



HAL
open science

Imagerie Magnéto Optique pour les matériaux supraconducteurs

Alain Villaume

► **To cite this version:**

Alain Villaume. Imagerie Magnéto Optique pour les matériaux supraconducteurs. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00087773v2

HAL Id: tel-00087773

<https://theses.hal.science/tel-00087773v2>

Submitted on 15 Sep 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse

présentée par

Alain VILLAUME

Pour obtenir le titre de

Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble 1

(Arrêté ministériel du 30 mars 1992)

Spécialité : **Physique**

Imagerie Magnéto Optique pour les matériaux supraconducteurs

Date de soutenance : le 25 juillet 2006

Composition du jury :

M. Philippe Galez	Président du jury
M. Marcel Ausloos	Rapporteur
M. Michel Decroux	Rapporteur
M. Jean Pascal Brison	Examineur
M. Daniel Bourgault	Examineur
Mme. Laureline Porcar	Examinatrice

Thèse préparée au sein du laboratoire de Cristallographie et du CRETA
CNRS de Grenoble, BP 166, 25 avenue des martyrs, 38042 Grenoble cedex 09
(Laboratoires associés à l'Université Joseph Fourier - Grenoble)

Remerciements

Ce travail de thèse* a été préparé au CNRS de Grenoble, et plus particulièrement au sein du Consortium de Recherches pour l'Emergence des Technologies Avancées (CRETA) et du Laboratoire de Cristallographie (LdC). Je tiens à remercier Monsieur Hebral, puis Monsieur Beaunon ainsi que Monsieur Gérard Tourillon puis Monsieur Michel Anne pour m'avoir accueilli au sein de leur unité respective.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Michel Decroux, Directeur de Recherches au MANEP, Université de Genève et à Monsieur Marcel Ausloos, Professeur à l'Université de Liège, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie Messieurs Philippe Galez et Jean-Pascal Brison pour avoir bien voulu considérer ce travail.

Cette thèse a été dirigée par Daniel Bourgault et Laureline Porcar tout au long de ces trois années, qui ont fait preuve durant ces trois années de thèse de beaucoup de patience, d'enthousiasme et de disponibilité à mon égard. Je ne saurais leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir permis de réaliser cette thèse dans d'excellentes conditions.

Merci à mon collègue de bureau, Xavier Chaud, pour sa bonne humeur quotidienne, et ses nombreuses anecdotes (Corentin... Thomas...), ou sa disponibilité en cas de crash d'ordi! Merci également à Pierre Frédéric Sibeud pour sa gentillesse et son savoir faire qui a bien souvent été déterminant pour le montage de manip

Jean Paul Leggeri a joué un rôle crucial dans la réussite de cette thèse en dessinant et en réalisant le cryostat magnéto-optique. Je lui dis un grand merci, ainsi qu'à tous les techniciens de cryogénie du CRTBT, et du SERAS.

Ces trois années n'auraient pas été aussi agréables sans la bonne humeur qui règne au CRETA : je pense notamment à tous les thésards et post-docs : Anca pour son grand sourire (oups...) et son aide dans les manip MO ou de courant critique, Jean et ses débats

*entièrement réalisé sans café

philosophiques, Antoine avec ses BD, qui m'a permis de faire des figures de pôles sur des rubans BI2212, Tristan et Andréa, et leur "boîte à sardine" ... Merci aussi à tout le personnel du CRETA : Patricia de Rango, Sophie Rivoirard, Marie Dominique Bernardinis, et Paul Chometon, pour leur bonne humeur et leur aide pour les petits problèmes ou soucis quotidiens

Cette thèse m'a permis de collaborer avec de nombreuses personnes qui m'ont transmis un peu de leurs savoirs et de leurs expériences. Parmi eux,

Catherine Villard pour son aide sur les expériences et théories sur les couches minces, et pour m'avoir permis de pouvoir étudier les Coated Conductors en MO

Tous les techniciens et ingénieurs de Nanofab pour leur aide en salle blanche lors des gravures ou dépôts de couches minces : Bruno Fernandez, Christophe Lemonias, et bien sur Thierry Fournier et Thierry Crozes

Merci à Jean-Louis Soubeyroux pour les spectres θ 2θ

Merci à Philippe Odier pour les spectres RX de Coated Conductors

Merci à André Sulpice pour les expériences d'aimantation sur les massifs YBCO

Merci également à tous les thésards et post docs du Laboratoire de Cristallographie : Virginie, Hervé M., Delphine, Hervé P., Aude, Jean, Antoine, Albin, Karol, Lauro, Christiane et Maud pour leurs amitiés et leurs encouragements.

