entre les grains et donc de la qualité des joints de grains.

La figure 10 montre les courbes M(H) mesurées à 5K sur deux échantillons. Deux comportements différents peuvent être notés. Premièrement, pour l'échantillon A, la dépendance de l'aimantation en fonction du champ magnétique est linéaire jusqu'à 120 Oe. La déviation à la linéarité au dessus de 120 Oe met en évidence la pénétration du champ magnétique ( $H_{pg}$ ) à travers les grains. Le comportement linéaire à faible champ indique l'absence de champ critique intergranulaire  $H_{c1j}$ .

L'échantillon B présente un comportement différent. Dans la gamme des faibles champs, présenté dans l'encart de la figure 10b, on observe un effet Meissner presque total. (98.5% de diamagnétisme parfait). Le champ, où l'aimantation dévie du comportement Meissner, peut être associé au champ critique Josephson intergranulaire  $H_{c1j}$ . Au dessus de celui-ci, le flux magnétique commence à pénétrer entre les grains supraconducteurs et l'écart à la dépendance linéaire nommé « kink » apparaît. Il est évident que ceci traduit un état intergranulaire critique puisque les échantillons ne présentant pas ce comportement hystérétique ne possèdent pas de courant critique intergranulaire [37]. En augmentant le champ, le « kink » traduisant l'état intergranulaire critique disparaît et la dépendance de l'aimantation en fonction du champ redevient linéaire.



Figure 10 : Dépendance de l'aimantation M en fonction du champ magnétique appliqué H pour les échantillons A et B (à 5K). Les encarts présentent le comportement magnétique aux faibles champs.

La figure 11 présente les courbes d'hystérésis associées à ces deux échantillons. Aussi longtemps que le champ magnétique n'excède pas le champ  $H_{pg}$  et que le flux magnétique ne pénètre pas les grains, l'aimantation de l'échantillon A est réversible. Un comportement opposé est présenté par l'échantillon B pour lequel une boucle d'hystérésis due à l'état critique intergranulaire est observée.

Les densités de courant critique intergranulaire circulant à travers les jonctions intergranulaires Josephson sont calculées sur la base du modèle de Bean pour un échantillon de forme parallélépipèdique :



Figure 11 : Courbes d'hystérésis pour les échantillons A(a) et B(b) mesurées à 5K.

Différents échantillons issus des cycles de frittage et présentant des taux de phase Bi2201 différents ont été caractérisés.

La figure 12 représente le champ critique  $H_{c1j}$  et la densité de courant  $J_{cj}$  en fonction du taux de phase Bi2201. Les figures 12a et 12b montrent les résultats respectifs des échantillons frittés une seule fois et des échantillons frittés, broyés et à nouveau frittés.



Figure 12 : Densités de courant  $J_{cj}$  et champ  $H_{clj}$  intergranulaires en fonction du taux de phase Bi2201 dans le cas d'échantillons frittés une seule fois (a) et deux fois (b).
On note que le taux de phase Bi2201 est un facteur significatif pour les propriétés intergranulaires quel que soit le traitement thermique. Les échantillons dans lesquels la phase Bi2201 est absente présentent les plus forts champs et densités de courant critique intergranulaires. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la phase résiduelle Bi2201 est localisée aux joints de grains comme l'ont clairement montré Horvat *et al.* [32] et Wang *et al.* [38]. De plus, la présence de phase Bi2201 est associée à la présence de cuprates alkalinoterreux néfastes pour les propriétés. En conséquence, le couplage entre les grains est détruit et les propriétés supraconductrices intergranulaires se trouvent considérablement affectées. On peut donc conclure que l'existence de la phase Bi2201 dans des échantillons frittés composés principalement de phase Bi2223 est la cause de liens faibles entre les grains.

La conversion de cette phase Bi2201 en phase Bi2223 pendant les différents traitements thermiques est donc primordiale pour améliorer la connectivité entre les grains et ainsi les densités de courant critique finales du matériau.

Pour mieux rendre compte de l'influence du taux de phase Bi2201 sur les propriétés supraconductrices, des mesures de résistivité en fonction de la température ont été réalisées sur trois échantillons présentant des taux de phase Bi2201 significativement différents (figure 13).

Les échantillons C et E ont été frittés respectivement à 838°C et 850°C pendant 100 h tandis que l'échantillon D a subi deux cycles de frittage (845°C/100 h et 850°C/50 h). Les taux de phase Bi2201, Bi2212 et Bi2223 sont présentés dans le tableau 3.

	Echantillon C	Echantillon D	Echantillon E
% Bi2201	0%	5.9%	20.05%
% Bi2212	43.66%	4.6%	3.56%
%Bi2223	56.34%	89.5%	76.4%

Tableau 3 : Pourcentages relatifs des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 en fonction du traitement thermique appliqué.

L'échantillon C, qui ne contient pas de phase Bi2201 et possède d'assez bonnes propriétés supraconductrices ( $H_{c1j} = 8$  Oe;  $J_{cj} = 100$  A/cm<sup>2</sup>) présente un comportement métallique à l'état normal et atteint une résistance nulle à la température critique T<sub>c0</sub> égale à 94K. On peut noter une double transition associée aux phases Bi2212 et Bi2223. L'augmentation du taux de phase Bi2201 (échantillons D et E) engendre une diminution de  $T_{c0}$ , un élargissement de la double transition supraconductrice et l'apparition d'un comportement semiconducteur de plus en plus marqué.

Le courant circulant à travers les joints de grains lorsque le matériau passe à l'état normal, ceci confirme la présence de phase Bi2201 aux joints de grains et son caractère semiconducteur dans l'état normal. Cette dernière observation a d'ailleurs déjà été mise en évidence par K. Yoshida *et al.* [39].



Figure 13 : Courbes de résistivités normalisées R/R<sub>300</sub> en fonction de la température pour les échantillons C, D et E.

Les mesures physiques réalisées sur des échantillons frittés ont confirmé l'importance d'obtenir une poudre de Bi2223 la plus pure possible. Cet objectif, maintenant atteint grâce à l'optimisation des conditions de frittage, permet d'envisager le frittage-forgeage de disque de Bi2223 à partir des lots de poudre synthétisés. Le paragraphe suivant présente les premiers résultats en terme de texturation. Plus particulièrement, l'influence de la température de frittage-forgeage sur les propriétés supraconductrices est abordée.

# B. Texturation par frittage-forgeage à partir de poudre Bi2223

### B. I. Procédure expérimentale

La poudre composée majoritairement de phase Bi2223 est mise sous forme de pastille dans un moule ( $\phi$ =25mm) par pression uniaxiale (94 MPa). La pastille présente une épaisseur finale de 2mm, sa masse est égale à 4g et sa densité apparente est de l'ordre de 60% de la densité théorique. L'échantillon est ensuite placé dans le four de frittage-forgeage (cf Chap. II). Le cycle charge-température est présenté en figure 14. La charge maximale est fixée à 600 kg (soit une pression de 12.2 MPa pour une pastille de diamètre Ø=25mm), les températures de palier étudiées varient de 835°C à 855°C et la durée du palier est de 20 h.



Figure 14 : Description du cycle de frittage-forgeage

## B. II. Optimisation de la température de frittage-forgeage

Dans un premier temps, la surface des disques texturés a été analysée par diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ -2 $\theta$  (détecteur ponctuel). Les diagrammes X sont présentés en figure 15 pour des températures de 835°C, 838°C, 845°C et 850°C. La comparaison entre les différents diffractogrammes X met clairement en évidence plusieurs

points importants.

Tout d'abord, on peut observer l'émergence des raies  $(00\ell)$  de la phase Bi2223 sans raies parasites  $(11\ell)$ . Ceci prouve le bon alignement des plaquettes mais aussi que le traitement thermo-mécanique ne détruit pas la structure de la phase Bi2223 synthétisée pendant les étapes de frittage.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la phase Bi2212 est présente dans les échantillons texturés à 835°C et 838°C alors que les échantillons texturés à 845°C et 850°C présentent une phase « pure » Bi2223. La combinaison appropriée du chauffage et de la contrainte uniaxiale permet une formation complète de la phase Bi2223 sans phase résiduelle Bi2212, encore présente à l'issue des trois frittages successifs. En effet, le contact entre les phases supraconductrices et les phases secondaires est facilité par l'empilement et le glissement des plaquettes pendant l'étape de frittage-forgeage, alors qu'un simple frittage induit une densification rétrograde limitant la formation de la phase Bi2223.



Figure 15 : Diffractogrammes X des disques texturés à différentes températures : (a) 835°C,
(b) 838°C, (c) 845°C et (d) 850°C. Emergence des raies (00 l) de la phase Bi2223. Présence de phases secondaires (comme indiqué)

Le diagramme correspondant à l'échantillon texturé à 855°C n'est pas présenté car, à cette température, la phase Bi2223 commence à se décomposer en phase liquide. Ceci mène à un disque inhomogène et détérioré qui est extrêmement difficile à dissocier des feuilles d'argent sans le casser. De plus, la réaction entre l'argent et le liquide gène l'alignement des grains et la texture finale présente une faible connectivité due à la présence de grandes zones non texturées (figure 16a). La figure 16b montre le bon alignement des grains (texture morphologique) des disques texturés entre 835°C et 850°C.



Figure 16 : (a) Micrographies SEM d'un échantillon texturé à 855°C : Mauvais alignement des plaquettes. (b) Texture morphologique caractéristique des disques texturés entre 835°C et 850°C.

La présence de la phase Bi2212 dans les échantillons texturés à  $835^{\circ}$ C et  $838^{\circ}$ C est aussi associée à celle des phases (Sr, Ca)<sub>14</sub>Cu<sub>24</sub>O<sub>41</sub> (communément nommé '14 :24') et (Pb, Bi)<sub>3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> (Bi3221). L'existence connue de ces phases dans des échantillons texturés de Bi2223 a déjà été rapportée par de nombreux auteurs [27, 40-44].

Plus particulièrement, certains de ces auteurs ont prouvé que la présence de ces phases est un facteur important pour la limitation du transport du courant dans les rubans (« tapes ») de Bi2223. Etant localisées aux joints de grains, celles-ci jouent le rôle de barrières au passage du courant et engendrent une diminution des densités de courant critique de transport.

Des conclusions contradictoires sont par ailleurs à noter en ce qui concerne le rôle de la phase Bi2212 sur les propriétés. Certains résultats indiquent que la phase Bi2212 peut jouer le rôle de centres de piégeage induisant une amélioration de la Jc [45-48], tandis que d'autres études montrent que l'élimination de la phase Bi2212 permet une augmentation de la Jc [49-51].

Il nous a donc paru primordial d'étudier l'influence de ces phases secondaires sur les propriétés de transport dans le cadre d'expériences de frittage-forgeage.

Des barrettes issues des quatre disques texturés respectivement à 835°C, 838°C, 845°C et 850°C ont été découpées à la scie à fil pour être mesurées en transport par la méthode des quatre points. (cf Chap. II). Leur dimension moyenne est de l'ordre de 10\*1.5\*0.3 mm<sup>3</sup>.

Ces barrettes avec des contacts d'argent (pâte conductrice « Dupont 4929 ») ont été recuites préalablement sous une atmosphère de 7.5% d'O<sub>2</sub> et 92.5% de N<sub>2</sub> à 825°C/100 h, suivi d'une descente lente (1°C/h) jusqu'à 800°C, puis trempées à l'air.

Ce recuit est nécessaire pour diminuer la résistance de contact entre le barreau de phase Bi2223 et les contacts d'argent. Grâce à un contrôle optimisé de la température, du temps, de la descente en température et de l'atmosphère, ce recuit permet également d'améliorer la  $T_c$ , l'étroitesse de la transition ainsi que la densité de courant critique.

Le cycle que nous avons choisi fait suite aux différents résultats publiés dans la littérature [52-55, 14].

Les mesures de densités de courant critique en transport ( $J_{ct}$ , 77K sans champ appliqué) sont présentées dans le tableau 4. Les valeurs obtenues peuvent être séparées en deux groupes. Les disques texturés à 835°C et 838°C présentent de faibles densités de courant critique (6300 et 6800 A/cm<sup>2</sup>) alors que les disques texturés à 845°C et 850°C atteignent des valeurs de l'ordre de 10 000 A/cm<sup>2</sup>.

Il est aisé de corréler les valeurs de  $J_{ct}$  aux diffractogrammes X de la figure 15. Les disques présentant un fort taux de phases secondaires ont des  $J_{ct}$  faibles tandis que les disques de grande pureté en phase Bi2223 ont les meilleures propriétés de transport. Cependant, les barrettes ayant été mesurées après le recuit, des précautions sont à prendre avant de tirer des conclusions définitives. Pour cela, des analyses X en  $\theta$ -2 $\theta$  ont été réalisées sur les échantillons préalablement texturés à 835°C et 845°C, de façon à dissocier les deux groupes de résultats.

La figure 17 présente les deux diffractogrammes X issus des deux disques texturés et recuits.

<i>Température de frittage-forgeage (°C)</i>	835°C	838°C	845°C	850°C
$J_{ct} (A/cm^2)$	6300	6800	9900	10600

Tableau 4 : Densités de courant critique  $J_{ct}$  en fonction de la température de frittage-<br/>forgeage.



Figure 17 : Diffractogrammes X des échantillons texturés à 835°C (a) et 845°C (b) puis recuits.

Les deux disques présentent une forte pureté en phase Bi2223 avec cependant une certaine présence de phase résiduelle Bi2212 pour l'échantillon texturé à  $835^{\circ}$ C. Ceci peut ainsi conforter les résultats de transport pour lesquels le disque texturé à  $835^{\circ}$ C présente de plus faibles J<sub>c</sub>. Il apparaît donc que la phase Bi2212 est un facteur limitant à la circulation du courant dans ce type d'échantillon. Les conclusions tirées par certains auteurs affirmant que la présence de Bi2212 est néfaste pour les propriétés sont donc confirmées dans le cadre de cette

étude.

Par ailleurs, les phases Bi3221 et '14 :24' ayant totalement disparu à l'issue du recuit, il est difficile de statuer sur l'influence de ces phases sur les valeurs de  $J_c$ . Une possible explication réside dans le fait que la présence initiale de ces phases aux joints de grains génère une mauvaise connectivité entre les grains à l'issue du recuit.

On peut aussi noter l'émergence du pic  $(11\underline{11})$  de la phase Bi2223. Pour expliquer la présence de ce pic  $11\underline{11}$  (dû à la dispersion angulaire des cristallites autour de l'axe c), des analyses de texture réalisées sur le pic  $(00\underline{10})$  de la phase Bi2223 sont présentées en figure 18.



Figure 18 : Analyse de texture sur l'échantillon forgé à 845°C. Profil de la raie (00<u>10</u>) de la phase Bi2223 pour différents angles de basculement χ, pour l'échantillon texturé à 845°C (figure 17b).

La décroissance de l'intensité du pic (0010) est observée jusqu'à  $\chi$ =40° et le  $\chi$ -scan reconstruit à partir des intensités normalisées donne une largeur à mi-hauteur égale à 30.5° (figure 19).

Le disque texturé présente donc des cristallites désorientées au maximum de 40° par rapport à l'axe c. Or les plans (11<u>11</u>) étant orientés de 37,82° par rapport aux plans (00 $\ell$ ), ceux-ci peuvent apparaître faiblement sur le diagramme  $\theta$ -2 $\theta$  (à  $\chi$ =0°). Par contre, les raies

(115) et (119) localisées respectivement à  $2\theta=26.18^{\circ}$  et  $31.88^{\circ}$  ne sont pas observables, car les plans respectifs sont inclinés par rapport aux plans ( $00\ell$ ) respectivement de 59.65° et 43.49°.



Figure 19 :  $\chi$ -scan reconstruit à partir des intensités normalisées.

Afin de confirmer ce résultat, un diagramme  $\theta$ -2 $\theta$  a été enregistré de 37 à 50° (figure 20). Tous les plans indexés dans cette gamme de valeurs de 2 $\theta$  (hormis la raie (11<u>15</u>) qui présente une très faible intensité relative) et inclinés de moins de 40° par rapport aux plans (00 $\ell$ ) sont observables. Le plan (220) qui possède une forte intensité relative n'est pas observé du fait de son orientation à 90° par rapport aux plans (00 $\ell$ ).



*Figure 20 : Diffractogramme X (\theta-2\theta) à \chi=0°) d'un disque texturé à 845°C.* 

Parallèlement à ces analyses X, des mesures magnétiques ont été entreprises afin de confirmer nos hypothèses.

La figure 21 montre les courbes de susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  normalisées des échantillons texturés à différentes températures et après recuit.

On peut observer que les échantillons texturés à  $845^{\circ}$ C et  $850^{\circ}$ C présentent les courbes de susceptibilité magnétique les plus intéressantes : la T<sub>c</sub><sup>onset</sup> est de 115 K avec une largeur de transition de l'ordre de 8 K. Les deux autres échantillons texturés à  $835^{\circ}$ C et  $838^{\circ}$ C ont un comportement relativement différent. Leurs températures critiques (onset) et leurs largeurs de transition sont de 110 K et 10 K pour le premier et de 115 K et 30 K pour le second. Ces deux allures sont assez surprenantes étant donné le faible écart entre les deux températures de forgeage. Certaines inhomogénéités présentes dans le matériau en sont probablement la cause. Ceci confirme cependant les mauvaises performances des échantillons texturés à ces deux températures. La présence de la phase Bi2212 associée éventuellement à une mauvaise qualité des joints de grains due à la présence de phases secondaires (Bi3221 et'14 :24') avant recuit en sont les causes les plus probables.



Figure 21 : Courbes de susceptibilité magnétique  $\chi(T)$  normalisées en fonction de la température de frittage-forgeage.

Des mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées et sont présentées en figure 22. Les deux groupes d'échantillons se discernent à nouveau clairement. Les disques texturés à  $835^{\circ}$ C et  $838^{\circ}$ C ont une transition assez large ( $\Delta T = 14$  K) avec une

 $T_c^{onset}$  d'environ 120 K et une  $T_c (\rho=0)$  égale à 106 K. Pour des températures de forgeage plus élevées, la transition supraconductrice est plus étroite et la  $T_c (\rho=0)$  est égale à 109 K. Ces différences de comportement confirment les mesures de susceptibilité magnétique de la figure 21. En ce qui concerne la résistivité à la température ambiante, il est assez difficile de tirer des conclusions. On peut seulement penser que la faible résistivité de l'échantillon texturé à 850°C peut être associée à une meilleure connection entre les grains rendue possible grâce à une quantité de phase liquide plus importante à cette température. Le comportement inverse de l'échantillon texturé à 835°C peut aussi appuyer cette hypothèse qui reste encore insatisfaisante.



Figure 22 : Courbes de résistivité en fonction de la température de forgeage.

Pour compléter cette étude, des mesures d'aimantation M(H) pour différentes températures (5 à 77 K) ont été réalisées sur des échantillons issus du disque texturé à 850°C et recuit. Des cycles d'hystérésis ont été mesurés avec le champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage. Les densités de courant critique  $J_{cM}$  sont estimées pour les deux directions en appliquant le modèle de Bean. Les figures 23(a) et (b) présentent les valeurs de  $J_{cM}$  mesurées dans les deux configurations. On peut noter la valeur de 73 000 A/cm<sup>2</sup> mesurée à 5K et 0 T (H//c). La valeur mesurée à 77 K (avec H//c) est comparable avec celle obtenue en transport (Tableau 4). Le calcul du facteur d'anisotropie ( $J_c(ab)/J_c(c)$ ) donne une valeur maximum d'environ 7.



Figure 23 : Densités de courant critique  $J_{cM}$  déduites du modèle de Bean en fonction du champ magnétique et de la température de mesure. (a) H // c et (b)  $H \perp c$ . Echantillon texturé à 850°C et recuit.

# Conclusion

Les pourcentages relatifs des phases Bi2201, Bi2212 et Bi2223 ont été déterminés selon la température et les temps de frittage. Dans la gamme de températures 838-845°C, le pourcentage de Bi2223 croît de façon monotone avec l'augmentation de la température pour atteindre 82%. Dans le même temps, le pourcentage de Bi2212 décroît de façon opposée, alors que le pourcentage de Bi2201 demeure quasiment nulle. Dans la deuxième zone de température 850-860°C, le pourcentage de phase est stabilisé autour de 75% avec une légère décroissance à 860°C. L'augmentation du taux de Bi2201 est probablement corrélée à une chute du taux de Bi2223.

La température, le temps de frittage et les broyages intermédiaires ont été optimisés afin d'obtenir une formation optimum de la phase Bi2223 dans un temps relativement court.

Trois étapes de frittage sont nécessaires pour obtenir une pureté supérieure à 90%. Le premier frittage à 845°C pendant 100 h permet de former 82% de phase Bi2223. Un deuxième frittage à 845°C pendant 20 h (précédé d'un broyage) aboutit à un pourcentage en phase Bi2223 de l'ordre de 90%. Enfin, un second broyage intermédiaire suivi d'une troisième étape de frittage à 838°C mène à une poudre composée à 94% de phase Bi2223.

Des expériences de texturation par frittage-forgeage à partir de cette poudre synthétisée ont été réalisées. L'influence de la température sur les propriétés finales du matériau a été clairement mise en évidence. Les disques forgés à 845°C et 850°C présentent des densités de courant critique largement supérieures à ceux texturés à plus basses températures (835 et 838°C). Les faibles propriétés de transport de ces échantillons sont liées à la présence de phases Bi2212 résiduelles à l'issue du recuit. Le rôle des phases '14 :24' et Bi3221 sur les propriétés n'a cependant pas été identifié. Il semblerait que la présence de ces phases après frittage-forgeage engendre une dégradation de la connectivité du matériau.

Les meilleures densités de courant critique obtenues sont de l'ordre de 10000 A/cm<sup>2</sup> et rejoignent les valeurs maximales présentes à ce jour dans la littérature.

# Références bibliographiques

- [1] V. Rouessac, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 17 Nov. 1997, Caen.
- [2] R. Caillard, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 22 Avr. 2002, Caen.
- [3] V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin, J. Mat. Sci. 31 (1996) 3387
- [4] Y. L. Chen, R. Stevens, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1142
- [5] S. P. Tirumala, D. F. Lee, D. M. Kroeger, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 496
- [6] A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J. –C. Grivel, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **6** (1993) 730
- [7] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L190
- [8] R. B. Tripathi, D. W. Johnson. Jr., Mat. Lett. 10 (1990) 118
- [9] A. Maeda, K. Noda, K. Uchinokura, S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989)
   L576
- [10] F. Marti, G. Grasso, J. -C. Grivel, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 485
- [11] H. K. Liu, R. Zeng, X. K. Fu, S. X. Dou, *Physica C* 325 (1999) 70
- [12] H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989)L967
- [13] J. L. MacManus-Driscoll, J. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, R. B. Beyers, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2305
- [14] V. Garnier, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 12 Juillet 2001, Caen.
- [15] M. Tatsumisago, S. Tsuboi, N. Tohge, T. Minami, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 195
- [16] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1476
- [17] D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Hash, K. Vandervoort, H. Claus, Y. N. Lwin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2247
- [18] S. Narumi, H. Ohtsu, I. Iguchi, R. Yoshizaki, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L27
- [19] J. L. Tallon, R. G. Buckley, D. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. M. Brown,
- M. E. Bowden, L. A. Christian, R. Goguel, Nature 333 (1988) 153
- [20] B. L. Ramakrishna, J. C. Barry, Z. Igbal, E. W. Ong, A. Buse, H. Eckhardt, *Physica C* **158** (1989) 203
- [21] P. Strobel, W. Korczak, J-L. Hodeau, J-L. Tholence, *Physica C* 161 (1989) 155
- [22] S. Kobayashi, Y. Saito, S. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1988) L774
- [23] J. Hagberg, A. U. Simaki, J. Levoska, S. Leppavuori, *Physica C* 160 (1989) 369

- [24] P. Strobel, T. Fournier, J. Less-Common Met. 164 165 (1990) 519
- [25] P. Majewski, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 453
- [26] W. J. Kim, S. C. Kwon, H.J. Lee, H. G. Lee, G. W. Hong, I. H. Kuk, *Physica C* **294** (1998) 147
- [27] J. Jiang, J. S. Abell, *Physica C* 296 (1998) 13
- [28] V. Rouessac, S. Nhien, J. Wang, G. Desgardin, *Physica C* 282-285 (1997) 511
- [29] Y. L. Chen and R. Stevens, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992)1150
- [30] V. Garnier, I. Monot-Laffez, G. Desgardin, Mat. Sci. Eng. B 83 (2001) 48
- [31] S. Bernik, M. Hrovat, D. Kolar, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 920
- [32] J. Horvat, Y.C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* 300 (1998) 43
- [33] Y. C. Guo, J. Horvat, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C* 300 (1998) 38
- [34] J. W Ekin, J. R. Hart, A. R. Gaddipati, J. Appl. Phys. 68 (1990) 2285
- [35] J. Halbritter, Inter. J. Mod. Phys. B 3 (1989) 719
- [36] J Halbritter, Phys. Rev. B 48 (1993) 9735
- [37] B. Andrzejewski, A. Kaczmarek, J. Stankowski, B. Hilczer, J. Marfaing, S. Régnier, C. Caranoni, *Acta Phys. Pol. A* **98** (2000) 739
- [38] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* 291 (1997) 1
- [39] K. Yoshida, Y. Sano, Y. Tomii, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 329
- [40] W. G. Wang, J. Horvat, J. N. Li, H.K. Liu and S. X. Dou, *Physica C* 297 (1998) 1
- [41] T. Fahr, H.-P. Trinks, R. Schneider and C. Fischer, *Proc. Applied Superconductivity Conference 2000*
- [42] E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, *Physica C* 315 (1999) 185
- [43] H. K. Liu, J. Horvat, R. Bhasale, W. G. Wang, B. Zeimetz, S. X Dou, I. Kusevic andE. Babic, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 1057
- [44] B. Lehndorff, P. Hardenbicker, M. Hortig, H. Piel, *Physica C* 312 (1999) 105
- [45] Y. B. Huang, G. F. Fuente, A. Larra, R. Navarro, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994)759
- [46] S. X. Dou and H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 297
- [47] J. A. Parrell, Y. Feng, S. E. Dorris, D. C. Larbalestier, J. Mater. Res. 11(3) (1996) 555
- [48] H. K. Liu, Y. C. Guo and S. X. Dou, Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 591
- [49] A. Umesawa, Y. Feng, H. S. Edelman, T. C. Willis, J. A. Parrell, D. C. Larbalestier,
- G. N. Riley and W. L. Carte, *Physica C* 219 (1993) 378
- [50] S.X. Dou, X. L. Wang, Y. C. Guo, Q. Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu and
- H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) A52

- [51] Y. Feng, Interf. Sci. 1 (1994) 401
- [52] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1476
- [53] J. A. Parrell, D. C. Larbalestier and S. E. Dorris, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5 (1995) 1275
- [54] J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley, Q. Li, R. D. Parrella, M. Teplitsky, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2915
- [55] K. W. Lay, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 275 (1992) 651

## Chapitre IV

## Optimisation des densités de courant critique

Les résultats du chapitre précédent ont mis en évidence qu'un contrôle précis des paramètres de frittage et de forgeage permet d'obtenir de façon reproductible des densités de courant critique intéressantes en vue d'applications potentielles. Celles-ci figurent parmi les meilleures jamais atteintes sur des échantillons massifs texturés à base de la phase Bi2223. Cependant le seuil des 10 000 A/cm<sup>2</sup> n'est toujours pas nettement dépassé.

Notre réflexion s'est ainsi portée sur la cause de cette saturation. En étudiant les travaux réalisés sur les rubans de Bi2223, nous avons pu constater que de très fortes valeurs de J<sub>c</sub> ont été atteintes peu de temps après la découverte en 1988 de la phase (Bi,Pb)2223. En effet, dès 1991, les résultats obtenus par Sato *et al.* [1] (54 000 A/cm<sup>2</sup>), Yamada *et al.* [2] (33 000 A/cm<sup>2</sup>) et Dou *et al.*[3] (19000 A/cm<sup>2</sup>) ont tout de suite suscité beaucoup d'intérêt. Cette ascension fulgurante des densités de courant critique n'a pas été observée au niveau des échantillons massifs. Plusieurs raisons peuvent expliquer ce comportement. Evidemment, les moyens humains et financiers mis en jeu dans l'étude des rubans ont largement contribué à l'amélioration de leurs propriétés. D'autre part, en ce qui concerne le matériau, la cause la plus plausible et la plus débattue est l'effet du champ induit sur les propriétés de transport. En effet, les sections étant très faibles (10-50µm), les courants critiques mesurés sont généralement inférieures à 15A et le champ induit créé affecte beaucoup moins les densités de courant critique.

Par ailleurs, la technique de synthèse en elle-même présente une différence fondamentale. Les poudres précurseurs utilisées pour l'étape de texturation des rubans ne sont pas composées de phase pure Bi2223 mais bien au contraire de la phase Bi2212 accompagnée de phases secondaires telles que Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>, Ca<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> ou encore CuO [4-8]. L'utilisation d'une telle poudre précurseur permet tout d'abord l'alignement des plaquettes de Bi2212 pendant la première étape de laminage. Ensuite, un traitement thermique adéquat permet dans un premier temps la formation de la phase Bi2223 par fusion partielle des phases secondaires puis, dans un second temps, de résorber les fissures formées pendant le traitement mécanique. L'utilisation d'une poudre pure de Bi2223 dans les rubans est donc impossible car l'absence de phase liquide pendant le traitement thermique ne permet pas d'obtenir une forte connectivité entre les plaquettes. Yamada *et al.* [9] et Huang *et al.* [10] ont notamment démontré que la densité de courant critique de rubans Bi2223 est faible lorsque la poudre précurseur est principalement composée de phase Bi2223.

A notre connaissance, la technique de frittage-forgeage a toujours utilisé une poudre précurseur pastillée composée de phase Bi2223 ayant déjà complètement réagi et étant donc la plus pure possible. Cette façon de procéder n'a été que rarement justifiée. Chen *et al.* [11] ont précisé que le but de leurs travaux était de développer un procédé pour une possible production industrielle de conducteurs, et qu'ils souhaitaient, par conséquent, éviter de faire une étape de recuit (~ 100 heures) après la texturation pour continuer à former la phase Bi2223.

Ce choix qui impose d'utiliser un précurseur composé de phase Bi2223 nécessite un contrôle très précis de la température pour permettre une fusion partielle de la phase Bi2223 et faciliter le glissement des grains les uns par rapport aux autres en vue d'obtenir une bonne texturation. Cette légère décomposition, qui dépend également de la taille des grains [12], est délicate à contrôler et, comme nous avons pu le constater dans le chapitre III, la gamme de température est très restreinte (845-850°C).

V. Garnier *et al.* [13] ont récemment montré que le frittage-forgeage à partir d'une poudre composée de Bi2212 (+ phases secondaires) combiné à des cycles de frittage et d'écrasement à froid permet d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats. Mais, les densités de courant critique obtenues sont relativement faibles (8000 A/cm<sup>2</sup>).

Dans le but d'optimiser une nouvelle voie de synthèse et tenter d'améliorer les propriétés de transport, des essais de texturation par frittage-forgeage à partir de pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires ont été entrepris et sont présentés dans le chapitre suivant.

89

# A. Développement du procédé CFF : « Calcination - Frittage - Forgeage »

Le nom donné au procédé est directement lié à la préparation des échantillons. En effet, la poudre calcinée préalablement utilisée (Chap. III-A-II) présente un assemblage adéquat de la phase Bi2212 et de phases secondaires. Elle a donc été tout naturellement retenue pour la préparation des échantillons. De plus, la mise en forme de la poudre calcinée sous forme de pastille étant directement accompagnée d'un cycle de frittage-forgeage, le terme CFF a été choisi.

Pour revenir à la préparation des échantillons, il est important de préciser que l'étude a porté sur deux lots d'échantillons. Une première campagne de texturation concernant l'influence de la taille des particules sur les propriétés finales. Ce paramètre doit impérativement être correctement contrôlé car il peut jouer un rôle positif ou négatif sur les propriétés (Chap. I-B-IV.2).

Une fois la granulométrie optimisée, une deuxième campagne de texturation s'est consacrée à l'étude de l'influence des paramètres de forgeage (température et temps de palier) sur la qualité des échantillons texturés.

#### A. I. Influence de la taille des particules sur les propriétés

### A. I.1.Caractéristiques des poudres calcinées

La poudre calcinée est broyée à la main puis répartie en trois lots. Ceux-ci sont tamisés respectivement à travers trois tamis de tailles différentes (63, 100 et 200µm). Les poudres n'étant pas passées à travers le tamis sont à nouveau broyées pour être encore tamisées jusqu'au passage totale des poudres à travers leurs tamis respectifs. Les répartitions granulométriques des poudres (nommées P63, P100 et P200) sont présentées en figure 1.

Comme prévu, le tamisage avec des tamis plus grossiers entraîne une taille moyenne de particules plus grande. 50% du volume total contient des particules de taille inférieure à  $3\mu$ m pour les poudres P63 et P100 et à  $9\mu$ m pour la poudre P200. Les distributions en taille sont bi- ou trimodal avec des pics centrés autour de  $0.5\mu$ m,  $3\mu$ m et 20-30 $\mu$ m, le dernier pic étant observable seulement sur P100 et P200. Ceci traduit l'existence de nombreux agglomérats (>30µm) présents dans les poudres P100 et P200 alors que leur nombre est limité dans la poudre P63. Comme l'illustrent les photographies SEM de la figure 2, de tels agglomérats sont composés de plaquettes Bi2212 et de fines particules de phases secondaires.



Figure1 : Répartitions granulométriques des poudres (a) P63, (b) P100 et (c) P200.



Figure 2 : (a) Présence d'agglomérats dans les poudres calcinées après tamisage,(b) Enchevêtrement des plaquettes Bi2212 avec les phases secondaires résiduelles.

Ces agglomérats formés durant l'étape de calcination ne sont pas complètement dispersés par l'agitation ultrasonique appliquée avant l'analyse granulométrique et affichent donc une forte connectivité.

Les poudres tamisées sont ensuite compactées dans un moule et mises sous forme de pastilles ( $\phi$ =25mm, 4g) ; les échantillons sont texturés à 838°C pendant 20h.

## A. I. 2. Aspect qualitatif de la texture des phases Bi2212 et Bi2223

La figure 3 montre le diffractogramme X obtenu sur les échantillons texturés à partir des trois lots de poudre. Un seul diffractogramme est présenté car aucune différence en terme d'intensité relative des pics n'a été notée entre les différents échantillons.

On observe clairement l'émergence des raies  $(00\ell)$  des phases Bi2212 et Bi2223 mais aussi la présence de pics liés aux phases du système Sr-Ca-Cu-O. Ces pics secondaires ont été indexés et correspondent aux phases '14 :24' et Bi3221.



Figure 3 : Diffractogramme X d'un disque texturé à partir de la poudre P63, P100 ou P200.

## A. I. 3. Microstructure des échantillons texturés

La figure 4 montre une micrographie MEB typique d'une section transverse d'un disque texturé. L'alignement très net des plaquettes est associé à la présence de phases secondaires résiduelles (ici la phase '14 :24').



A. I. 4. Analyse quantitative de la texture des phases Bi2212 et Bi2223.

La figure 5a montre respectivement les figures de pôles normalisées {008} et {0010} des phases Bi2212 et Bi2223 d'un échantillon texturé à partir de la poudre P63.



Figure 5 : (a) Figures de pôles normalisées {008} et {0010} des phases Bi2212 et Bi2223
 (échantillon texturé à partir de la poudre P63). (b) χ-scans reconstruits montrant la répartition gaussienne des densités de distribution.

La distribution d'orientation de l'axe **c** des deux phases est très proche avec seulement 5 m.r.d. de différence au maximum de la distribution. Cependant, cette faible différence ne doit pas être négligée car elle peut jouer lors de l'évaluation des pourcentages de phase. Pour les deux phases, le minimum de la densité de distribution est égal à 0 pour des angles de plus de  $27^{\circ}$ , alors que la valeur de 1 mrd (propre à une poudre) est atteinte à  $\chi=25^{\circ}$ .

Les largeurs à mi-hauteur (FWHD) des  $\chi$ -scans (figure 5b) des phases Bi2212 et Bi2223 sont de l'ordre de 20°. Ces valeurs, proches de celles atteintes sur des rubans de Bi2223 [14], révèlent ainsi les fortes textures obtenues par l'utilisation du procédé CFF.

#### A. I. 5. Texture et propriétés de transport.

La figure 6 résume les analyses de texture et les mesures de transport réalisées sur les échantillons texturés à partir des poudres P63, P100 et P200. Les valeurs de FWHD des deux phases Bi2212 et Bi2223 sont comparées aux densités de courant critique en fonction de la granulométrie de la poudre.

A partir de ce graphe, il apparaît évident que l'utilisation d'une poudre de forte granulométrie induit un mauvais alignement de l'axe c des deux phases cristallines et en conséquence de faibles densités de courant critique de transport. Le disque texturé à partir de la poudre P200 présente des désorientations angulaires les plus importantes et les plus faibles J<sub>c</sub>. Ceci est associé à la présence importante d'agglomérats révélés préalablement par les analyses granulométriques. Les plaquettes de Bi2212 présentes dans ces agglomérats s'alignent difficilement et engendrent des textures plus dispersées aussi bien pour la phase Bi2212 que pour la phase Bi2223. Ces défauts sont d'autant de barrières au passage du courant et les densités de courant critique chutent de façon très brutale lorsque la granulométrie devient de plus en plus grossière.

On peut aussi constater que la différence entre les deux valeurs FWHD des deux phases augmentent sensiblement avec la granulométrie de la poudre avec une valeur pour la phase Bi2223 toujours inférieure à celle de la phase Bi2212. Cette observation exclut un mécanisme d'intercalation pour lequel les textures des phases Bi2212 et Bi2223 ne peuvent être qu'identiques. En revanche, c'est une indication vraisemblable d'un mécanisme de « nucléation-croissance » de la phase Bi2223 sur la phase Bi2212. Une hypothèse à ce comportement peut être la suivante. Lorsque la poudre est relativement fine (P63), les petites particules de Bi2212 s'alignent correctement et servent indépendamment de sites de nucléation pour la phase Bi2223 ; les phases Bi2212 et Bi2223 possèdent alors des FWHD

très proches. Dans le cas contraire, lorsque la poudre est composée de gros agglomérats, la phase Bi2223 nuclée sur les cristallites de phase Bi2212 aussi bien à la surface qu'à l'intérieur des agglomérats. Dans les deux cas, les cristallites de phase Bi2223 croient et s'orientent par rapport à l'axe de forgeage mais dans un degré moindre lorsque la phase Bi2223 se forme à partir des particules de Bi2212 présentes dans les agglomérats et donc mal orientées. La forte croissance anisotrope de la phase Bi2223 lui permet plus ou moins de compenser cette désorientation tandis que la consommation progressive de la phase Bi2212 modifie peu sa texture. Nous reviendrons plus longuement sur le mécanisme de formation de la phase Bi2223 dans le paragraphe suivant (A-II.2).