Merci à tous les non permanents, CDD et stagiaires du CRETA, à commencer par Laure Gallien et Olivier Carré, qui ont travaillé sur la manip MO, Merci à Jean luc, Ludovic, Stéphane, Vincent et Sylvain Leblanc ainsi qu'à Franck Gaucherand pour leur humour et leur convivialité. Merci à Bertrand, Sophie, Madeleine, Estelle, Thomas, Mariana, Evangeline, Nathalie, pour les activités et barbec' multiples, bien utiles pour se décontracter en phase finale de rédaction.

Enfin merci à Virginie pour m'avoir soutenu, aidé et supporté au quotidien en m'apportant quiétude et réconfort durant cette fin de travail de thèse.

Résumé

Ce travail a été consacré à la réalisation et l'utilisation d'un dispositif d'imagerie Magnéto-Optique (MO) pour l'étude des matériaux supraconducteurs. La principale originalité de ce dispositif est de permettre des mesures sous courant de transport (30A), sous champ magnétique (jusqu'à 100mT), et/ou sous contrainte axiale (80kg maximum).

Les études MO ont notamment porté sur les matériaux supraconducteurs à haute température critique élaborés ou étudiés au CNRS-CRETA et laboratoire de Cristallographie. En particulier, un dispositif de texturation par défilement sous champ magnétique de rubans multifilamentaires de Bi2212 a été mis au point. Connaître précisément les conditions de texturation pour chaque échantillon permet en effet de mieux interpréter les données issues des caractérisations, et notamment les images MO. Nous avons pu mettre en évidence par des observations MO que la texturation sous champ magnétique améliore le piégeage et la texture des filaments, notamment ceux situés au centre des rubans. Par ailleurs le courant critique mesuré à 4,2K est augmenté de 30 à 40% grâce à la texturation sous champ magnétique.

Dans les massifs YBCO, nous avons mis en évidence grâce aux images MO que l'adaptation du taux d'oxygène dans l'atmosphère du four lors des phases de montée et descente en température est cruciale pour l'obtention d'un dopage homogène en oxygène. L'étude effectuée grâce à l'imagerie MO a par ailleurs révélé que le perçage d'un réseau de trous permet une amélioration significative de la qualité de la texture et de la densité locale de courant critique.

Les Coated Conductors fournis par Theva[©] ont également fait l'objet d'études MO. Des défauts spécifiques, en forme d'étoiles et dus à la délamination de la couche tampon de MgO ont pu être observés. Les observations MO sous contrainte axiale in situ ont révélé que le courant critique était limité par l'apparition de bandes de contraction (Lüders Bands) dans le substrat, induisant des fissures dans les couches tampon et supraconductrice. Ces fissures ont été observées pour la première fois en MO au cours de cette thèse. L'imagerie MO a également permis de mettre en évidence la présence de fissures horizontales dues à la compression latérale de la couche MgO.

Enfin des mesures en courant de transport de films minces ont été effectuées en parallèle avec des observations MO. Il apparaît que les défauts créés artificiellement par lithographie n'entraînent pas une différence mesurable sur la densité de courant critique (bien que la densité de courant locale dépasse le J_c), mais plutôt une augmentation de la résistivité de flux flow ou de flux creep.

Table des matières

Introduction générale	1
1 Généralités : L'imagerie magnéto-optique pour les matériaux supraconducteurs	7
1.1 Le principe de l'imagerie Magnéto-Optique (MO)	10
1.1.1 La couche active : Le grenat à effet Faraday	10
1.1.2 Origine de l'effet Faraday	11
1.1.2.1 Modèle diamagnétique de l'effet Faraday	11
1.1.2.2 Description microscopique de l'effet Faraday	14
1.1.3 Élaboration et propriétés physiques des couches de type grenats YIG	15
1.1.3.1 Élaboration	15
1.1.3.2 Propriétés physiques : dépendance avec la température et la longueur d'onde	16
1.1.4 Utilisation pratique des grenats	17
1.2 Imagerie MO et propriétés des matériaux supraconducteurs	18
1.2.1 Rappels sur la supraconductivité	18
1.2.1.1 Les paramètres de la supraconductivité	18
1.2.1.2 La température critique	19
1.2.1.3 Le champ critique H_c	19
1.2.1.4 La densité de courant critique	20
1.2.2 Comportement sous champ magnétique	21
1.2.2.1 Modèle de Bean	22
1.2.2.2 Visualisation MO	25
1.2.3 Transport de courant	26
2 Le dispositif expérimental	33
2.1 Réalisation et description du dispositif d'imagerie Magnéto Optique	36
2.1.1 Les dispositifs existants et leurs caractéristiques	36