Pour résumer, la taille des grains de la poudre affecte les propriétés de transport des disques texturés par le procédé CFF. La décroissance de la densité de courant critique engendrée par l'utilisation de poudres plus grossières est expliquée à la fois par un élargissement de la distribution des orientations cristallines mais aussi par une dégradation de la connectivité entre les grains.



Figure 6 : Comparaison des densités de courant critique  $J_{ct}$  et des valeurs de désorientation angulaire (FWHD) en fonction de la taille de poudre initiale utilisée.

#### A. II. Influence des paramètres de frittage-forgeage sur les propriétés

La deuxième partie de ce travail est consacrée à l'optimisation du procédé CFF en vue d'améliorer les densités de courant critique de transport obtenues jusqu'à maintenant. Ceci passe par un contrôle précis des paramètres de frittage-forgeage et plus particulièrement de la température et du temps de palier. Il est important de noter que le procédé CFF est très intéressant en vue d'applications potentielles. Contrairement aux méthodes classiques de frittage-forgeage, ce procédé évite les nombreuses étapes contraignantes de frittage et de broyage afin d'obtenir une poudre pure Bi2223.

Suite à notre étude développée précédemment, la poudre calcinée a été tamisée à  $63\mu$ m. Les poudres sont compactées dans un moule et mises sous forme de pastilles ( $\phi$ =25mm, 4g) ; les échantillons sont texturés à 838°C, 845°C ou 850°C pendant 20 h, 50 h ou 100 h. Pour les mesures physiques, des barrettes issues de neuf disques texturés ont été recuites sous une atmosphère de 7.5% d'O<sub>2</sub> et 92.5% de N<sub>2</sub> à 825°C/100h suivi d'une descente lente à 1°C/h jusqu'à 800°C et trempées à l'air.

#### A. II. 1. Propriétés de transport et formation de la phase Bi2223

Les densités de courant critique de transport pour différentes températures de forgeage et différents temps de palier sont représentées sur la figure 7. Les valeurs de  $J_c$  augmentent avec le temps de palier pour atteindre ~12500 A/cm<sup>2</sup>, valeur supérieure à celle obtenue par le processus classique de frittage-forgeage. Si l'on observe l'évolution de la densité de courant critique pour chaque température, on peut constater que  $J_c$  sature après 50h pour les disques texturés à 838°C mais continue à augmenter pour les températures égales à 845°C et 850°C.



Figure 7 : Densités de courant critique de transport  $(J_c)$  pour différentes températures de forgeage et différents temps de palier.

Les diffractogrammes X des disques texturés pendant 20, 50 et 100h à 838°C et 845°C sont tracés sur le graphe de la figure 8. Les diagrammes  $\theta$ -2 $\theta$  des échantillons texturés à 850°C sont semblables à ceux texturés à 845°C et ne sont pas présentés.



*Figure 8 : Diffractogrammes X des disques texturés à (a) 838°C et (b) 845°C pendant 20, 50 et 100h. Les raies principales (00 ℓ) des phases Bi2212 (◊) et Bi2223 (#) sont indiquées.* 

Si l'on considère que les textures des phases Bi2212 et Bi2223 sont quasiment identiques, on peut clairement établir que le pourcentage de Bi2223 augmente avec le temps de forgeage quelle que soit la température utilisée. Néanmoins, on observe que la quantité de phase Bi2223 dans l'échantillon texturé à 838°C (figure 8a) croît plus lentement que dans celui texturé à 845°C (figure 8b). L'analyse quantitative de la texture permet d'estimer les pourcentages de Bi2223 à 62% et 71% pour des échantillons texturés respectivement à 838°C et 845°C pendant 100h, tandis que ces rapports sont de l'ordre de 55% après une durée de 50h. Par conséquent, la stabilisation de la densité de courant critique pour l'échantillon élaboré à 838°C peut être expliquée par une saturation du taux de phase Bi2223. Un tel comportement est dû à l'équilibre des phases Bi2212 et Bi2223. On a effectivement prouvé dans le chapitre précédent qu'un frittage (838°C/100h) de pastilles composées de phase Bi2212 et de phases secondaires conduit à un pourcentage de phase Bi2223 largement inférieur à celui obtenu par l'intermédiaire de frittage à températures élevées (845°C et

850°C). En outre, la quantité, plus petite, de phase Bi2223 dans l'échantillon texturé à 838°C, peut également être expliquée par un manque de phase liquide lors de la synthèse. La phase liquide favorise en effet la formation de la phase Bi2223. À plus basse température (838°C), l'apport de cette phase liquide n'est pas suffisante pour accélérer la croissance de la phase Bi2223 ce qui mène à une saturation de la formation de celle-ci.

Par ailleurs, cette différence de taux de phase entre les échantillons texturés à 838°C et 845°C pendant 100h se retrouve à l'issue du recuit. Les taux de Bi2223 sont alors de 68% et 77% pour les échantillons texturés respectivement à 838°C et 845°C. Par conséquent, la limitation de la densité de courant critique peut bien être expliquée par une saturation du taux de phase Bi2223.

Pour les échantillons texturés à  $845^{\circ}$ C et  $850^{\circ}$ C, l'augmentation continue des valeurs de J<sub>c</sub> est liée à un accroissement du taux de phase Bi2223. Ceci est évident à l'issue du forgeage, mais qu'en est-il après le recuit ? Les diffractogrammes X des échantillons texturés à  $845^{\circ}$ C pendant 20, 50 et 100h puis recuits sont présentés en figure 9.



Figure 9 : Diffractogrammes X des disques texturés à 850°C pendant (a)20, (b)50, (c)100h et recuits. Les raies principales (00 l) des phases Bi2212 (I) et Bi2223 (#) sont indiquées.

En comparant ces diagrammes à ceux de la figure précédente, on peut tout d'abord noter que le recuit a permis d'augmenter la quantité de phase Bi2223 dans les trois échantillons. La différence d'intensité entre les pics (00<u>10</u>)-Bi2223 et (008)-Bi2212 est de plus en plus significative lorsque le temps de forgeage augmente. Cette augmentation du taux de phase Bi2223 observable après le forgeage se retrouve donc une fois les échantillons recuits. Ceci confirme l'importance d'accroître le taux de phase Bi2223 pour pouvoir atteindre de plus fortes densités de courant critique.

Les résultats présentés dans ce paragraphe expliquent clairement l'évolution des propriétés en fonction du temps de frittage-forgeage. Les propriétés supraconductrices atteintes sont parmi les meilleures de la littérature. Cependant, on peut constater que ces disques composés au mieux de 77% de phase Bi2223 (après le recuit) possèdent des valeurs de J<sub>c</sub> supérieures à celles obtenues à partir de disques quasi-purs en phase Bi2223 (chap III). Il nous était donc impératif d'expliquer un tel comportement. Notre étude s'est tout de suite dirigée vers une analyse comparative de la texture.

Le tableau 1 résume nos investigations sur le sujet. On peut y retrouver les valeurs de  $J_c$ , de pourcentage de phase Bi2223 et de désorientation angulaire (FWHD) des échantillons texturés à 845°C étudiés dans ce chapitre et dans le précédent.

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques des disques texturés à 845°C à partir de poudre quasi-pure Bi2223 (a) et à partir de phase Bi2212+φ secondaires.

	Palier de	%Bi2223			
	frittage-forgeage	Avant	Après	FWHD (°)	$J_{c}$ (A/cm <sup>2</sup> )
	(h)	recuit	recuit		
(a) Chapitre III					
Poudre initiale : Bi2223 (94%)	20	~100	~100	30.8	9900
(b) Chapitre IV	20	43	48	22.1	7112
	50	54	66.5	21.7	10142
Poudre initiale : Bi2212+ $arphi$ sec.	100	71	77	18.4	12725

La conclusion est frappante au niveau des valeurs de FWHD. Les disques texturés à partir d'une poudre composée de phase Bi2212 et de phases secondaires présentent des valeurs de désorientation angulaire beaucoup plus faibles que ceux texturés à partir d'une poudre de Bi2223. Ces fortes textures sont donc à l'origine des meilleures propriétés malgré des taux de phase Bi2223 plus faibles. Ce meilleur alignement des plaquettes est facilement

interprétable. A haute température, les phases secondaires fondent à nouveau et les plaquettes vont s'orienter et s'aligner facilement dans ce « bain visqueux ».

Notre hypothèse est confirmée par des observations microstructurales au MEB. La figure 10 montre les micrographies de pastilles frittées à 845°C pendant 20h. Celles-ci sont composées avant le frittage soit de poudre quasi-pure en phase Bi2223 (figure 10a), soit de poudre calcinée composée de phase Bi2212 et phases secondaires (figure 10b). Le traitement thermique, comparable à un cycle de frittage-forgeage sans pression uniaxiale, a été effectué afin d'estimer plus clairement la taille des grains. Cette observation est en effet difficile sur des échantillons texturés. Les grains sous forme de plaquettes de la figure 10a sont plus grands que ceux de la figure 10b et sont également orientés par rapport à la surface de la pastille. Ces deux points impliquent d'une part que les cycles de frittage utilisés pour synthétiser la poudre Bi2223 (Chap. III-A) mènent à la formation de grains de grande dimension ( $\emptyset > 10 \ \mu$ m). La première étape de frittage de 100h en est la principale cause. D'autre part, la contrainte uniaxiale à froid utilisée pour compacter les pastilles avant le frittage, provoque l'orientation des grains à la surface de la pastille. La pastille composée initialement de phase Bi2212 et de phases secondaires présente quant à elle des grains de plus petites tailles mais non orientés par rapport à la surface ce qui prouve que l'étape de calcination ne permet pas d'atteindre une taille de grains comparable à celle obtenue après un frittage de 100h.

L'observation de ces deux microstructures permet d'expliquer les différences d'alignement présentées dans le tableau précédent. En effet, la grande taille des plaquettes caractéristiques de la poudre Bi2223 gêne l'orientation de celles-ci pendant l'étape de texturation, et plus particulièrement, en l'absence de phases secondaires qui permettent un meilleur empilement des plaquettes grâce à l'apparition d'une phase liquide à haute température.



Figure 10 : Micrographies MEB de pastilles frittées à 845°C pendant 20h. (a) Poudre Bi2223, (b) Poudre Bi2212+phases secondaires

L'absence de cette phase liquide dans les échantillons composés de phase pure Bi2223 est alors un facteur limitant la texturation et ceci engendre de fortes valeurs de FWHD. L'amélioration des densités de courant critique est donc liée au taux de phase Bi2223 mais aussi à la qualité de la texture (orientation des cristallites).

La stratégie de texturer des pastilles composées de Bi2212 et de phases secondaires semble prometteuse pour l'optimisation des  $J_c$ . La transformation de phase Bi2212 $\rightarrow$ Bi2223 a bien lieu pendant l'étape de frittage-forgeage et des pourcentages de Bi2223 de l'ordre de 70% sont atteints. Le mécanisme de croissance de la phase Bi2223 sur la phase « mère » Bi2212 intervenant dans nos échantillons n'est pas établi. Pour tenter de statuer sur ce point, une étude comparative de nos résultats avec ceux présents dans la littérature a été entreprise.

#### A. II. 2. Textures des phases Bi2212 et Bi2223

La figure 11 représente les distributions d'orientation des phases Bi2212 et Bi2223 ainsi que le pourcentage relatif de phase Bi2223 pour des échantillons texturés à 845°C pendant 20, 50 et 100h. Les valeurs de FWHD de la phase Bi2212 augmentent avec le temps de forgeage, alors que celles de la phase Bi2223 diminuent. Dans le même temps, le taux de phase Bi2223 augmente. On observe une corrélation inverse entre la diminution des valeurs de FWHD de Bi2223 et la formation de cette phase, ce qui est synonyme d'une forte croissance anisotrope aboutissant à une orientation favorable des cristallites. Simultanément, on peut noter une légère augmentation des valeurs de FWHD de la phase Bi2212. Ceci semble indiquer que la croissance et la formation de Bi2223 soient associées à une perturbation dans l'orientation de la phase Bi2212, due probablement à sa consommation progressive.



L'évolution des textures des phases Bi2212 et Bi2223, présentée ici, possède des similitudes et certaines différences par rapport à celles décrites par Gottschalck Andersen *et al.* [15] (figure 12) et Frello *et al.* [16] (figure 13).

Ces auteurs ont effectivement prouvé que, indépendamment de l'atmosphère, l'évolution de la texture de Bi2223 suit de près celle de Bi2212. Ils observent que le  $\Delta \alpha$  de la phase Bi2223 est inférieur à celui de Bi2212 dans les premières heures du recuit (t<16h), tandis qu'à la fin du traitement thermique, les valeurs  $\Delta \alpha$  des deux phases deviennent identiques.

Leur méthode d'analyse pour déterminer l'angle moyen de désorientation angulaire  $\Delta \alpha$  [17], est cohérente avec la définition de FWHD utilisée dans notre étude. Cependant, pour une position fixe de  $\omega$  de leur échantillon, les auteurs ne peuvent pas s'assurer qu'ils mesurent simultanément le maximum de la distribution des deux phases supraconductrices, bien que ceci soit en partie compensé par l'utilisation d'un faisceau d'énergie élevée. En conséquence, comparer le  $\Delta \alpha$  des deux phases peut mener à des erreurs d'interprétation. Les auteurs auraient eu besoin d'acquérir plusieurs diagrammes bidimensionnels mesurés à différents angles  $\omega$  pour corriger ceci.

Figure 12 : Evolution de la texture pendant le recuit. Les valeurs de  $\Delta \alpha$  des réflections (115)-Bi2212 (•) et (117)-Bi2223 (o). D'après Gottschalck et al. [15].

Figure 13 : Evolution de la texture pendant le recuit. Les valeurs de FWHM ( $\Delta \alpha$ ) des réflections (115)-Bi2212 (•) et (115)-Bi2223 (□). D'après Frello et al. [16].



102

D'autres résultats semblables en terme d'évolution de texture des phases Bi2212 et Bi2223 ont été publiés dans le cadre d'une étude par diffraction de neutrons *in situ* (sous 8% d'O<sub>2</sub>) réalisée sur des rubans de Bi2223 [18] (figure 14). Les résultats sont toutefois à prendre avec précaution car le degré de texture est estimé avec des paramètres non quantitatifs.



Figure 14 : Evolution de la texture pendant le recuit. Le degré de texture correspond au rapport  $I(00\ell)/(I(00\ell)+I(115))$  avec  $I(00\ell)_{2223}=I(0010)$  et  $I(00\ell)_{2212}=I(008)$ . D'après Frello et al. [16].

Pour expliquer ce comportement, les auteurs ont observé au MEB les sections transverses des rubans. Ils ont trouvé, comme d'autres scientifiques [19, 20], que les grains Bi2223 apparaissent au début du recuit près de l'interface avec l'argent où ils forment des zones de grains mieux alignés qu'au cœur du ruban. La raison pour laquelle la croissance initiale de Bi2223 prend place au niveau l'interface est apparemment due au fait que la présence d'argent diminue les températures de décomposition et augmente ainsi la quantité de phase liquide favorisant la formation de cristallites de Bi2223 [21, 22]. En augmentant le temps de recuit, les cristallites de Bi2223 situés dans le cœur du ruban se forment et les textures des phases Bi2212 et Bi2223 tendent vers une même valeur.

Dans le procédé CFF, aucune différence de texture n'est observée après 20h de texturation. Ceci rentre donc bien en accord avec les 3 graphes présentés ci-dessus. Malheureusement l'absence de valeurs pour des temps de forgeage plus courts ne nous permet pas de statuer sur l'évolution des textures des phases Bi2212 et Bi2223 dans les premières heures du forgeage. Existe-t-il aussi une influence de l'interface céramique/argent dans nos disques texturés ? Afin d'éviter cette contribution, les feuilles d'argent ont été enlevées de nos échantillons avant l'analyse de diffraction, ce qui diffère des études de Gottschack *et al.* et Frello *et al.*. Dans ce cas-ci, on peut supposer que la forte texture de la phase Bi2223 sur la face du disque, si elle existe, a été enlevée, ce qui est crucial pour comprendre les mécanismes

de formation de la phase Bi2223 à partir de la phase Bi2212. Malgré cette absence bénéfique de l'interface, on observe systématiquement des plus petites valeurs de FWHD dans nos composés en comparaison aux rubans de Bi2223 [14, 15, 18].

En observant les 3 graphes précédents, on peut aussi constater que le degré de texture n'évolue quasiment plus après environ 10-15h de recuit. Cette différence dans l'évolution des textures est étroitement liée au traitement thermo-mécanique employé. Ce point est très important dans l'interprétation des résultats. Il doit être noté que le mode de glissement des plaquettes pendant le frittage-forgeage est fondamentalement différent de celui opérant dans un recuit ou dans une déformation à froid (laminage, pression uniaxiale...). La présence d'une phase liquide à haute température permet un glissement et un empilement des plaquettes plus souples. De cette façon, l'évolution des textures des phases Bi2223 et Bi2212 peut être radicalement différente de celles décrites précédemment. Dans le cas d'un recuit simple, la croissance anisotrope de la phase Bi2223 permet seulement dans les premières heures du traitement thermique d'améliorer la texture. En revanche, après un certain temps (10-15h), la croissance anisotrope est limitée et entraîne une saturation dans l'évolution de la texture. Dans notre cas, la combinaison de la chaleur et de la pression uniaxiale pendant le frittage-forgeage induit une déformation et une transformation de phase continue. Même après cent heures de forgeage, l'alignement des grains et le pourcentage de Bi2223 ne saturent pas. La pression uniaxiale permet la compaction par réorientation des différentes cristallites, ce qui favorise la croissance et en conséquence la texturation.

On peut également supposer que le clivage de certaines cristallites peut aussi favoriser la densification et la texturation. En effet, Yau *et al.* [23] ont relaté que l'énergie de clivage est plus faible pour la phase Bi2223 que pour la phase Bi2212. Dans les dernières heures de forgeage, quand la présence de phase liquide est moindre, le clivage peut apparaître et jouer un rôle dans l'orientation des plans (ab). Ce phénomène d'orientation par clivage des cristallites de phase Bi2223 est aussi cohérent avec nos résultats qui mettent en évidence une orientation plus prononcée des cristallites de Bi2223 par rapport à celle de Bi2212. Le mécanisme d'orientation le plus prépondérant pour expliquer les phénomènes d'orientation reste encore la rotation de particules solides dans un milieu plus ou moins liquide.

Par ailleurs, la question concernant l'évolution contraire des texture des phases Bi2212 et Bi2223 en fonction du temps de forgeage reste ouverte. Afin d'expliquer un tel comportement, il est nécessaire de comprendre le mécanisme de formation de la phase Bi2223 et plus particulièrement le développement de la texture de la phase Bi2223 à partir de la phase Bi2212. De nombreuses études expliquant la transformation Bi2212→Bi2223 sont publiés dans la littérature. Celles-ci relatent deux principaux mécanismes :

- « solid-state transformation » appelé aussi « intercalation process » [24-25-26]
- « dissolution/recrystallisation » appelé aussi « nucleation-growth mechanism » [27-

28-29]

Le premier mécanisme se traduit, comme son nom l'indique, par l'intercalation des éléments Cu et Ca dans la phase « mère » Bi2212 pour former la phase Bi2223. Dans ce cas, un front d'intercalation dans la phase Bi2212 implique une distribution de la texture identique pour les deux phases Bi2212 et Bi2223.

Le second mécanisme consiste en la dissolution de la phase mère accompagnée de la nucléation et de la croissance de la seconde phase. Contrairement au mécanisme d'intercalation, la phase Bi2212 joue le rôle de substrat et la phase Bi2223 croît sur la phase « mère ». Le traitement thermique engendre la croissance de la phase Bi2223 qui consomme la phase Bi2212.

Un tel mécanisme semble plus approprié pour expliquer nos résultats. Dans les premières heures du forgeage, les plaquettes de Bi2212 s'alignent facilement grâce à la présence importante de phase liquide. Ensuite, les premières cristallites de phase Bi2223 héritent de la texture de la phase Bi2212 et les deux phases présentent alors des valeurs de FWHD identiques. En augmentant le temps de forgeage, les grains de Bi2223 croissent et améliorent l'alignement des grains à cause de leur forte croissance anisotrope. En même temps, la phase Bi2212 est consommée et la cohésion de sa texture se dégrade. Ce comportement se traduit par une augmentation des valeurs de FWHD de Bi2212 et par une importante diminution des valeurs de FWHD de la phase Bi2223. La croissance de la phase Bi2223 est donc probablement induite par un mécanisme de nucléation-croissance et non pas d'intercalation.

Bien que les évolutions de texture observées par Gottschalck Andersen *et al.*, Frello *et al.* et Fahr *et al.* diffèrent quelque peu par rapport à nos résultats, leurs conclusions en terme de mécanismes de transformation sont similaires. Leurs études sur la cinétique de formation de la phase Bi2223 basées sur les équations de Johnson-Mehl-Avrami et de Van't Hoff ont en

effet abouti au fait que la croissance de la phase Bi2223 suit un mécanisme de nucléationcroissance.

#### A. II. 3. Mesures de susceptibilité magnétique

Pour terminer les caractérisations des disques étudiés dans cette première partie de chapitre, des mesures magnétiques ont été réalisées. La figure 15 montre les courbes de susceptibilité magnétique M(T) caractéristiques d'échantillons texturés à  $845^{\circ}$ C pour différents temps de palier. Ces échantillons ont été recuits après forgeage. La T<sub>c</sub><sup>onset</sup> des trois échantillons n'est pas affectée. Un temps de forgeage plus long engendre une transition plus étroite et plus particulièrement après 50h de forgeage. Cette différence de comportement est non seulement due à un taux de phase Bi2212 inférieur dans l'échantillon texturé pendant 100h mais aussi à une amélioration de la texture de la phase Bi2223.



*Figure 15 : Courbes de susceptibilité magnétique normalisées M(T) caractéristiques d'échantillons texturés à 845°C pour différents temps de palier puis recuits.* 

En résumé, la phase Bi2223 est facilement formée par le procédé CFF. La compaction du matériau dans la direction de forgeage n'est pas limitée par des contraintes transversales, ce qui permet d'obtenir un grand nombre de contacts entre les plaquettes Bi2212 et les phases secondaires. Le glissement et l'orientation des plaquettes induits par la pression uniaxiale pendant le traitement thermique améliorent la densité et connectent les cristallites. La phase Bi2223 continue de se former tandis que l'étalement des grains favorise l'incorporation de la phase liquide dans les cavités résiduelles.

Le procédé CFF s'avère donc être une méthode efficace pour texturer le matériau Bi2223. Cependant, les caractéristiques des meilleurs échantillons ne sont toujours pas optimisées. Le taux de phase Bi2223 n'atteint que 77% et doit être augmenté afin d'améliorer les densités de courant critique. En outre, l'amélioration de la texture grâce à cette méthode CFF montre que l'augmentation des propriétés de transport est encore possible en réalisant des textures plus fortes. Pour tenter de satisfaire ces deux impératifs, une étude supplémentaire basée sur l'influence de la poudre précurseur sur la formation de la phase Bi2223 et sur la texturation a été réalisée. Elle fait l'objet du paragraphe suivant.
#### B. Modification de la poudre précurseur

L'optimisation des propriétés de transport passe par un contrôle de nombreux paramètres (frittage-forgeage, recuit...) mais aussi par le choix d'une poudre précurseur adéquate. Comme nous avons pu le constater, une poudre initiale composée de la phase Bi2212 et de phases secondaires peut mener à l'issue du frittage-forgeage à des disques bien texturés et possédant des propriétés intéressantes. Mais, le taux de phase Bi2223 et la qualité de la texture doivent encore être optimisés. Pour ce faire, des essais de broyage avant et après calcination ont été entrepris.

#### B. I. Influence du broyage pré-calcination sur les propriétés

Afin d'obtenir une poudre plus homogène, plus fine et donc plus réactive, un broyage de la poudre « sol-gel » après brûlage (avant la calcination) a été réalisé dans un broyeur planétaire pendant 30mn. Les répartitions granulométriques des poudres broyées mécaniquement (A) et manuellement (B) sont présentées en figure 16. L'effet du broyage mécanique sur la taille des grains est significatif.



Figure 16 : Répartition granulométrique des poudres avant calcination. (a) broyage mécanique, (b) broyage manuel

Des diffractogrammes X ont été effectués sur la poudre A afin d'être comparés à ceux de la poudre B déjà exploités dans le chapitre III. Les analyses enregistrées avant et après la calcination sont présentées respectivement en figure 17a et 17b pour les deux poudres. Le cycle de calcination est évidemment le même que celui utilisé précédemment (820°C/20h).

L'indexation des diagrammes est absente car celle-ci est déjà détaillée dans le chapitre III. L'intérêt ici est seulement d'un point de vue comparatif.

Deux points importants sont à retenir. Premièrement, en comparant le diffractogramme des deux poudres non calcinées (figure 17a), on peut observer que le broyage n'induit pas de modifications fondamentales sur la poudre sol-gel brûlée. La composition des phases cristallines n'a pas *a priori* été modifiée par le traitement mécanique, ni la taille des cristallites.

Deuxièmement, aucune différence significative n'est à enregistrer au niveau des diffractogrammes des poudres calcinées (figure 17b). En comparant les deux diffractogrammes, on peut constater que la fine granulométrie de la poudre broyée n'a pas engendré la formation d'autres phases cristallines pendant la calcination.



*Figure 17 : Diffractogrammes X des poudres broyées manuellement et mécaniquement (a) avant calcination et (b) après calcination.* 

A l'issue de la calcination, la poudre A subit le même traitement que la poudre B. La poudre est tamisée à  $63\mu$ m, compactée dans un moule et mise sous forme de pastilles ( $\phi$ =25mm, 4g); les températures testées sont les mêmes que celles étudiées dans la première partie de ce chapitre, c'est-à-dire 838°C, 845°C et 850°C. Le temps de palier a été fixé à 20h.

#### B. I. 1. Formation de la phase Bi2223

Afin de mieux juger l'influence du broyage sur la formation de la phase Bi2223 pendant le frittage-forgeage, les diffractogrammes des disques texturés à partir de la poudre B, exploités dans la partie précédente en figure 8, sont comparés en figure 18 à ceux des disques texturés à partir de la poudre A.



Figure 18 : Diffractogrammes X des disques texturés à partir de poudre A(a) ou B(b) à
838°C, 845°C et 850°C pendant 20h. Les raies principales (00 ℓ) des phases Bi2212 (◊) et
Bi2223 (\*) sont indiquées. Le pic (317), lié à la phase '14 :24', est indexé par le symbole #.

Comme il l'avait été souligné dans le paragraphe A, les disques texturés selon la voie B ne présente pas de différence significative en terme de pourcentages de phase relatifs (ceci n'est qu'une observation qualitative). Le rapport d'intensité des pics (008)-Bi2212 et (00<u>10</u>)-Bi2223 demeure le même quelque soit la température de frittage-forgeage utilisée.

En revanche, ce comportement est totalement différent dans le cadre des disques par la voie A. En effet, la formation de la phase Bi2223 est sensible à la variation de température. On note une très nette inversion des intensités des pics (008)-Bi2212 et (00<u>10</u>)-Bi2223 entre l'échantillon texturé à 838°C et 845°C. Cette large augmentation du taux de phase Bi2223 est aussi liée à la présence d'un pic très intense de la phase '14 :24' dans l'échantillon texturé à 850°C. Ce comportement, assez surprenant, a toutefois été confirmé par d'autres synthèses. Ces résultats soulignent que la formation de la phase Bi2223 est étroitement liée au broyage de la poudre sol-gel avant la calcination. Il reste à déterminer de quelle manière ce traitement mécanique peut affecter la réactivité, l'homogénéïté, la composition de la phase Bi2223 pendant la texturation.

La première cause possible est la granulométrie de la poudre calcinée. Les deux lots de poudres A et B ont été broyés manuellement à l'issue de la calcination puis tamisés à 63  $\mu$ m. Leurs répartitions granulométriques sont présentées en figure 19. Celles-ci ne révèlent pas de différence, en dehors du fait que la poudre A possède une quantité plus importante de particules dans la gamme 10-60  $\mu$ m et en dessous de 1  $\mu$ m. Cette remarque mérite quelques précautions car la morphologie des grains sous forme de plaquettes n'est pas bien adaptée à ce type d'analyse. D'autres caractérisations ont été renouvelées et ont toutes mené à une tendance similaire voire plus accentuée.



Figure 19 : Répartitions granulométriques des poudres A (a) et B (b) à l'issue de la calcination (Après broyage manuel et tamisage).

Cette différence de granulométrie est probablement due au broyage planétaire appliqué avant l'étape de calcination. La poudre plus fine avec une réactivité plus élevée a engendré la production de la phase liquide pendant la calcination. Ceci correspond à la fusion de la phase  $Ca_2PbO_4$  (T<sub>f</sub> = 822°C) qui entraîne une fusion partielle des phases secondaires. On observe que la poudre au fond du creuset forme un « cake » avec une forte cohésion des plaquettes Bi2212 dues à la solidification de la phase liquide, tandis que, sur la surface, la poudre se compose typiquement de plaquettes Bi2212 et de phases secondaires bien dissociées. La figure 20a montre une image MEB de cette poudre bien dissociée caractéristique des poudres A (seulement sur le dessus du lit de poudre) et B. La figure 20b met en avant l'existence de l'agglomérat dense de plaquettes Bi2212 et de la phase liquide solidifiée observable seulement dans la poudre A (dans le fond du creuset). Le broyage manuel effectué après la calcination suivi d'un tamisage à 63 µm permet de casser le « cake » composé de Bi2212 et de phase liquide solidifiée. Des agglomérats denses demeurent dans la poudre et sont détectés par l'analyse granulométrique.



Figure 20 : Micrographies MEB des poudres calcinées : (a) poudre A (dessus du lit de poudre) et poudre B, (b) poudre A (« cake »).

En conséquence, la plus grande quantité de Bi2223 obtenue sur les échantillons texturés à partir de la poudre A ne s'explique pas par une plus faible granulométrie mais par la présence d'une grande quantité de phase liquide produite pendant la calcination. Durant l'étape de texturation, le liquide solidifié fond à nouveau ce qui favorise la diffusion des éléments et améliore la formation de la phase Bi2223. La cinétique de formation est extrêmement sensible à la température, ayant pour résultat des taux de phase Bi2223 différents selon les températures de frittage-forgeage utilisées (figure 18a). En conclusion, le broyage planétaire avant la calcination semble nécessaire pour homogénéiser la poudre, augmenter sa réactivité et produire une grande quantité de phase liquide qui favorise la formation de la phase Bi2223 pendant l'étape de texturation.

#### B. I. 2. Densités de courant critique en transport

Les valeurs de J<sub>c</sub> des disques texturés aux différentes températures de frittage-forgeage à partir des poudres A et B sont indiquées dans le tableau 2. Les mesures de transport ont été effectuées après recuit sur des barrettes découpées sur les disques.

Tableau 2 : Densités de courant critique des disques texturés aux différentes températures defrittage-forgeage à partir des poudres A et B

		Température de frittage-forgeage			
		838°C	845°C	850°C	
J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Poudre A	13450	14200	8700	
	Poudre B	7000	7100	6300	

Des densités de courant critique remarquables pour un temps de synthèse avant recuit relativement court (20 h de calcination + 20 h de frittage-forgeage) sont mesurées sur les disques texturés à 838°C et 845°C selon la voie A. A 850°C, la densité de courant critique diminue fortement, probablement en raison de la présence importante de la phase '14 :24' après le frittage-forgeage (figure 18a) qui est toujours en quantité significative après le recuit. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant. Pour les disques texturés selon la voie B, les valeurs de Jc sont inférieures à celles obtenues par la voie A et sont peu sensibles à la température de frittage-forgeage. Ce comportement est en accord avec les diffractogrammes X des disques texturés à 838°C, 845°C et 850°C (figure 18b) qui ne montrent aucune différence significative au niveau de l'intensité relative des pics des phases Bi2212 et Bi2223.

L'amélioration de  $J_c$  d'un coefficient 2 entre la voie A et B est remarquable. En comparant les diffractogrammes de la figure 15, on peut évidemment attribuer cette différence à une augmentation du taux de phase Bi2223 pour les échantillons texturés à 845°C. En revanche, les échantillons texturés à 838°C ne présentent pas à première vue de différence en termes de taux de phase Bi2223. Il est donc difficile d'attribuer la différence de  $J_c$  uniquement à un taux de phase Bi2223 plus important.

Pour mieux comprendre quel(s) facteur(s) contribue(nt) à l'augmentation de  $J_c$ , une étude plus détaillée sur la texturation de disques composés de poudre A a été effectuée. Les

températures de frittage-forgeage testées précédemment ont été appliquées pour différents temps de palier.

B. I. 3. Texturation à partir de la poudre A : formation de la phase Bi2223, texture et propriétés physiques.

La figure 21 montre les diffractogrammes X des disques texturés à 838°C, 845 et 850°C pendant 20 h, 50 h et 100 h. Pour chaque température, en comparant les intensités des pics (008)-Bi2212 et (0010)-Bi2223, on peut qualitativement conclure que le taux de phase Bi2223 augmente avec le temps de frittage-forgeage. Dans le cas des disques texturés à 845°C, l'analyse quantitative donne des pourcentages relatifs de Bi2223 de 66% pour 20h de palier, 81% pour 50h et 85% pour 100h.



Figure 21 : Diffractogrammes X des disques texturés à 838°C, 845°C et 850°C pendant 20 h, 50 h et 100 h. Poudre broyée avant calcination.(\*) Bi2223, (0) Bi2212, (0) 14 : 24.

Une autre observation intéressante est l'évolution du taux de phase Bi2223 dans les disques texturés à 838°C. Bien que le pourcentage de Bi2223 soit relativement bas pour un cycle de texturation de 20h, celui-ci augmente rapidement dès 50h de texturation pour atteindre environ 85% après 100 h. Pour expliquer un tel comportement, une hypothèse basée sur la cinétique de formation est envisageable. Il est probable que, dans les premières heures de la texturation, à une température de réaction de 838°C, la diffusion des éléments n'est probablement pas complètement activée à cause d'une forte viscosité du liquide et d'une faible connectivité entre les grains. Après 50 h de forgeage, le matériau est plus dense et la formation de la phase Bi2223 est accélérée. Ce point reste à démontrer plus précisément.

Comme il l'a déjà été souligné précédemment, le diffractogramme X du disque texturé à 850°C pendant 20h présente un pic relatif à la phase '14 :24' de forte intensité. Ce résultat surprenant et reproductible confirme toutefois les conclusions de Giannini *et al.* [30] qui montrent que la phase '14 :24' se forme plus facilement lors de la montée en température pour atteindre un pourcentage volumique d'environ 20% vers 850°C. Leurs résultats montrent aussi que le maintien en température induit une diminution du pourcentage de cette phase. Dans notre cas, la diminution du pic de la phase '14.24' avec l'augmentation du temps de frittage-forgeage est également observée et prouve que la formation de Bi2223 est corrélée à la consommation de la phase '14 :24'.

La figure 22 montre l'évolution des densités de courant critique des disques texturés à 838°C, 845°C et 850°C pendant 20 h, 50 h et 100 h.

Les valeurs obtenues autour de 19000-20000 A/cm<sup>2</sup> représentent une très nette amélioration dans l'optimisation des propriétés de transport dans le cadre des échantillons massifs texturés par frittage-forgeage. A notre connaissance, la meilleure valeur de  $J_c$  obtenue jusqu'à ce jour est de l'ordre de 12000 A/cm<sup>2</sup> [31] et requiert une longue étape de frittage (150 h) pour former la phase Bi2223.

Dans notre cas, des valeurs de l'ordre de 13000 A/cm<sup>2</sup> peuvent être atteintes après seulement 40 h de synthèse pour les échantillons texturés à 838°C et 845°C (20 h de calcination et 20 h de frittage-forgeage). Déjà présenté précédemment, l'échantillon texturé à 850°C pendant 20 h présente une plus faible valeur probablement induite par un taux de phase '14 :24' important après la texturation. Le pic caractéristique de cette phase résiduelle se retrouve aussi à l'issue du recuit avec une intensité moindre mais quand même conséquente pour les propriétés (figure 23).



Figure 22 : Evolution des densités de courant critique des disques texturés à 838°C, 845°C et 850°C pendant 20, 50 et 100h.



*Figure 23 : Diffractogramme X d'un disque texturé à 850°C pendant 20h et recuit.* 

On peut aussi constater que  $J_c$  augmente avec le temps de palier quelle que soit la température. Si l'on compare les diffractogrammes X de la figure 21 à l'évolution de  $J_c$  avec le temps de forgeage, on peut apparemment attribuer l'accroissement de la densité de courant critique à une augmentation du taux de phase Bi2223. Celle-ci se retrouve aussi à l'issue du recuit comme le représente clairement la figure 24 et explique l'augmentation de  $J_c$  pour des temps de frittage-forgeage croissants. L'analyse quantitative sur ces échantillons recuits donne des pourcentages de phase Bi2223 de l'ordre de 63% pour 20h de frittage-forgeage, 79% pour 50h et enfin 86.5% pour 100h.

En revanche, si l'on compare ces pourcentages de phases (tableau 3) avec ceux obtenus sur un disque ayant subi exactement le même traitement thermique mais composé avant texturation d'une poudre non broyée (poudre B), on peut constater que les taux de phase Bi2223 ne diffèrent pas énormément. Il est donc difficile d'expliquer l'amélioration de  $J_c$  uniquement par une meilleure réactivité de la poudre et une meilleure formation de la phase Bi2223.



Figure 24 : Diffractogrammes X des disques texturés à 850°C pendant (a) 20h, (b) 50h, (c)100h et recuits.

		Temps de palier (h)			
		20h	50h	100h	
% Bi2223 -	Voie A (broyage planétaire)	63%	79%	86.5%	
	Voie B (broyage manuel)	50%	68%	78%	

Tableau 3 : Pourcentages de Bi2223 des échantillons texturés à 850°C pendant 20, 50 et100h puis recuits.

Une analyse quantitative de la texture a permis d'élucider nos interrogations. La figure 25 présente les distributions d'orientation des cristallites de la phase Bi2212 et Bi2223 déterminées sur des disques texturés à 845°C pendant 20, 50 et 100h, composés à l'origine des poudres A ou B.

L'évolution de la texture dans les disques texturés à partir de poudre B, déjà discutée dans la première partie du chapitre, est différente de celle des disques synthétisés à partir de poudre A. Dans ce dernier type d'échantillons, les valeurs de FWHD des phases Bi2212 et Bi2223 évoluent conjointement et non pas de façon inverse comme c'est le cas dans les disques texturés selon la voie B. Les valeurs atteintes après 50h de forgeage sont par ailleurs beaucoup plus faibles et atteignent 17° pour 100h. Ceci tend à prouver que les fortes  $J_{c,}$  obtenues dans les disques texturés selon la voie A, sont principalement dues à une amélioration de la texture. La présence de phase liquide solidifiée dans la poudre calcinée en est la principale cause. Cette phase retourne à l'état liquide pendant la texturation, facilite la formation de la phase Bi2223 (figure 18) et, dans le même temps, favorise l'alignement des plaquettes.