2.1.2	Dimensionnement du cryostat : aspects mécaniques et thermiques . . .	38
2.1.2.1	Aspects mécaniques	38
2.1.2.2	Dimensionnement des bobines de champ magnétique . . .	38
2.1.2.3	Évaluation des pertes thermiques	39
2.1.2.4	Viabilité du cryostat	42
2.1.3	Description du dispositif d'imagerie MO réalisé au CRETA	42
2.1.3.1	Le cryostat à flux continu d'hélium	43
2.1.3.2	Le microscope	46
2.1.3.3	La caméra CCD à rendement quantique élevé	48
2.1.4	Utilisation pratique et précautions expérimentales	49
2.1.4.1	Mise en place de l'échantillon	49
2.1.4.2	Pose du grenat MO	50
2.1.4.3	Mise en froid	50
2.1.4.4	Observation et imagerie MO	51
2.2	Exploitation quantitative des images MO	52
2.2.1	Étalonnage des grenats : correspondance entre intensité lumineuse et valeur du champ magnétique	52
2.2.2	Procédure pour l'obtention de cartes de champ	53
2.2.2.1	Principe	53
2.2.2.2	Aspects pratiques	54
2.2.2.3	Le programme de traitement d'image	55
2.3	Principe de l'inversion du courant et améliorations possibles	57
2.3.1	L'obtention de cartes de courant	57
2.3.2	Améliorations possibles	58
2.3.2.1	Utilisation d'un rotateur Faraday	58
2.3.2.2	Filtrage	60
2.3.2.3	Études dynamiques en transport	60

3 Les rubans multifilamentaires de Bi2212 : Élaboration par texturation et études magnéto optiques 65

3.1	Présentation des rubans multifilamentaires de Bi2212	68
3.1.1	La famille des céramiques supraconductrices	68
3.1.2	Enjeux industriels des rubans de Bi2212	69
3.2	Texturation de rubans multifilamentaires supraconducteurs Bi2212 sous champ magnétique	70
3.2.1	Le matériau Bi2212	70
3.2.1.1	Un matériau anisotrope	70

3.2.1.2	Piégeage intrinsèque et extrinsèque	73
3.2.1.3	Régime dimensionnel dans Bi2212 et détermination des angles de désorientation moyenne inter grains.	75
3.2.2	Réalisation du dispositif de texturation par défilement sous champ magnétique et optimisation des paramètres de fusion	78
3.2.2.1	Élaboration et texturation de rubans multifilamentaires Bi2212	78
3.2.2.2	Les atouts du procédé de défilement sous champ magnétique	79
3.2.2.3	La réalisation du dispositif de défilement sous champ . . .	81
3.2.2.4	Optimisation des paramètres de la texturation sous champ magnétique	83
3.3	Amélioration des propriétés physiques grâce au défilement sous champ magnétique	85
3.3.1	Imagerie MO de rubans Bi2212 après texturation et oxygénation . .	85
3.3.1.1	Préparation des rubans multifilamentaires pour les observations MO	85
3.3.1.2	Études MO de rubans multifilamentaires Bi2212	86
3.3.2	Effet du champ magnétique sur la qualité de la texture et les propriétés supraconductrices des rubans de Bi2212	87
3.3.2.1	Analyses MEB	87
3.3.2.2	Tests en courant	87
3.3.2.3	Détermination des angles de désorientation θ^* et α^*	88
3.3.2.4	Analyses RX	89
3.3.2.5	Imagerie MO	91
3.3.2.6	Bilan : les gains obtenus grâce au défilement sous champ magnétique	93
3.4	L'outil magnéto optique pour l'étude de la redistribution des courants en champ propre et sous contrainte axiale.	95
3.4.1	Étude en courant de transport	95
3.4.1.1	Images MO en champ propre	95
3.4.1.2	Effet de la superposition d'un courant de transport et d'un champ magnétique extérieur sur la répartition du flux . .	96
3.4.2	Effet d'une contrainte axiale sur les rubans de Bi2212	98
3.4.2.1	Comportement sous contrainte	98
3.4.2.2	Corrélations avec les images magnéto optiques	99