Figure 25 : Distributions d'orientation des cristallites de la phase Bi2212 et Bi2223 calculées sur des disques texturés à 845°C pendant 20, 50 et 100h, composés à l'origine de la poudre A ou B.

Il est important de noter que la gamme de température pour atteindre ces fortes densités de courant critique, située entre 838 et 850°C, est suffisamment étendue pour fabriquer des échantillons massifs avec une bonne reproductibilité. Notons aussi que des essais de texturation pour des temps de palier de 150h n'ont pas permis d'améliorer  $J_c$  et ont abouti à des valeurs de l'ordre de 20000 A/cm<sup>2</sup>.

#### B. I. 4. Mesures magnétiques

Dans le but d'approfondir la caractérisation des échantillons pouvant atteindre des  $J_c$  proches de 20000 A/cm<sup>2</sup>, des mesures magnétiques en régime continu ont été effectuées.

Dans un premier temps, les courbes de susceptibilité magnétique normalisée des disques initialement composés de poudre A et B ont été comparées afin de mieux juger de l'amélioration significative des propriétés. Les échantillons ont été prélevés sur les barrettes issues des disques texturés à 845°C pendant 100h et recuits. Les résultats exposés à travers la figure 26 sont sans ambiguïté.

Alors que les températures Onset des deux courbes sont proches (encart figure 26), la transition supraconductrice des échantillons issus de la poudre B est de 10 degrés plus large que celles des échantillons issus de la poudre A. Cette différence de comportement est lié aux caractéristiques finales de ces derniers échantillons : un taux de phase Bi2212 plus faible et un meilleur alignement des grains.



Figure 26 : Courbes de susceptibilité magnétique normalisée M(T) caractéristiques d'échantillons texturés à 845°C pendant 100 h et recuits. Avec  $B_{//}=10$  Oe.

Dans un deuxième temps, les courbes de susceptibilité magnétique M(T) (en AC) ont été mesurées sur des disques texturés à 850°C pendant 20, 50, 100 et 150h à partir de poudre A puis recuits (figure 27).

La température critique Onset de 113 K est identique pour les quatre échantillons. L'échantillon texturé pendant 20h présente la plus large transition tandis que les échantillons texturés pendant 100 h et 150h ont des transitions supraconductrices identiques et relativement étroites. En se référant aux résultats précédents, on peut expliquer l'élargissement de la transition par la présence en quantité plus importante de la phase Bi2212 mais aussi par une plus faible texture qui, dans ce cas, est lié à une moins bonne connectivité des plaquettes. Ce comportement conforte les résultats obtenus en transport et en texture. Par ailleurs, la saturation des valeurs de  $J_c$  pour des temps de frittage-forgeage supérieurs à 100h est confirmée.



Figure 27 : Courbes de susceptibilité magnétique M(T) caractéristiques d'échantillons texturés à 850°C et pour différents temps de palier

Les courbes d'hystérésis présentées en figure 28 ont permis d'estimer à partir du modèle de Bean les densités de courant critique  $J_{cM}$  (figure 29). Ces analyses nous permettent de confirmer les mesures de transport. Les densités de courant critique, qu'elles soient mesurées magnétiquement ou électriquement, augmentent avec le temps de frittage-forgeage.

En revanche, l'obtention de densités de courant critique « Bean » inférieures à celles de transport est un point qui reste encore à éclaircir. En effet, les mesures de transport aboutissent en général à des valeurs plus faibles car, dans ce cas, la mesure tient compte de l'ensemble du matériau et ne caractérise pas uniquement les grains supraconducteurs.



Figure 28 : Courbes d'hystérésis caractéristiques d'échantillons texturés à 850°C et pour différents temps de palier



Figure 29 : Densités de courant critique  $J_{cM}$  d'échantillons texturés à 850°C et pour différents temps de palier

#### B. II. Influence du broyage post-calcination sur les propriétés

L'étude présentée précédemment a montré que le contrôle précis de la granulométrie et de la composition de la poudre précurseur est la clef pour obtenir une meilleure formation de la phase Bi2223 et de fortes textures. Dans ce but, l'effet du broyage de la poudre calcinée sur les propriétés finales du matériau a été étudié.

La poudre sol-gel brûlée subit comme précédemment un broyage planétaire de 30mn. Celle-ci est ensuite calcinée à 820°C pendant 24h. A l'issue de ce traitement thermique, les poudres sont réparties en quatre lots. Un premier lot est broyé à la main et tamisé à  $63\mu m$ (comme précédemment) tandis que trois autres lots de poudre subissent respectivement un broyage planétaire de 5, 15 et 30mn. Les répartitions granulométriques des poudres sont présentées en figure 30.



Figure 30 : Répartitions granulométriques des poudres calcinées broyées à la main (a), et mécaniquement 5mn (b), 15mn (c) et 30mn (d).

Le broyage planétaire engendre une distribution en taille bimodale relativement prononcée avec des pics situés à  $0.5 \ \mu m$  et  $2.5 \ \mu m$ . Ce broyage permet notamment de casser les agglomérats résiduels de la poudre calcinée. En revanche, après 15 mn de broyage planétaire, la distribution de tailles n'évolue plus sensiblement.

Des expériences de texturation ont été réalisées à partir des quatre lots de poudre. Le traitement de frittage-forgeage choisi est 845°C/50h.

Les diffractogrammes des disques texturés sont présentés en figure 31.



Figure 31 : Diffractogrammes X des disques texturés à 845°C pendant 50h à partir des poudres calcinées broyées à la main (a), et mécaniquement 5mn (b), 15mn (c) et 30mn (d).

Il apparaît très clairement à travers ces analyses que la réactivité des poudres broyées mécaniquement est identique à celle d'une poudre broyée manuellement. Une observation surprenante concerne la raie (00<u>12</u>)-Bi2212 situé à 35,1° de l'échantillon texturé à partir de la poudre broyée pendant 30 mn. Ce pic présente une intensité beaucoup plus grande que celles des diffractogrammes des figures 31b et 31c alors que l'intensité du pic (008)-Bi2212 est approximativement la même quelque soit le temps de broyage. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce phénomène. Il est possible que les plans (11<u>11</u>)-Bi2223 soient en condition de diffraction du fait d'une forte désorientation angulaire. Cependant, le pic relatif à ces plans réticulaires est d'une faible intensité. D'ailleurs, les pics (119), (117), (115) de la phase Bi2223 ne sont pas observés malgré des intensités relatives beaucoup plus fortes. Une autre possibilité serait la présence d'une phase secondaire parasite due à la forte réactivité de la poudre. Bien qu'aucun pic de diffraction apparenté à une phase secondaire n'ait été trouvé, nous penchons plutôt pour cette possibilité. Une recherche plus approfondie d'autres phases secondaires est à fournir pour tenter d'éclaircir ce point.

On peut, par ailleurs, noter l'émergence des pics (00 $\ell$ ) de la phase Bi2201 sur le diffractogramme de la figure 31d. La formation de cette phase apparaît à une température de 5°C inférieure à celle estimée lors de notre étude sur la synthèse de la phase Bi2223 (Chap. III). L'apparition de la phase Bi2201 est due à la fine granulométrie de la poudre qui engendre une diminution de la température de fusion incongruente de la phase Bi2223 et provoque la décomposition de la Bi2223 en phase Bi2201. Cette conclusion s'appuie aussi sur les travaux de V. Rouessac [12]. Il a été montré que le broyage de la poudre provoque une diminution de la température de fusion de la Bi2223 ; la poudre fine ( $\phi_{moyen}=2-3\mu m$ ) fond partiellement à 850°C alors que la température de fusion d'une poudre de granulométrie grossière ( $\phi_{moyen}=11\mu m$ ) est de 5 à 10°C supérieure.

Des mesures de transport ont été réalisées sur les barrettes issues de ces disques. Celles-ci ont été préalablement recuites. Les résultats sont présentés en figure 32. Bien que les poudres soient plus réactives, les propriétés supraconductrices des disques sont dégradées. Les valeurs de J<sub>c</sub>, mesurées sur les échantillons composés initialement de poudres broyées, sont environ de 20% inférieures à celles mesurées sur un disque composé d'une poudre précurseur broyée manuellement. Ceci est probablement dû à une granulométrie trop fine qui engendre un nombre de joints de grains trop important et crée autant de barrières à la circulation du courant. Ce point déjà abordé dans le chapitre I nourrit encore un peu plus le débat sur la taille de grains optimale pour augmenter les densités de courant critique.



Figure 32 : Densités de courant critique en fonction du temps de broyage. Echantillons texturés à 845°C pendant 50h.

Cet échec dans l'optimisation des propriétés nous a orienté vers une autre voie possible pour augmenter les valeurs de  $J_c$ : celle du dopage. Notre choix s'est plus particulièrement porté vers l'ajout de nano-particules de MgO.

## C. Addition de particules de MgO

Plusieurs études ont rapporté des résultats intéressants sur ce type de dopage. Non réactif dans les composés Bi2212 et Bi2223, il permet notamment d'améliorer les densités de courant critique. Il a été prouvé par plusieurs auteurs [32-35] que des particules sphériques de MgO de taille nanométrique peuvent jouer le rôle de centres de piégeage et augmenter la densité de courant critique des rubans. Huang *et al.* [36] ont étudié l'influence de l'addition de nano-tubes de MgO dans les rubans de Bi2223. Ils ont également conclu à un phénomène d'ancrage des vortex sur les particules incorporés dans le matériau. Yuan *et al.* [37, 38] ont, quant à eux, démontré que l'introduction de whiskers de MgO permet d'améliorer la tenue mécanique d'échantillons massifs texturés par pressage à chaud. Les densités de courant critique sont toutefois dégradées.

Dans le cadre des travaux sur la texturation par frittage-forgeage, aucun groupe à notre connaissance n'a étudié jusqu'à présent l'influence de l'ajout de particules de MgO sur les propriétés supraconductrices.

Pour ce faire, dans un premier temps, nous nous sommes attachés à étudier l'effet de l'addition de particules micrométriques de MgO sur la formation de la phase Bi2223 pendant le frittage. Cette étude a abouti à des expériences de texturation par frittage-forgeage sur des disques composés de nano-particules de MgO.

#### C. I. Frittage de la phase Bi2223

La poudre calcinée à 820°C pendant 20h a été mélangée avec différentes proportions de poudre MgO. Les pourcentages massiques de MgO ont été fixés à 0.3, 1, 3 et 5%.

Ces poudres ont ensuite été compactées sous forme de pastille et frittées pendant 100h à différentes températures (de 838°C à 860°C).

#### C. I. 1. Formation da la phase Bi2223

Le tableau 4 présente les proportions relatives des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 pour les différentes températures de frittage et les différents pourcentages de MgO. Il est évident que la quantité de Bi2223 diminue avec la quantité de MgO pour des températures inférieures ou égales à 845°C. Ce même résultat démontré par Lu *et al.* [39] indique que l'addition de MgO ralentit la formation de la phase Bi2223. Au-dessus de cette température, le taux de phase Bi2223 n'est pas sensiblement affecté par l'ajout de MgO. Ces différentes évolutions sont probablement liées à la diffusion des éléments pendant le frittage. Aux plus faibles températures (838°C et 845°C), la diffusion est lente et la présence de particules de MgO limite la formation de la phase Bi2223. Aux températures plus élevées (au dessus de 845°C), la diffusion des éléments est plus prononcée et la formation de la phase Bi2223 n'est aucunement influencée par la quantité de MgO.

Parallèlement, l'évolution du taux de phase Bi2223 peut être expliquée par la variation de la rhéologie de la phase liquide. L'augmentation de la température produit une plus grande quantité de phase liquide et réduit la viscosité liquide. Pour des températures suffisamment élevées, la faible viscosité de la phase liquide permet d'atteindre une cinétique de formation de la phase Bi2223 relativement élevée due à une diffusion plus facile des cations. La présence de MgO ne gêne pas dans ce cas la formation de la phase Bi2223.

T <sub>frittage</sub> (°C)	Phases	MgO (% massique)					
	-	0	0.3	1	3	5	
838°C	Bi2223	56.3%	53.3%	49.3%	50.0%	42.8%	
	Bi2212	43.7%	46.7%	50.7%	50.0%	57.2%	
	Bi2201	0%	0%	0%	0%	0%	
845°C	<i>Bi</i> 2223	88.4%	87.8%	84.0%	81.9%	77.1%	
	Bi2212	10.2%	10.7%	13.7%	16.9%	22.9%	
	<i>Bi</i> 2201	1.4%	1.5%	2.3%	1.2%	0%	
850°C	Bi2223	75.7%	75.0%	77.0%	78.9%	82.0%	
	Bi2212	2.7%	3.6%	2.7%	3.3%	3.8%	
	Bi2201	21.6%	21.4%	20.3%	17.8%	14.2%	
855°C	Bi2223	80.5%	79.1%	80.6%	77.2%	80.8%	
	Bi2212	0.6%	0.5%	0.9%	1.2%	1.2%	
	Bi2201	18.9%	20.4%	18.5%	21.6%	18.0%	
860°C	Bi2223	73.8%	76.1%	76.0%	75.4%	76.4%	
	Bi2212	1.9%	2.0%	2.0%	1.6%	1.5%	
	Bi2201	24.3%	21.9%	22.0%	23%	22.1%	

Tableau 4 : Proportions relatives des phases Bi2223, Bi2212 et Bi2201 pour les différentestempératures de frittage et les différents pourcentages de MgO.

L'addition de particules de MgO cause aussi probablement une augmentation de la viscosité du liquide. Pavard *et al.* [40] ont montré que l'addition de la poudre de MgO permet de conserver la forme initiale de pastilles fondues de Bi2212 grâce à une augmentation de la viscosité du liquide. Ce comportement se retrouve dans le système de YBaCuO [41] où les particules Y211 jouent le même rôle pendant l'étape de texturation (« Melt Textured Growth » ou MTG). Ainsi, la présence de particules de MgO dispersées dans le liquide augmente sa viscosité, gêne la mobilité du calcium et du cuivre, et limite ainsi la formation de la phase Bi2223. Cependant, les échantillons frittés entre 850°C et 860°C ne montrent pas une évolution significative du taux de phase Bi2223 avec le pourcentage de MgO. Cette observation peut être attribuée à la plus faible viscosité du liquide à température élevée et à la plus forte mobilité des éléments. L'ajout de MgO devient négligeable face au phénomène de diffusion.

D'autre part, dans la gamme de température 838°C-845°C, le pourcentage de phase Bi2223 augmente avec la température tandis que le pourcentage de phase Bi2212 diminue. La quantité de phase Bi2201 demeure presque inchangée dans cette gamme et prouve que l'équilibre de phase se déplace lentement avec la température. Entre 850°C et 860°C, le pourcentage de phase Bi2223 chute pour se stabiliser à environ 75-80%. Au-dessus de 850°C, l'équilibre des phases se déplace de manière significative pour favoriser la formation de la phase Bi2201. À 850°C, à mesure que le pourcentage de MgO augmente, le taux de Bi2223 augmente, tandis que le taux de Bi2201 diminue. Cette variation peut également être attribuée à la présence de phase liquide. Les particules de MgO augmentent la viscosité du liquide et limitent la réactivité du liquide avec la phase Bi2223. Par conséquent, la présence de Bi2201 à 850°C peut être limitée par l'addition de MgO. De plus, les compositions des pastilles frittées à 855°C et 860°C ne montrent pas une évolution significative des taux de Bi2223, Bi2212 et Bi2201 avec la quantité de MgO. Comme précédemment, le frittage à haute température engendre une faible viscosité du liquide et une forte diffusion quel que soit le pourcentage de MgO, et supprime ainsi l'effet du MgO sur la formation de la phase Bi2223.

#### C. I. 2. Microstructure

Des observations MEB ont été réalisées sur les pastilles frittées à 838°C et 850°C pour différents pourcentages de MgO (figure 33). L'augmentation du pourcentage de MgO induit une diminution de la taille des grains. La présence de particules entre les grains (figure 34) limite la migration et la diffusion des éléments pendant le frittage. Les grains sphériques de MgO jouent le rôle de barrières et gênent la croissance anisotrope de la phase Bi2223. On peut aussi apparemment observer qu'aucune réaction n'existe entre les phases supraconductrices et MgO. Ceci confirme les conclusions des travaux cités précédemment dans l'introduction de ce paragraphe.



Figure 33 : Micrographies MEB de pastilles frittées à (a) 838°C et (b) 850°C pour différents pourcentages de MgO



Figure 34 : Micrographies MEB d'échantillons frittés montrant les particules de MgO situées entre les plaquettes.

#### C. I. 3. Propriétés physiques

Des mesures de susceptibilité  $\chi(T)$  mesurées sur les échantillons frittés à 838°C avec différents pourcentages de MgO sont présentées en figure 35a et 35b. Les échantillons ont été refroidis respectivement sous un champ de 5 et 50 Oe.

Lorsque l'échantillon est refroidi sous un champ de 5 Oe, quel que soit le pourcentage de MgO, toutes les courbes présentent une double transition. La  $T_c^{onset}$  de 108-109K, caractéristique des grains de Bi2223, est identique pour les cinq échantillons. Ceci soutient le fait que le MgO ne réagit pas avec la phase Bi2223.

L'autre transition supraconductrice, à plus basse température ( $T_c^{onset} = 76-90$  K) peut être attribuée soit au couplage entre les grains, soit à la présence de Bi2212 puisque la quantité de cette phase augmente significativement en même temps que le pourcentage de MgO (tableau 4).

La première hypothèse est probablement la plus plausible. Lorsque l'échantillon est refroidi sous 50 Oe, la seconde transition disparaît complètement pour les échantillons faiblement dopés (0%, 0.3%) et se déplace vers de plus basses températures ( $T_c$ =15-20K) pour les échantillons plus fortement dopés. Le comportement de la 1<sup>ère</sup> transition supraconductrice, qui est la « vraie » transition de la phase Bi2223, est très différent. La transition s'élargit relativement mais la  $T_c^{onset}$  reste inchangée. Dans ce cas, si la seconde transition est due à la présence de la phase Bi2212, l'évolution devrait être la même ; or ce n'est pas le cas. En conséquence, on peut considérer que la seconde transition correspond au

couplage entre les grains ( $T_{cj}$ ) et il est alors possible de distinguer sur les courbes  $\chi(T)$  deux limites typiques des supraconducteurs granulaires :

Dans la gamme de température  $T_c$ - $T_{cj}$ , les grains supraconducteurs sont découplés et le système dans son ensemble est résistif. Si l'on considère la fonction d'onde caractérisant les paires de cooper ( $\psi = \sqrt{n} \cdot e^{(-i\phi)}$  avec n la densité de paires de d'électrons), alors cette même fonction est différente dans chaque grain supraconducteur.

En dessous de  $T_{cj}$ , les grains sont couplés ou en d'autres termes, il n'apparaît aucun déphasage à travers la jonction intergranulaire.

Tandis que la  $T_c^{onset}$  des grains supraconducteurs est inchangée par le niveau de dopage, la  $T_{cj}$  liée au couplage est relativement influencée. L'encart de la figure 35a montre l'évolution de  $T_{cj}$  en fonction du pourcentage de MgO. La valeur passe de 76K pour l'échantillon non dopé à 90K pour 3% à 5% de MgO. L'insensibilité de la  $T_c^{onset}$  et de la largeur de transition liées à la phase Bi2223 est en accord avec les analyses X et les observations au MEB et prouve que le MgO n'entre pas dans la structure de la phase Bi2223. Dans le cas contraire, une diminution de la  $T_c^{onset}$  et un élargissement de la transition sont généralement observés.



Figure 35 : Courbes de susceptibilité  $\chi(T)$  en fonction du pourcentage de MgO. Echantillons refroidis sous champ : (a) 5 Oe, (b) 50 Oe.

Des mesures de boucles d'hystérésis M(H) ont permis de déterminer les densités de courant critique intergranulaire  $J_{cj}$  (Chap. III). La figure 36 montre l'évolution de  $J_{cj}$  en fonction du champ magnétique appliqué pour différents pourcentages de MgO, de 0% à 25%.

La figure 37 montre l'évolution de  $J_{cj}$  en fonction du taux de MgO pour des champs magnétiques de 0 Oe et 50 Oe. La densité de courant critique augmente avec la quantité de MgO pour atteindre un maximum à 10-15%, et ensuite décroître. L'effet positif de l'ajout de MgO sur la densité de courant critique intergranulaire est probablement lié à une faible taille de grains. Si les particules de MgO gênent la croissance des plaquettes, les petits grains peuvent créer un plus grand nombre de contact par unité de volume et ainsi augmenter  $J_{cj}$ . Un dopage excessif peut cependant dégrader fortement la connectivité entre les plaquettes et limiter la circulation du courant.



Figure 36 : Evolution de J<sub>cj</sub> en fonction du champ magnétique pour différents pourcentages MgO.

Figure 37 : Evolution de  $J_{cj}$  en fonction du pourcentage de MgO pour des champs magnétiques de 0 Oe et 50 Oe.

Pour résumer la densité de courant critique  $J_{cj}$  et la température critique de couplage entre les grains  $T_{cj}$  augmentent lorsque le pourcentage de MgO augmente jusqu'à 10-15%. Ces deux caractéristiques ne peuvent être regardées indépendamment. Selon la théorie de Clem [42], la gamme de température dans laquelle les grains sont découplés ( $T_c-T_{cj}$ ) est inversement proportionnelle à la densité de courant critique intergranulaire  $J_{cj}(0)$ :

$$\mathrm{T_{c}}-\mathrm{T_{cj}}\propto\frac{\mathrm{T_{c}^{2}}}{\mathrm{J_{cj}}(\mathrm{0})}$$

La figure 38 montre l'évolution de  $T_{cj}$  en fonction de  $1/J_{cj}(0)$ . En accord avec la théorie, le meilleur fit est linéaire. Cette équation permet d'appuyer les hypothèses proposées

à partir des mesures de susceptibilité, et de confirmer l'existence d'un couplage plus ou moins fort entre les grains en fonction du pourcentage de MgO.



Figure 38 : Dépendance linéaire de  $T_{cj}$  en fonction de l'inverse de la densité de courant critique  $1/J_{cj}(0)$ 

L'ajout de particules de MgO permet donc de modifier le comportement magnétique des pastilles frittées de Bi2223 et d'augmenter la densité de courant critique  $J_{cj}$  grâce à un meilleur couplage entre les grains. Ce phénomène décrit dans un système « granulaire » est-il valable dans le cadre d'échantillons texturés et beaucoup moins poreux ? Pour répondre à cette question, nous avons entrepris la caractérisation d'échantillons texturés dopés avec des nanoparticules de MgO.

## C. II. Texturation de la phase Bi2223 et dopage avec des nanoparticules de MgO

Des particules nanométriques de MgO synthétisées par Z. He (Université de Zhongzhan, Chine) ont été additionnées à la poudre calcinée avant l'étape de texturation. Le mélange des poudres a été effectué au mortier et non pas dans un broyeur planétaire. Les pourcentages massiques de MgO ont été fixés à 0.3%,1%, 3% et 5%. La température de frittage-forgeage est de 845°C pour un temps de palier de 20h.

Les résultats des analyses de diffraction de rayons X réalisées sur les disques texturés sont présentés en figure 39.

Premièrement, en comparant les intensités relatives des pics  $(00\ell)$  des phases Bi2212 et Bi2223, on peut s'apercevoir que la formation de la phase Bi2223 est accélérée pour des pourcentages de 3% et 5%.

Deuxièmement, cette augmentation du taux de phase Bi2223 est accompagnée par l'émergence des raies liées à la phase '14 :24' alors que les diffractogrammes des disques dopés à 0.3% et 1% mettent en évidence l'apparition de raies caractéristiques de la phase Bi3221.

Comment interpréter ces résultats ?

La formation de la phase Bi2223 est étroitement liée à la présence de phase liquide. Il est important de choisir une température suffisamment élevée pour obtenir une décomposition partielle et ainsi favoriser la croissance de la phase Bi2223 sans toutefois entraîner l'apparition de phases parasites telles que Bi2201 et '14 :24'. Nous avons pu le constater dans les études précédentes.

Si l'on regarde maintenant l'assemblage des phases obtenues sur les différents disques texturés à 845°C, on peut conclure qu'un fort dopage (3 et 5%) a probablement engendré une diminution de la température de décomposition et provoqué l'apparition de la phase '14 :24' normalement détectée à partir de 850°C. Ce résultat est en accord avec les travaux de Lu *et al.* [39] et B. Zhao *et al.* [35] qui montrent qu'une augmentation du pourcentage de MgO entraîne une décroissance de la température onset du pic endothermique (figure 40). On peut y noter une décroissance de cette température d'environ 3 degrés pour 1% de MgO, et de 5 et 7 degrés pour 3% et 5%. Les disques composés de 3% et 5% de MgO texturés à 845°C doivent donc normalement présenter un assemblage de phases typique d'échantillons sans MgO texturés à 850°C. C'est tout à fait le cas ici où l'on observe l'émergence des pics liés à la phase '14 :24'.

En revanche, les deux groupes de recherche précédemment cités ont observé une décroissance du taux de phase Bi2223 lorsque le pourcentage de MgO augmente. Les auteurs ont supposé que les nanoparticules gênent la migration des éléments pendant la formation de la phase Bi2223. Cette conclusion semblable à celle que nous avons déduite de l'étude sur les échantillons frittés n'est donc pas valable pour les disques texturés par frittage-forgeage dopés avec 3% et 5% de nanoparticules de MgO. La décroissance de la température de décomposition semble dans ce cas être la raison première pour expliquer l'augmentation du taux de Bi2223.



*Figure 39 : Diffractogrammes X de disques texturés avec différents pourcentages de MgO. Les phases secondaires sont indexées avec les symboles suivants : (◊) Bi3221, (#)'14 :24'.* 

Par contre, la cinétique de formation de la phase Bi2223 est moins rapide dans les échantillons dopés avec 0.3% et 1%. On peut donc conclure que, pour de faibles dopages, la décroissance du taux de Bi2223 peut être liée à la présence de nanoparticules qui gênent la migration des éléments. La décroissance de la température de décomposition est ici négligeable.

Parallèlement, on peut noter l'apparition d'un pic  $(2\theta=25.15^{\circ})$  dont l'intensité augmente avec le taux de MgO (flèches). Cette raie ne correspond pas à la phase MgO et n'a pas été identifiée. Correspond-elle à une phase issue de la réaction du MgO avec les phases présentes dans le matériau ou s'agit-il d'une phase ayant réagi à cause de la diminution de la température de décomposition ? Ce point n'a pas été éclairci et reste à ce jour en suspend.



*Figure 40 : Analyses thermodifférentielles sous air des poudres précurseurs avec différents pourcentages de nanoparticules de MgO. D'après B. Zhao et al.*[34]

La figure 41 montre les mesures de transport effectuées, il apparaît très clair que les densités de courant critique (0 T, 77 K) sont relativement dégradées par l'addition de MgO quel que soit le pourcentage. Comme l'illustre les micrographies de la figure 42, les particules de MgO se situent entre les grains et jouent le rôle de barrières à la circulation du courant. Des mesures de désorientation angulaire ont été réalisées afin de savoir si l'addition de ces particules peut gêner l'alignement des grains et, de ce fait, diminuer les densités de courant critique. Les valeurs de FWHD mesurées sur chaque disque ne présentent pas de différence significative et oscillent toutes entre 21.4° et 22.6°. L'alignement des grains n'est

vraisemblablement pas affecté par l'ajout de MgO. En revanche, la connectivité aux joints de grains est, elle, probablement dégradée.

Le comportement sous champ magnétique (figure 42) est sensiblement le même sauf pour l'échantillon dopé à 5% qui présente, à partir de 0.5 T, une certaine augmentation de sa densité de courant critique par rapport aux autres échantillons. Ceci peut évidemment se traduire par un phénomène de piégeage qui reste toutefois à étudier.



Figure 41 : Densités de courant critique (0 T, 77 K) en fonction du pourcentage de MgO.



*Figure 42 : Micrographies MEB mettant en évidence la présence des nanoparticules de MgO entre les grains.* 



Figure 43 : Densités de courant critique en fonction du champ appliqué pour différents pourcentages de MgO.

### Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'optimisation des propriétés supraconductrices des disques de Bi2223 texturés par frittage-forgeage. L'assemblage et la granulométrie de la poudre précurseur se sont avérés être des paramètres fondamentaux pour améliorer la texture et les densités de courant critique.

Dans un premier temps, une nouvelle voie de synthèse, consistant à texturer des pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires, a été entreprise. Le contrôle de la taille de particules ( $\phi$ <63 $\mu$ m) et des paramètres de frittage-forgeage (845°C/100 h) ont permis d'atteindre des J<sub>c</sub> de l'ordre de 12 500 A/cm<sup>2</sup> (0 T, 77 K).

Dans un deuxième temps, le broyage planétaire de la poudre sol-gel brûlée s'est avéré précieux pour augmenter sa réactivité et dans le même temps le taux de phase Bi2223 à l'issue du frittage-forgeage. La grande quantité de phase liquide produite pendant la texturation a permis d'améliorer la qualité de la texture via un meilleur alignement des grains. Les valeurs de désorientation angulaire (FWHD) obtenues sont inférieures à celles mesurées sur les rubans et sont à l'origine des très fortes densités de courant critiques : 13 000 A/cm<sup>2</sup> pour seulement 20 h de forgeage et 20 000 A/cm<sup>2</sup> pour 100 h.

Pour tenter d'accroître encore les valeurs de  $J_c$ , des essais de broyage de la poudre calcinée ont été réalisés. Cependant, la fine granulométrie des poudres broyées a engendré une chute des propriétés de transport en raison d'un trop grand nombre de joints de grains.

Le dopage avec des nanoparticules de MgO n'a pas permis, comme on pouvait l'espérer, de franchir les 20 000 A/cm<sup>2</sup>. Ce type de dopage, apparemment bénéfique dans le cadre des rubans, n'est pas adapté pour les échantillons texturés par frittage-forgeage.

Les disques de densité élevée et hautement texturés obtenus dans ce chapitre sont de faible épaisseur : ~ 0.2 mm. Afin d'envisager des applications en courant fort, il est primordial d'aboutir à une céramique massive texturée de plus grande dimension pouvant transporter des forts courants nominaux. Dans ce but, Rouessac *et al.* [31] et Murayama *et al.* [43] ont montré que l'on pouvait « souder » deux disques forgés par un traitement thermomécanique supplémentaire sans dégradation de la texture de ces deux disques et sans interface détectable au MEB. Nous avons donc engagé une étude plus approfondie focalisée sur l'empilement de plusieurs disques. Elle couvre la première partie du chapitre suivant.

La deuxième partie portera sur une analyse complète de la texture par diffraction de neutrons qui permettra d'établir quantitativement une relation microstructures-texturepropriétés.

## Références bibliographiques

[1] K. Sato, N. Shibuta, H. Mukai, T. Hikata, M. Ueyama, T. Kato, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 6484

[2] Y. Yamada, B. Obst and R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol. 4 (1991) 165

[3] S. X. Dou, H. K. Liu, Y. C. Guo, C. C. Sorrell, *Supercond. Sci. Technol.* 5 (1991)S471

[4] M. Wang, G. Xiong, X. Tang and Z. Hong, *Physica C* **210** (1993) 413

[5] V. A. Murashov, M. Ionescu, G. E. Murashova, S. X. Dou, H. K. Liu and M. Apperley, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **158** (1997) 937

[6] F. H. Chen, H. S. Koo and T. Y. Tseng, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 637

[7] D. Shi, M. S. Boley, J. G. Chen, M. Xu, K. Vandervoort, Y. X. Liao and A. Zangvil, *Appl. Ph. Lett.* **55** (1989) 699

[8] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara and K. Niwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989)
75

[9] Y. Yamada, J. Q. Xu, J. Kessler, E. Seibt, W. Goldacker, W. Jahn and R. Flükiger, *Physica C* **185-189** (2000) 2483

[10] Y. B. Huang, G. F. de la Fuente, M. T. Ruiz, A. Larrea, A. Badia, F. Lera, C. Rillo, R. Navarro, *Cryogenics* 33 (1993) 117

[11] N. Chen, A. C. Biondo, S. E. Dorris, K. C. Goretta, M. T. Lanagan, C. A. Youngdahl,R. B. Poeppel, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 674

[12] V. Rouessac, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 17 Nov. 1997, Caen.

[13] V. Garnier, S. Marinel and G. Desgardin, *Physica C* **372-376** (2002) 1107

[14] H.-R. Wenk, D. Chateigner, M.Pernet, J. Bingert, E. Hellstrom and B. Ouladdiaf, *Physica* C **272** (1996) 1

[15] L. Gottschalck Andersen, H. F. Poulsen, A. B. Abrahamsen, B. A. Jacobsen and T. Tschentscher, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 190

[16] T. Frello, H. F. Poulsen, L. Gottschalck Andersen, N. H. Andersen, M. D. Bentzon and J. Schmidberger, *Supercond. Sci. Technol.* 12 (1999) 293

[17] L. Gottschalck Andersen 2001. PhD Thesis, Technical University of Denmark and Risø National Laboratory. *http://www.risoe.dk/rispubl/AFM/ris-r-1271.htm* 

[18] T. Fahr, H.-P. Trinks, R. Schneider and C. Fischer, 2000 *Proc. Applied Superconductivity Conference 2000.* 

[19] Y. Feng, Y. E. High, D. C. Larbalestier, Y. S. Sung and E. E. Hellstrom, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 1553

[20] Y. Yamada, J. Q. Xu, J. Kessler, E. Seibt, W. Goldacker, W. Jahn and R. Flükiger, *Physica C* **185-189** (2000) 2483

- [21] P. Majewski, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 453
- [22] W. Wong Ng, L. P. Cook, W. Greenwood, J. Mater. Res. 15 (2000) 296
- [23] J.K. Yau, P.R. Munroe and C.C. Sorrell, *Physica C* 243 (1995) 359
- [24] W. Bian, Y. Zhu, Y. L. Wang, M. Suenaga, *Physica C* 248 (1995) 119
- [25] Z. X. Cai, Y. Zhu, D. O. Welch, *Phys. Rev. B* **52** (1995) 13 035
- [26] Y-L. Wang, W. Bian, Y. Zhu, Z. X. Cai, D. O. Welch, R. L. sabatini, M. Suenaga, T. R. Thurston, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 580
- [27] P. E. D. Morgan, R. M. Housley, J. R. Porter, J. J. Ratto, *Physica C* 176 (1991) 279
- [28] Y. C. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* 235-240 (1994) 1231
- [29] I. Matsubara, R. Funahashi, T. Ogura, H. Yamashita, Y. Uzawa, K. Tanizoe, T. Kawai, *Physica C* **218** (1993) 181
- [30] E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, *Physica C* 315 (1999) 185
- [31] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 1160
- [32] X. Wan, Y. Sun, W. Song, K. Wang, L. Jiang, J. Du, *Physica C* **307** (1998) 46
- [33] L. Hua, J. Yoo, J. Ko, H. Kim, H. Chung, G. Qiao, *Physica C* 291 (1997) 149
- [34] L. Hua, G. Qiao, Chemistry for sustainable development, 8 (2000) 89
- [35] B. Zhao, X. Wan, W. Song, Y. Sun, J. Du, *Physica C* 337 (2000) 138
- [36] W. D. Huang, W. H. Song, Z. Cui, B. Zhao, M. H. Pu, X. C. Wu, T. Hu, Y. P. Sun, J.
- J. Du, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1499
- [37] Y. S. Yuan, M. S Wong, S. S. Wang, J. Mater. Res. 11 (1996) 1373
- [38] Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, *Physica C* 250 (1995) 247
- [39] X. Y. Lu, A. Nagate, D. Kamio, K. Sugawara, S. Kamada, K. Watanabe, S. Hanada, *Physica C* **357-360** (2001) 828
- [40] S. Pavard, R. Tournier, D. Bourgault, C. Villard, *Physica C* 341-348 (2000) 2285

[41] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka,S. Tanaka, *Cryogenics* 32 (1992) 930

- [42] J. R. Clem, Physica C 153 (1988) 50
- [43] N. Murayama, Y. Kodama, F. Wakai, S. Sakaguchi, Y. Torii, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.***28** (1989) L1740

## Chapitre V

## Empilement de disques pour applications en courant fort

et

## Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons

Les fortes densités de courant critique obtenues dans le chapitre précédent montrent la potentialité des céramiques massives texturées de Bi2223 à être incorporées dans des applications industrielles et plus particulièrement comme limiteur de courant. La réalisation de prototypes [1,2] a déjà montré l'intérêt de l'utilisation des céramiques BSCCO par rapport à celles d'YBCO. Leur plus grande facilité et reproductibilité de mise en forme, leur transition vers l'état normal sans points chauds (« hot-spot ») et leur tenue mécanique supérieure sont autant d'avantages par rapport aux composés YBCO.

Bien que les matériaux de Bi2223 soient aussi moins sensibles à la formation de points chauds, les dimensions des échantillons doivent impérativement être augmentées, non seulement pour augmenter le courant critique, mais aussi pour pouvoir absorber l'énergie dispersée avant que le disjoncteur de ligne ne s'ouvre, sans causer de dommages aux installations électriques présentes sur la ligne.

Pour ce faire, une campagne de texturation et d'empilement de disques a été réalisée. Des analyses de texture corrélées à des mesures de transport permettront de juger de la qualité des échantillons empilés.

Enfin, pour clôturer le chapitre, nous présenterons une étude portée sur l'analyse combinée texture/structure/microstructure par diffraction de neutrons.

## A. Empilement de disques pour applications en courant fort A. I. Procédure expérimentale

Une première série d'échantillons a été synthétisée afin de connaître l'influence de la pression d'empilement sur la texture et les propriétés de transport. Des disques texturés à 845°C pendant 20h ont été découpés sous forme de carrés de 15×15 mm et empilés par trois. Les pressions d'empilement testées sont 0.03 MPa (poids du piston), 6.4, 19.9 et 27.3 MPa tandis que la température et le temps de palier ont été fixés à 845°C et 6h.

Dans un deuxième temps, l'influence du nombre d'échantillons empilés et donc de l'épaisseur sur les propriétés finales du matériau a été étudié. Dans les mêmes conditions de température que précédemment, nous avons empilé trois, cinq et dix disques texturés sous 19.9 MPa.

Des barrettes de dimensions 10-15 mm x 1-3 mm ont été découpées sur les échantillons empilés. Des épaisseurs allant de 0.2 à 1.23 mm ont été obtenues en fonction du nombre d'échantillons empilés et de la pression appliquée pendant le traitement thermomécanique.

Ces échantillons ont subi le même recuit que celui utilisé précédemment.

# A. II. Influence de la pression d'empilement sur les caractéristiques finales du matériau

#### A. II. 1. Microstructure

La figure 1 montre les micrographies MEB d'une section transverse pour différents grossissements d'un échantillon empilé sous 19.9 MPa. La figure 1a illustre l'enchevêtrement des grains (typique d'un disque texturé) tandis que la figure 1b donne une vue plus globale de l'empilement des trois disques. Aucune jonction n'est visible et le fort alignement observé dans un seul disque semble se généraliser à l'ensemble de l'échantillon empilé. Il est aussi important de mentionner que les disques empilés sous 0.03MPa et 6.4MPa se sont parfois désolidarisés lors du découpage des barrettes à la scie à fil. Une pression assez importante est donc requise pour assurer une bonne connectivité entre les disques et les microstructures observées traduisent le bon comportement du matériau lors de la soudure pour des pressions
égales à 19.9 et 27.3 MPa. Il est aussi important de noter que l'épaisseur peut présenter des différences en fonction de la pression appliquée, dues au fluage latéral libre.