4 Imagerie MO pour l'optimisation des massifs YBCO et la caractérisation des Coated Conductors	107
4.1 L'imagerie magnéto optique pour l'optimisation du procédé d'élaboration de massifs YBCO	110
4.1.1 Les objectifs	110
4.1.2 Le matériau $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	111
4.1.2.1 Structure cristallographique	111
4.1.2.2 Physico-Chimie	112
4.1.2.3 Les propriétés supraconductrices du matériau $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	113
4.1.3 Élaboration de matériaux massifs YBCO supraconducteurs	114
4.1.3.1 La technique de top-seeding melt-texturing	114
4.1.3.2 Les défauts d'homogénéité à l'issue de la croissance	115
4.1.3.3 L'oxygénation des pastilles YBCO	119
4.1.3.4 Élaboration de larges monodomains troués	123
4.1.4 Amélioration de l'homogénéité du dopage en oxygène par le réseau de trous	124
4.1.4.1 Répartition du flux magnétique dans un échantillon de référence	124
4.1.4.2 Comparaison d'un échantillon plein et d'un échantillon troué après texturation ("post-troué")	125
4.1.5 Influence des trous sur la texturation et optimisation du processus d'oxygénation	128
4.1.5.1 Influence du réseau de trous sur l'homogénéité des massifs :	129
4.1.5.2 Optimisation du procédé d'oxygénation	130
4.1.6 Bilan : amélioration des propriétés physiques des massifs YBCO	134
4.2 Imagerie MO de Coated Conductors YBCO et DyBCO	135
4.2.1 La problématique des matériaux polycristallins	135
4.2.2 Structure et élaboration des Coated Conductors	137
4.2.3 Microstructure et caractérisation MO	140
4.2.3.1 Préparation des échantillons pour l'imagerie MO et précautions expérimentales	140
4.2.3.2 Le piégeage et la granularité dans les Coated Conductors	141
4.2.3.3 Défauts liés à la couche de MgO	143
4.2.3.4 Variation de J_c en fonction de la longueur des CC	145
4.2.3.5 Caractérisations MO de CC élaborés par un procédé autre que l'ISD	146

4.2.4	Bilan : apport de l'imagerie MO pour l'étude des Coated Conductors	148
-------	--	-----

5	Transport de courant dans les couches minces et Coated Conductors sous contrainte en imagerie MO	155
5.1	Couches minces YBCO en champ propre	158
5.1.1	Le transport de courant en imagerie MO	158
5.1.1.1	Préparation des échantillons	158
5.1.1.2	Observations MO et comparaison avec un modèle théorique	159
5.1.2	Études MO en champ propre : corrélation avec les courbes intensité/potentiel	161
5.1.2.1	Effet d'un défaut sur la redistribution locale du courant .	161
5.1.2.2	Corrélation avec les mesures locales de courant critique . .	163
5.1.2.3	Évolution de la résistivité flux-creep / flux-flow	166
5.1.3	Bilan : l'imagerie MO pour les couches minces en transport	168
5.2	Imagerie MO de Coated Conductors sous contrainte axiale	170
5.2.1	Les propriétés mécaniques du substrat : la présence des bandes de Lüders	170
5.2.1.1	Rappel de mécanique des solides	170
5.2.1.2	Comportement sous contrainte axiale	171
5.2.1.3	Amélioration de la tenue du substrat hastelloy C276 et comparaison avec un substrat texturé	173
5.2.2	Comportement sous contrainte des coated conductors	174
5.2.2.1	Courant critique en fonction de la contrainte et apparition des failles	174
5.2.2.2	Effet d'un relâchement de la contrainte	176
5.2.3	Images MO in situ de CC sous contrainte	178
5.2.3.1	Apparition des failles et résistivité en transport	178
5.2.3.2	Courant critique et dynamique d'apparition des failles en MO	181
5.2.4	Bilan : les CC sous contrainte	183
	Conclusion générale	189

Introduction générale

L'histoire de la supraconductivité débute en 1911 en Hollande dans l'équipe de H.K. Onnes. Il tente à l'époque de répondre à la question suivante : la résistivité tend-elle vers zéro lorsqu'on s'approche du zéro absolu ou atteint-elle une valeur limite comme le prévoit Matthiessen ? L'équipe concentre ses recherches sur le mercure car il est possible de le distiller et de l'obtenir à l'état très pur. Cette étude révèle que la résistivité du mercure semble disparaître juste au dessous de 4K [1]. La disparition de la résistivité est donc la première manifestation du phénomène de supraconductivité.