Figure 1 : Micrographies MEB de sections transverses (a) d'un seul disque texturé et (b) d'un échantillon composé de trois disques empilés.

## A. II. 2. Densité de courant critique de transport et désorientation angulaire des cristallites

La figure 2 montre l'évolution de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire des cristallites (FWHD) en fonction de la pression appliquée pour souder les disques texturés. On peut noter, (i) la dispersion des valeurs de  $J_c$  de quatre barrettes issues d'un même échantillon, (ii) l'augmentation de  $J_c$  pour des pressions croissantes avec un optimum à 19.9 MPa et (iii) l'évolution inverse à celle de  $J_c$  des valeurs de FWHD des deux phases supraconductrices Bi2212 et Bi2223. La dispersion de  $J_c$  d'une barrette à une autre est supposée provenir de plusieurs facteurs : des inhomogénéités liées à la composition, des zones plus ou moins bien texturées, des micro-fissures (induites pendant le traitement thermique et/ou le découpage), le champ induit créé à la surface du supraconducteur et/ou tout simplement les erreurs de mesure.

Le comportement inverse de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire est très intéressant. Ceci montre clairement que les propriétés de transport sont directement corrélées à la qualité de la texture des échantillons forgés. La valeur optimale de la pression appliquée pour atteindre la plus forte densité de courant critique correspond aussi à celle qui permet d'obtenir le meilleur alignement des cristallites, c'est-à-dire la plus basse valeur de FWHD. Une diminution de 2° de FWHD entraîne un gain en Jc de 70%. On constate aussi que la texture des phases Bi2212 et Bi2223 sont très proches ce qui confirme les résultats exposés dans le chapitre IV.



*Figure 2: Evolution de la densité de courant critique et de la désorientation angulaire des cristallites (FWHD) des phases Bi2212 et Bi2223 en fonction de la pression appliquée.* 

# A. III. Influence du nombre d'échantillons empilés sur les caractéristiques finales du matériau

Dans le but d'augmenter les sections des barrettes et donc des courants critiques, une étude a porté sur l'influence du nombre de disques empilés sur les propriétés de transport. Quatre échantillons composés respectivement de 1, 3, 5 et 10 disques ont été soumis à un cycle de frittage-forgeage (845°C/6h/19.9 MPa).

Les largeurs de barrettes sont toutes comprises entre 1 et 1.4 mm.

La figure 3 montre l'évolution des densités de courant critique (sans champ appliqué) en fonction de l'épaisseur des barrettes caractérisées. L'évolution de l'épaisseur avec le nombre de disques empilés n'est pas linéaire car le fluage, qui intervient pendant l'étape à haute température peut engendrer des comportements différents pendant la déformation. Chapitre V : Empilement de disques pour applications en courant fort et Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons



*Figure 3 : Densité de courant critique de plusieurs barreaux en fonction de l'épaisseur.* 

Les valeurs de  $J_c$  semblent peu dépendre de l'épaisseur des barreaux, même si celle-ci est triplée ou sextuplée. Dans la gamme de sections considérées (0.2<e<1.3 mm), les échantillons présentent donc des propriétés de transport très proches et ceci tend à prouver que l'empilement des grains n'a aucunement dégradé l'alignement des grains, c'est-à-dire la qualité de la texture. Ce résultat est tout à fait en accord avec les résultats de Rouessac et al. [3] qui ont préalablement observé le même phénomène. On peut par ailleurs attribuer la légère décroissance linéaire de  $J_c$  à l'apparition d'un champ induit plus élevé [4].

Des mesures de densités de courant critique sous champ magnétique  $(B_{\perp})$  ont été effectués et sont présentées en figure 4.



Aucune tendance significative ne ressort de ce graphe. Il prouve néanmoins que, quelle que soit l'épaisseur de la barrette caractérisée, le matériau se comporte de la même manière sous champ magnétique. Ceci tend à démontrer que la texture n'est pas détériorée par l'empilement. En effet, une texture plus faible engendre rapidement la décroissance de  $J_c$  sous champ magnétique.

Ces résultats traduisent par ailleurs la faible tenue sous champ magnétique des matériaux à base de Bi2223. Prenons le cas d'un échantillon composé de 10 disques empilés. Dans le meilleur des cas ( $B_{\perp}$ ), la densité de courant critique de l'ordre de 10 000 A/cm<sup>2</sup> en champ nul, chute à 4500 A/cm<sup>2</sup> sous 0.5 T et 1000 A/cm<sup>2</sup> sous 1.5 T (figure 5). Les champs d'irréversibilité à 77 K déterminés en transport sont  $B_{irr//}\sim$ 0.5 T et  $B_{irr\perp}\sim$ 3 T.



Figure 5 : Densité de courant critique d'une barrette (provenant de dix disques empilés) en fonction de l'intensité du champ magnétique environnant pour deux directions particulières de ce dernier : $B_{\perp}$  et  $B_{//}$ .

L'étude de la densité de courant critique en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ magnétique et l'axe de forgeage, entre les valeurs extrêmes  $B_{l/}$  et  $B_{\perp}$ , est aussi un moyen pour mettre en évidence la texture du matériau. La figure 6 représente les valeurs de dépendance angulaire de la densité de courant critique sous champ :  $J_c(\theta)$  pour un barreau composé de cinq disques empilés préalablement texturés à 845°C pendant 20h. On peut donc s'attendre à obtenir des  $J_c$  de l'ordre de 10 000 A/cm<sup>2</sup>. Les mesures sont réalisées pour différentes valeurs de champ magnétique. Plus le pic centré sur  $B_{\perp}$  ( $\theta$ =0°) est étroit, plus l'alignement est de bonne qualité.



Figure 6 : Densité de courant critique en fonction de l'angle entre le champ magnétique B et l'axe de forgeage  $\sigma$ (Caractérisation effectuée au laboratoire EPM-Matformag de Grenoble (D. Bourgault)).

Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe de forgeage, un grand nombre de cristallites du barreau ne sont pas parfaitement alignés, vu la dispersion angulaire de la texture. C'est donc la composante parallèle à l'axe **c**, suivant lequel le piégeage est faible, qui affecte le plus la densité de courant critique (figure 7). Autrement dit, les valeurs de  $J_c(B_{\perp})$  sont conditionnées par la texture. Il est possible par conséquent de retrouver l'angle moyen  $\theta_D$  qui caractérise la signature moyenne sur  $J_c$  de la désorientation des grains par rapport à la direction moyenne de la texture : cet angle permet de superposer les deux courbes  $J_c(B_{//})$  et  $J_c(B_{\perp})$  à l'aide du coefficient  $B.sin(\theta_D)$ . Cette loi d'échelle est clairement vérifiée pour des températures de 50, 65 et 77 K où les deux courbes se superposent (figure 8 et 9). L'angle  $\Theta_D \sim 9^\circ$  obtenu caractérise l'effet magnétique moyen de la désorientation de l'axe **c** des cristallites.



Figure 7 : Comparaison entre le champ magnétique global  $B_{\perp}$  appliqué et le champ magnétique  $B_N$  vu par un grain légèrement désorienté de  $\theta_D$ , responsable de la valeur de  $J_c$ .

Chapitre V : Empilement de disques pour applications en courant fort et Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons



Figure 8 : Angle moyen de désorientation des grains calculés à partir des courants critiques (77K) sous champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage



Figure 9 : Angle moyen de désorientation des grains calculés à partir des courants critiques sous champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage. Mesures à 55, 65 et 77K.

Afin de confirmer le bon comportement du matériau lors de l'empilement, d'autres essais par frittage-forgeage ont été réalisés mais cette fois-ci à partir de disques préalablement texturés à 845°C pendant 100 h. Le chapitre IV a mis en évidence que de tels disques peuvent présenter des  $J_c$  de l'ordre de 20 000 A/cm<sup>2</sup>. Il nous a donc paru essentiel de mesurer un échantillon composé de ces matériaux. Trois disques ont été empilés à 845°C pendant 6h ( $\sigma$ =19.9 MPa).

La figure 10 présente les densités de courant critique obtenues sur cet échantillon sous champ à 65 K et 77 K. La mesure à 65K a été effectuée grâce à un système de pompage du cryostat. On peut constater que l'empilement n'a pas dégradé les propriétés mais les a même améliorées. On peut par ailleurs noter la valeur remarquable de 40 000 A/cm<sup>2</sup> sous champ nul à 65K. Cette courbe prouve tout le potentiel qui existe dans les matériaux massifs Bi2223.



Figure 10 : Densités de courant critique sous champ magnétique à 65K et 77K.

La figure 11 montre les courbes de résistivité électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués et suivant deux configurations :  $B_{\perp}$  (11a)  $B_{\prime\prime}$ (11b). La transition vers l'état supraconducteur se déplace typiquement vers les basses températures lorsque le champ magnétique appliqué augmente. La température critique sous champ nul est de 107 K.

En fonction du champ magnétique appliqué, on peut noter différentes valeurs de Tc suivant les configurations  $B_{\perp}$  et  $B_{//}$ . Ceci est caractéristique des composés au bismuth très sensibles au champ magnétique très anisotropes.

A partir de ces courbes, et considérant la température  $T_c$  pour laquelle la résistivité s'annule, on peut retracer le diagramme de phase  $B_c(T_c)$ . Les lignes critiques sont déterminées

pour une valeur de la résistivité égale à 10% de  $\rho_n$ , où  $\rho_n$  est la résistivité dans l'état normal à 120 K. La figure 12 montre les deux lignes  $B_c(T_c)$  pour les deux configurations :  $B_{\perp}$  et  $B_{//}$ . Le rapport d'anisotropie  $B_c^{\perp}/B_c^{\prime\prime}$  est égal à 7.5 à 77 K, ce qui prouve la forte texture de nos échantillons massifs.



Figure 11 : Résistivité électrique en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués. (a)  $B_{\perp}(b) B_{l/}$ .



Figure 12 : Diagramme de phase montrant le champ critique  $H_c$  en fonction de la température critique  $T_c$  déduit à 10% de la résistivité dans l'état normal (120 K)

## B. Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons

Les textures des échantillons ont été mise en évidence et comparées dans le chapitre IV par différentes méthodes (RX, MEB, propriétés supraconductrices anisotropes). Cependant, celles-ci ne sont pas représentatives de tout le volume des échantillons. Bien que l'analyse par diffraction de rayons X donnent des résultats très intéressants sur nos échantillons, elle est plus appropriée pour des échantillons minces où le volume total de l'échantillon peut être analysé (profondeur d'analyse de quelques microns). Afin de mettre en évidence la texture de nos échantillons dans tout leur volume, et ainsi de corréler analyse surfacique (rayons X) et volumique (neutrons), des analyses de texture par diffraction neutronique ont été réalisées.

Par ailleurs, l'analyse combinée conduite via le programme MAUD (Chapitre II), est un challenge intéressant car aucun groupe n'a jusqu'à maintenant utilisé cet outil sur les supraconducteurs de Bi2223 dans le but de quantifier la texture.

#### B. I. Dispositif

Les analyses de texture par diffraction neutronique ont été effectuées sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec Bachir Ouladdiaf. La longueur d'onde des neutrons utilisée est de  $\lambda$ =2.523 Å. Les neutrons diffractés par l'échantillon sont collectés par un détecteur courbe composé de 400 cellules réparties sur 80° (résolution 0.2°). Un schéma du dispositif est présenté en figure 13. Pour effectuer les analyses de texture, un cercle d'Euler est utilisé (Figure 14a). La pastille peut ainsi être tourner selon deux axes : angles  $\chi$  et  $\varphi$ .  $\omega$  est l'angle de rotation du cercle d'Euler.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme parallélépipédique avec des dimensions de l'ordre de 15 mm et 7 mm suivant la longueur et la largeur. L'épaisseur varie suivant les échantillons de 0.2 mm à 1.2 mm. L'échantillon est placé sur le porte-échantillon du cercle d'Euler de telle façon que l'axe **c** moyen corresponde à l'axe de rotation en  $\varphi$  (figure 14b).



Figure 13 : Schéma du diffractomètre D1B à l'ILL.



Figure 14 : a) Schéma du cercle d'Euler

b) Schéma précisant le positionnement de l'échantillon sur le cercle d'Eulerc) Schéma représentant les balayages angulaires effectués.

Pour étudier la texture, un balayage en  $\chi$  de 0 à 90° est effectué pour une position fixe de  $\omega$  (19.84°)(figure 14c). Nous nous sommes affranchis d'une rotation en  $\varphi$  car, après un balayage de cet angle de 0 à 360°, nous avons pu vérifier que la texture correspond à une texture de fibre ; c'est-à-dire que l'intensité d'un pic donné ne varie pas quelle que soit la position en  $\varphi$ .

#### B. II. Analyse qualitative des diagrammes enregistrés

Les figures 15 et 16a montrent, suivant deux représentations (respectivement 2D et 3D), les spectres classiques obtenus sur nos échantillons pour un balayage en  $\chi$ . Pour plus de lisibilité, l'indexation des pics est faite sur la figure 16a. On peut toutefois par comparaison retrouver les pics indexés sur la figure 15. Ces deux graphes mettent en évidence l'évolution des pics de diffraction lorsqu'on s'éloigne de la direction de texture (axe  $\mathbf{c}$ ,  $\chi=0^{\circ}$ ). En particulier, la disparition des raies (00 $\ell$ ) lorsque  $\chi$  s'éloigne de 0° et l'apparition de la raie (220), lorsque  $\chi$  se rapproche de 90°, sont évidentes.

On note aussi la présence de pics secondaires attribués à la phase '14 :24'. Il est très remarquable d'observer la décroissance de ces pics lorsque  $\chi$  s'éloigne de 0°. Ce comportement, jamais observé à notre connaissance, est significatif d'une texture de cette phase.

Sur la figure 16b est présenté le spectre d'un échantillon pour lequel les feuilles d'argent n'ont pas été retirées. On note clairement la présence des pics de diffraction liés à l'argent qui possèdent une intensité constante quelle que soit l'orientation en  $\chi$ . Les variations d'intensité sont dues à la superposition de ces pics avec les pics (11 $\ell$ ) de la phase Bi2223. Ceci prouve l'absence de texture ou tout du moins de forte texture dans les feuilles d'argent.

#### B. III. Analyse combinée / Programme MAUD

L'observation de ces spectres, bien qu'elle soit fort attrayante et démonstrative de la texture de nos matériaux, ne permet en aucun cas de la quantifier.

Pour remédier à ce problème, une première solution possible est la détermination de la largeur à mi-hauteur de l'évolution de l'intensité d'une raie (00 $\ell$ ) avec  $\chi$ . Cette méthode, déjà

utilisée dans le chapitre IV, nous permettrait ainsi d'obtenir une première analyse quantitative de la texture sur tout le volume de l'échantillon.

Une deuxième solution beaucoup plus complète, consiste en la combinaison d'un affinement de structure, de microstructure et de texture : c'est l'analyse combinée.



Figure 15 : Spectre classique obtenu sur nos échantillons pour un balayage en  $\chi$ 



Figure 16 : (a) Indexation des pics pour les phases Bi2223, Bi2212 et '14 :24'. (b) Spectre montrant l'évolution des pics de diffraction de l'argent.

#### B. III. 1. Calibration de l'instrument

La première étape avant l'analyse proprement dite est la calibration du profil instrumental. Pour cela, un échantillon de calcite (avec une taille de cristallites suffisamment grande et l'absence de microcontraintes pour ne pas influencer le profil instrumental) a été utilisé. L'échantillon a été mesuré dans toutes les directions de l'espace et tous les diagrammes  $2\theta$  mesurés ont été sommés afin de reconstruire le diagramme « poudre ». Le résultat de l'affinement est présenté en figure 17.



Figure 17 : Diagrammes de diffraction neutronique expérimental et calculé pour la calibration du profil instrumental.

#### B.III.2. Analyse combinée

#### B. III. 2. a. Résultat n°1 : Temps de de forgeage

Une première série d'analyse s'est focalisée sur les échantillons présentant les meilleures densités de courant critique. Il s'agit des disques texturés 20, 50, 100 et 150h à partir de la poudre calcinée composé de Bi2212 et de phases secondaires.

La figure 18 montre les quatre spectres obtenus pour des balayages en  $\chi$  sur ces quatre échantillons. En comparant les intensités relatives des pics (00 $\ell$ ) des phases Bi2212 et Bi2223, donc d'un point de vue qualitatif, on peut constater une augmentation significative du taux de phase Bi2223. En parallèle, un autre point intéressant est la diminution des pics liés à la phase '14 :24' (voir flèches) qui prouve que cette phase est consommée lors de la

formation de la phase Bi2223. Ceci conforte nos résultats du chapitre IV et les conclusions de Giannini et al. [5]. On peut aussi observer la texture de la phase '14 :24' pour les quatre échantillons.





Figure 18 : Spectres obtenus pour des balayages en  $\chi$  sur les disques texturés pendant (a)20 h, (b) 50 h, (c) 100 h et (d) 150h.

L'observation de ces spectres fournit une évolution qualitative des taux de phase. En revanche, il est totalement impossible de statuer sur la qualité de la texture, sur la structure et la taille des cristallites.

Pour ce faire, les données relatives à chacun de ces spectres sont insérées dans le programme MAUD. Le résultat de la combinaison de l'affinement Rietveld et WIMV est présenté en figure 19 pour l'échantillon texturé pendant 150h. Les facteurs de reliabilité ont des valeurs correctes :  $R_w$ =10.68,  $R_b$ =7.25,  $R_{exp}$ =4.55.

Le tableau 1 donne l'ensemble des paramètres liés aux quatre échantillons. On y retrouve le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites et la densité de distribution d'orientation maximale de la phase Bi2223.





Figure 19 : Diagrammes de diffraction neutronique expérimental et calculé pour différentes positions en  $\chi$  (0 à 90°).

Tableau 1 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD, corrélés aux

T	
$J_c$ .	

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )
20	20.7	59.9±1.3	a=5.419±0.003 b=5.391±0.003 c=37.168±0.003	205±7	12500±500
50	24.4	72.9±2.9	a=5.419±0.003 b=5.408±0.003 c=37.192±0.003	273±10	15000±500
100	25.2	84.4±4.6	a=5.410±0.003 b=5.405±0.003 c=37.144±0.003	303±10	19000±500
150	27.2	87.0±4.1	a=5.417±0.003 b=5.403±0.003 c=37.199±0.003	383±13	20000±500

Les résultats présentés dans ce tableau sont remarquables par la forte corrélation qui existe entre l'évolution de chacun de ces paramètres et le temps de forgeage. En effet, l'amélioration des densités de courant critique est étroitement liée à une augmentation de la densité de distribution d'orientation, du pourcentage de phase Bi2223 et de la taille des cristallites. Le transport du courant est non seulement facilité par un meilleur alignement des grains et un taux de phase Bi2223 plus important mais aussi par une taille de cristallite plus grande qui limite par conséquent le nombre de joints de grains dans le matériau.

Les conclusions du chapitre IV établis grâce aux analyses par diffraction de rayon X sont donc valables aussi en volume.

Par ailleurs, aucune variation significative des paramètres de maille n'est observée, la phase Bi2223 formée est la phase habituelle.

On peut cependant noter des problèmes de déconvolution entre les pics (008)-Bi2212 et (00<u>10</u>)-Bi2223 mais aussi entre (00<u>12</u>)-Bi2212 et (00<u>14</u>)-Bi2223 (entourés d'une ellipse). Cette différence entre les profils expérimental et calculé est difficile à expliquer. On peut éventuellement mettre en cause des fautes d'empilement suivant l'axe **c** qui modifieraient les distances réticulaires. Hélas, aucune simulation de ce type de défaut n'a pu être conduite jusqu'à ce jour, la complexité des diagrammes à analyser rendant la tâche délicate.

#### B. III. 2. b. Résultat n°2 : Echantillon empilé

Les échantillons analysés ci-dessus restent de faible épaisseur (~0.2 mm). Pour confirmer l'homogénéité de nos matériaux sur des volumes plus importants, des analyses ont été réalisées sur les échantillons empilés (e=0.5 à 1.2 mm). La figure 20 montre les spectres relatifs à l'échantillon composé de dix disques empilés (texturés précédemment à 845°C pendant 20h). Les résultats obtenus après affinement (tableau 2) montre que l'empilement des disques n'a détérioré ni la texture ni la formation de la phase Bi2223 et ceci sur le volume total de l'échantillon. On note même une amélioration de la texture, une augmentation du taux de phase Bi2223 et de la taille moyenne des cristallites. L'influence du champ induit sur les propriétés, évoquée précédemment, est donc la principale cause de la décroissance de J<sub>c</sub> avec l'épaisseur de la barrette.

Chapitre V : Empilement de disques pour applications en courant fort et Analyse combinée Texture-Structure-Microstructure par diffraction de neutrons



Figure 20 : Spectres obtenus pour des balayages en  $\chi$  sur un échantillon composé de dix disques empilés.

Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD pour un seul disque texturé (1<sup>ère</sup> ligne) et un échantillon empilé (2<sup>ème</sup> ligne).

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	Paramètres de maille (Å)	Taille des cristallites (nm)	J <sub>c</sub> (A/cm²)
20h	20.7	59.9±1.3	a=5.419±0.003 b=5.391±0.003 c=37.168±0.003	205±7	12500±500
20h + 6h (empilement)	25.1	65.4±2.6	a=5.411±0.004 b=5.408±0.003 c=37.17±0.004	289±8	10500±500

#### B. III. 2. c. Résultat n°3 : Phase '14 :24'

Nous avons pu mettre en évidence à travers les différentes études de diffraction (que ce soit par rayons X ou neutrons) la présence de la phase '14 :24' dans nos échantillons. Une analyse quantitative du pourcentage de cette phase est évidemment impossible à partir d'un diffractomètre à détecteur ponctuel (à moins de monopoliser l'appareillage plusieurs mois). L'acquisition des spectres par diffraction de neutrons sur détecteur courbe est une chance pour pouvoir caractériser les pourcentages des différentes phases présentes dans le matériau. Non seulement l'analyse est volumique mais, en plus, elle rend compte de la texture de chacune des phases. On voit ici que l'acquisition d'un « simple » diagramme  $\theta$ -2 $\theta$  est insuffisante.

Nous avons ainsi tenté de quantifier le taux de phase '14 :24' par rapport à ceux des phases Bi2212 et Bi2223. Pour cela, la phase '14 :24' a été considérée dans l'affinement des

diagrammes déjà traités dans le paragraphe B. III. 2. b. Les résultats de l'affinement sont présentés dans le tableau 3. Pour des temps de forgeage croissants, on relève comme précédemment une augmentation du taux de phase Bi2223 et de sa densité de distribution. Mais, dans le même temps, on vérifie bien que le taux de phase '14 :24' décroît. Cette conclusion montre le potentiel du programme MAUD pour traiter plusieurs textures propres à plusieurs phases cristallines.

Des observations au MEB de sections polies en images d'électrons rétrodiffusés combinées à des analyses EDS permettent de montrer la répartition des phases secondaires dans la matrice texturée de Bi2223 et Bi2212 (figure 21). A partir des analyses, deux phases ont été identifiées clairement : la phase '14 :24' et la phase ( $Ca_{1.9}Sr_{0.1}$ )CuO<sub>3</sub> présente toutefois en très faible quantité. On peut constater que la phase '14 :24' est présente en grande quantité avec des tailles de particules pouvant atteindre 30 à 40µm.

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres calculés dans le programme MAUD en considérant la phase '14 :24'.

Temps de palier (h)	Densité de distribution maximale (m.r.d.)	% Bi2223	% Bi2212	% '14 :24'
20	19.85	52.9	33	14.1
50	22.71	65.9	25.5	8.6
100	22.75	82.3	11.8	5.9
150	25.31	84.6	11.5	3.9



Figure 21 : Micrographies MEB d'une section polie d'un disque texturé à 845°C(20h).

#### B. III. 2. d. Résultat n°4 : Texture à partir de poudre « pure » en phase Bi2223

Une autre analyse a été réalisée sur les échantillons synthétisés à partir de poudre « pure » en phase Bi2223 (chapitre III). Les textures observées sur ces disques étaient inférieures à celles des disques composés initialement de phase Bi2212 et de phases secondaires ; ceci en raison d'un mauvais alignement des grains pendant la texturation (chapitre IV). Nous avons voulu vérifier ce résultat à partir des analyses de diffraction neutronique. D'un point de vue qualitatif (figure 22), en comparant les spectres relatifs à deux disques texturés composés initialement de phase Bi2223 ou de phase Bi2212 et de phases secondaires, on peut tout d'abord constater que les largeurs à mi-hauteur, de l'évolution de l'intensité des raies  $(00\ell)$ ,  $(11\ell)$  ou encore (220) avec  $\chi$ , sont plus larges dans le cas des disques composés de poudre Bi2223 avant texturation. Les résultats de l'affinement sont quant à eux formels : la densité de distribution est beaucoup plus faible dans ces disques. On atteint au maximum 16.57 m.r.d. pour 96% de phase Bi2223 dans le matériau.



Figure 22 : Spectres obtenus sur deux disques texturés composés initialement (a) de phase Bi2212 et de phases secondaires ou (b) de phase Bi2223.

#### B. III. 2. e. Résultat n°5 : Figures de pôles recalculées

L'affinement de la FDOC permet de reconstruire les figures de pôles pour n'importe quels pics.

La figure 23 montre les figures de pôles  $\{00\underline{10}\}$ ,  $\{022\}$ ,  $\{11\underline{11}\}$ , et  $\{115\}$  recalculées par le programme MAUD. La figure de pôles  $\{00\underline{10}\}$  est caractérisée par un pôle centré sur la position  $\chi=0^{\circ}$  tandis les trois figures de pôles présentent des densités de distribution

maximales pour des positions en  $\chi$  caractéristiques de l'angle existant entre les plans (00 $\ell$ ) et les plans relatifs à ces trois figures de pôles.

La figure 24 met en évidence les figures de pôles inverses pour deux directions d'échantillon : (001) et (010) ou plus simplement suivant l'axe de forgeage (// $\sigma$ ) et sa perpendiculaire ( $\perp \sigma$ ). Le tracé des figures de pôles inverses est une représentation complète de la FDOC pour une texture de fibre. On retrouve une composante d'orientation prépondérante avec les axes **c** parallèles à  $\sigma$ , mais on observe également une deuxième composante avec des plans (10 $\ell$ ) ( $\ell$  élevé). Le long d'un axe de l'échantillon perpendiculaire à  $\sigma$ , on retrouve de façon majoritaire toutes les directions cristallines du plan (ab).



Figure 23 : Figures de pôles {00<u>10</u>}, {022}, {11<u>11</u>}, et {115} recalculées par le programme MAUD



Figure 24 : Figures de pôles inverses pour deux directions d'échantillon : (a)  $(\perp \sigma)$  et (b)

*(//*σ).

### Conclusion

La faible épaisseur finale des disques très texturés n'est pas un facteur limitant pour les applications puisque l'assemblage de plusieurs de ces disques est possible et rapide, et aboutit à une céramique massive avec des densités de courant critique quasiment identique à celle obtenue sur un seul disque, même si une optimisation reste nécessaire quant au courant critique.

Des mesures d'anisotropie en courant sous champ magnétique ont confirmé le faible piégeage intrinsèque des vortex perpendiculaires aux plans (ab), qui contrôle la dépendance de la densité de courant critique, à cause de la présence d'une composante de champ le long de l'axe  $\mathbf{c}$  des grains pour toute orientation du champ parallèle à l'axe de la texture de fibre.

L'analyse combinée texture/structure/microstructure traitée via le programme MAUD s'est révélée être d'une grande efficacité pour caractériser nos échantillons. Nous avons pu établir, grâce à la diffraction neutronique, une relation directe entre le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites, la densité de distribution maximale et la densité de courant critique. L'analyse volumique a non seulement démontré la forte homogénéité de nos échantillons mais a aussi conforté les analyses par diffraction de rayons X du chapitre IV. Il ne fait maintenant aucun doute que l'alignement des grains est la clef de voûte pour obtenir de fortes densités de courant critique.

### Références bibliographiques

[1] W. Paul, M. Lakner, J. Rhyner, P. Unternahner, Th. Baumann, M. Chen, L. Widenhorn, A. Guerig, *Supercond. Sci. Technol.* **10** (1997) 914

[2] J. R. Cave, D. W. Willen, R. Nadi, W. Zhu, A. Paquette, R. Boivin, Y. Brissette, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 832

[3] V. Rouessac, G. Poullain, G. Desgardin, B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 1160

[4] J. G. Noudem, Thèse de doctorat de l'Université J. Fourier, 27 Oct. 1995, Grenoble

[5] E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, Physica C 315 (1999) 185

#### **Conclusion générale**

Ce travail a été consacré à l'étude de la texturation par frittage-forgeage de disques de  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  et à l'optimisation de leurs propriétés supraconductrices, grâce au contrôle des paramètres d'élaboration. Les applications potentielles de ce matériau sous forme massive étant pour l'instant limitées, nous nous sommes attachés à augmenter les performances des céramiques polycristallines et plus particulièrement les densités de courant critique de transport.

La première partie de cette étude s'est articulée autour de la synthèse par voie sol-gel de lots importants de poudre de phase Bi2223 nécessaire pour la fabrication d'échantillons massifs.

Après avoir calciné la poudre précurseur, nous avons optimisé les étapes de frittage. Les températures et temps de frittage, ainsi que les broyages intermédiaires ont été étudiés afin de parvenir à une formation de la phase Bi2223 dans un temps relativement court. Trois étapes de frittage ont été nécessaires pour obtenir une pureté supérieure à 90%. Le premier frittage à 845°C pendant 100 h permet de former 82% de phase Bi2223. Un deuxième frittage à 845°C pendant 20 h (précédé d'un broyage) aboutit à un pourcentage en phase Bi2223 de l'ordre de 90%. Enfin, un second broyage intermédiaire suivi d'une troisième étape de frittage à 838°C mène à une poudre composée à 94% de phase Bi2223.

Des expériences de texturation par frittage-forgeage à partir de la poudre obtenue ont ensuite été réalisées. L'influence de la température sur les propriétés finales du matériau a été clairement mise en évidence. Les disques forgés à 845°C et 850°C présentent des densités de courant critique en transport largement supérieures à ceux texturés à plus basses températures (835 et 838°C). Les faibles propriétés de transport de ces derniers sont liées à la présence de phases Bi2212 résiduelles à l'issue du recuit. Le rôle des phases '14 :24' et Bi3221 sur les propriétés n'a cependant pas été identifié. Il semblerait que la présence de ces phases après frittage-forgeage engendre une dégradation de la connectivité entre les grains.

Les meilleures densités de courant critique obtenues sont de l'ordre de 10000 A/cm<sup>2</sup> et rejoignent les valeurs maximales présentes à ce jour dans la littérature.

Nous avons ensuite entrepris une étude plus complète sur la texturation afin d'augmenter les performances du matériau. L'assemblage et la granulométrie de la poudre précurseur se sont avérés être des paramètres fondamentaux pour améliorer la texture et, par conséquent, les densités de courant critique.

Dans un premier temps, une nouvelle voie de synthèse, consistant à texturer des pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires, a été entreprise. Le contrôle de la taille de particules ( $\phi$ <63 $\mu$ m) et des paramètres de frittage-forgeage (845°C/100 h) ont permis d'atteindre des J<sub>c</sub> de l'ordre de 12 500 A/cm<sup>2</sup> (0 T, 77 K).

Dans un deuxième temps, le broyage planétaire de la poudre sol-gel brûlée s'est avéré précieux pour augmenter sa réactivité et dans le même temps le taux de phase Bi2223 à l'issue du frittage-forgeage. La grande quantité de phase liquide produite pendant la texturation a permis d'améliorer la qualité de la texture via un meilleur alignement des grains. Les valeurs de désorientation angulaire (FWHD) obtenues sont inférieures à celles mesurées sur des rubans et sont à l'origine de l'amélioration des fortes densités de courant critiques : 13 000 A/cm<sup>2</sup> pour seulement 20 h de forgeage et jusqu'à 20 000 A/cm<sup>2</sup> pour 100 h.

Pour tenter d'accroître encore les valeurs de  $J_c$ , des essais de broyage de la poudre calcinée ont été réalisés. Cependant, la fine granulométrie des poudres broyées a engendré une chute des propriétés de transport en raison d'un trop grand nombre de joints de grains. Le dopage avec des nanoparticules de MgO n'a pas permis, comme on pouvait l'espérer, de franchir les 20 000 A/cm<sup>2</sup>. Ce type de dopage, apparemment bénéfique dans le cadre des rubans, n'est pas adapté pour les échantillons texturés par frittage-forgeage.

Nous avons de plus montré que la faible épaisseur finale des disques fortement texturés n'est pas un facteur limitant pour les applications puisque l'assemblage de plusieurs de ces disques s'est avéré possible et efficace. Il aboutit à une céramique massive avec des densités de courant critique quasiment identiques à celles obtenues sur un seul disque, même si une optimisation reste nécessaire quant au courant critique.

Des mesures d'anisotropie en courant sous champ magnétique ont confirmé le piégeage intrinsèque des vortex perpendiculaires aux plans (ab), qui contrôle la dépendance en champ de la densité de courant critique, à cause de la présence d'une composante de champ le long de l'axe  $\mathbf{c}$  des grains pour toute orientation du champ parallèle à l'axe de la texture de fibre.

L'analyse combinée texture/structure/microstructure s'est révélée être d'une grande efficacité pour caractériser nos échantillons. Nous avons pu établir, grâce à la diffraction

neutronique, une relation directe entre le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites, la densité de distribution maximale et la densité de courant critique. L'analyse volumique a non seulement démontré la forte homogénéité de nos échantillons mais a aussi conforté les analyses par diffraction de rayons X. Il ne fait maintenant aucun doute que l'alignement des grains est la clef de voûte pour obtenir de fortes densités de courant critique.

Les fortes densités de courant critique obtenues sont très prometteuses pour espérer intégrer les céramiques d'oxyde  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  dans des applications d'électrotechnique (amenées et limiteurs de courant). Il reste cependant à augmenter la taille des échantillons tout en conservant les performances atteintes sur des échantillons de taille relativement faible. Ceci passe évidemment par une optimisation des paramètres d'élaboration et par des mesures en courant fort.

La réussite de l'analyse combinée conduite sur ces matériaux à texture de fibre ouvre aussi la porte à l'analyse d'autres matériaux possédant des microstructures proches pour lesquels le contrôle de la texture demeure essentiel pour comprendre l'évolution des propriétés physiques en fonction des paramètres d'élaboration. Je pense particulièrement aux céramiques thermoélectriques d'oxyde  $Ca_3O_4O_{9+\delta}$  pour lesquelles la texturation est indispensable pour pouvoir utiliser les propriétés anisotropes des monocristaux dans des matériaux massifs.

#### **Résumé :**

L'oxyde supraconducteur à haute T<sub>c</sub> (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+x</sub> (Bi2223) a été synthétisé par voie sol-gel. Les conditions de calcination et de frittage ont été optimisées afin d'obtenir la phase Bi2223 avec une pureté voisine de 94%. Cette poudre a été mise sous forme de céramiques texturées par frittage-forgeage sous air. Le cycle de forgeage a été optimisé de manière à synthétiser des disques hautement texturés et d'une grande pureté. Des barreaux extraits de ces disques ont été caractérisés en transport. Les meilleures densités de courant critique  $(J_c)$  obtenues sont de l'ordre de 10000 A/cm<sup>2</sup> (O T, 77 K) et rejoignent les valeurs maximales présentes à ce jour dans la littérature. Une nouvelle voie de synthèse, consistant à texturer des pastilles composées de la phase Bi2212 et de phases secondaires, a été entreprise. Le contrôle de la taille de particules (Ø<63µm) et des paramètres de frittage-forgeage (845°C/100h) a permis d'atteindre des J<sub>c</sub> de l'ordre de 12500 A/cm<sup>2</sup>. Le broyage planétaire de la poudre sol-gel brûlée s'est avéré précieux pour augmenter sa réactivité et dans le même temps le taux de phase Bi2223 à l'issue du frittage-forgeage. La grande quantité de phase liquide produite pendant la texturation a permis d'améliorer la qualité de la texture via un meilleur alignement des grains et ainsi d'accroître fortement les densités de courant critiques (20000 A/cm<sup>2</sup>). Par ailleurs, l'empilement de plusieurs disques est possible et rapide, et aboutit à une céramique massive avec des densités de courant critique quasiment identiques à celles obtenues sur un seul disque. L'analyse combinée texture/structure/microstructure traitée via le programme MAUD s'est révélée être d'une grande efficacité pour caractériser nos échantillons. Grâce à la diffraction neutronique, une relation directe entre le taux de phase Bi2223, les paramètres de maille, la taille des cristallites, la densité de distribution maximale et la densité de courant critique a été établie.

## Anisotropic properties optimisation of bulk bismuth-based high temperature superconductors using sinter-forging texturing techniques

The high-Tc superconducting (Bi,Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+x</sub> (Bi2223) oxide has been synthesised by a sol-gel route. The calcination and sintering conditions have been optimized in order to synthesise a nearly pure Bi2223 phase, around 94%. The resulting powder has been sinter-forged under air into highly textured discs by optimising the processing conditions. Bars cut from these discs exhibit reproducible transport critical current densities  $(J_c)$  having values around 10000 A/cm<sup>2</sup> (O T, 77 K) which are similar to the maximum ones present in the literature. A new way of synthesis, consisting in texturing pellets composed of the Bi2212 phase and secondary phases, was undertaken. The control of the particles size ( $\emptyset$ <63µm) and of the sinter-forging parameters (845°C/100h) allowed to attain J<sub>c</sub> around 12500 A/cm<sup>2</sup>. Ball milling of the sol-gel powder is crucial for increasing its reactivity and in the same time the ratio of Bi2223 phase after sintering-forging. The great quantity of liquid phase produced during texturation allowed the improvement of texture quality via a better alignment of the grains and thus led to strongly increase the critical current densities (20000 A/cm<sup>2</sup>). In addition, the stacking of several discs was not only shown to be a possible and fast process, but also to produce a massive ceramic with critical current densities almost identical to that obtained on only one disc. The combined analysis (texture/structure/microstructure) treated via the program MAUD presents a great effectiveness to characterize our samples. Thanks to neutron diffraction, a direct relation between the rate of Bi2223 phase, the cell parameters, the crystallites size, the density of maximum distribution and the critical current density was established.

#### Discipline : Chimie des Matériaux

**Mots-clés** : Forgeage, Anisotropie, Supraconducteurs, Bi2223, Courants critiques, Céramique, Texture

Laboratoire CRISMAT/UMR 6508, 6 Bd Maréchal Juin, 14050 Caen