Par la suite les recherches dans ce domaine s'intensifient et conduisent au développement des supraconducteurs métalliques dits à basse température critique tels que Sn, In, Pb...[2] puis des alliages comme le niobium titane (Nb-Ti) [3] aujourd'hui utilisé dans la majorité des bobines supraconductrices. La découverte en 1986 de nouveaux supraconducteurs dits à "haute température critique" permet de réduire les coûts cryogéniques [4], [5], [6]. Ceci a ouvert la voie à de nouvelles applications de ces supraconducteurs en ce qui concerne les courants forts, citons par exemple la limitation et le transport du courant ou la lévitation magnétique et les bobines supraconductrices. Les principaux supraconducteurs à hautes températures critiques susceptibles de répondre à ces attentes sont les céramiques de types YBCO et BiSrCaCuO. Or les propriétés des supraconducteurs sont déterminées essentiellement par la distribution du courant et le piégeage des vortex dans le matériau. Il est donc essentiel de disposer à la fois de méthodes de caractérisation globales mais aussi locales telles que l'imagerie Magnéto-Optique (MO) qui fait l'objet de cette thèse.

Les premières observations MO de distributions de champ magnétique dans des su-

praconducteurs de type-I ont été réalisées en 1957 par Alers [7] en utilisant des solutions à base de nitrate de sodium comme révélateur magnéto-optique. Par la suite, Kirchner [8] utilisa des grenats à l'euporium améliorant grandement la résolution spatiale. A la fin des années 80, l'équipe de Polyanski utilise des grenats à base d'yttrium [9]. Ces grenats possèdent un fort effet Faraday de 4 à 300K contrairement aux composés à l'euporium limités aux basses températures ($T \leq 20K$). Ces grenats présentent en outre le grand avantage d'être réutilisables. C'est avec ce type de grenats que nous avons choisi de travailler.

Les familles d'échantillons étudiées au cours de cette thèse sont toutes élaborées ou étudiées au CRETA (massifs YBCO, rubans de Bi2212 et Coated Conductors). Des dispositifs de caractérisations "globales" sont déjà présents au sein du laboratoire : il s'agit de mesures de courant critique, de tenue sous champ et de résistivité. L'imagerie MO vient en complément de ces techniques, car elle permet une visualisation rapide, directe et locale (précision de l'ordre du micromètre) de la répartition du flux magnétique à l'intérieur du matériau. Elle est en cela complémentaire des techniques comme l'imagerie STM ou les sondes de Hall car elle permet des études en dynamique ($t \sim ms$), ce qui s'avère être un précieux avantage. De plus, des mesures MO sous courant de transport ou sous traction sont possibles avec notre dispositif, et constituent les deux grandes originalités de notre dispositif. Grâce à l'imagerie MO, il est possible de déterminer localement les facteurs de piégeage et la dynamique du réseau de vortex, que ce soit sous champ magnétique, en flux piégé, en courant de transport, ou sous contrainte.

Dans un premier chapitre, nous présenterons le principe de l'imagerie MO et son utilité pour l'investigation des propriétés supraconductrices. Les différents types de matériaux supraconducteurs étudiés par imagerie MO seront détaillés plus précisément par la suite.

Nous détaillons dans le chapitre 2 le premier objectif de cette thèse, à savoir la réalisation du dispositif MO, avec notamment la fabrication du cryostat à flux continu d'hélium, qui répond à un cahier des charges bien précis. Les difficultés de conception portant sur les dimensionnements mécanique et thermique sont mises en avant. La réalisation du cryostat a en partie été financée par la région Rhône-Alpes grâce aux deux projets régionaux HYFTMAMOG et SUPERFLEX.

L'élaboration et l'étude MO des rubans multifilamentaires au Bi2212 fait l'objet du troisième chapitre. Ce travail s'inscrit dans la continuité de celui réalisé par E. Flahaut [10]. Ces rubans de Bi2212 présentent de grands avantages pour une utilisation à grande échelle : ils sont faciles à mettre en forme par voie mécanique, stables chimiquement à température ambiante, et supportent bien l'humidité. L'objectif est ici de mettre en évidence l'effet d'un champ magnétique élevé (5T) sur les propriétés physiques, et notamment supraconductrices, des rubans. Il nous a donc semblé impératif de disposer à la fois d'un dispositif de texturation sous champ magnétique et également des moyens de caractérisation, afin d'optimiser rapidement et efficacement le procédé de texturation sous champ magnétique. Ce dispositif de défilement sous champ a été réalisé en début de thèse, le point délicat étant l'insertion d'une bobine à champ horizontal sur le trajet du ruban pendant la phase de texturation. Les rubans élaborés sont ensuite caractérisés, notamment par imagerie MO : la qualité et la granularité des rubans est directement visible, et l'effet du champ magnétique sur la qualité de la texturation est quantifiable en MO.

Les études MO de matériaux YBCO sont présentées dans le quatrième chapitre. Il s'agit des massifs YBaCuO élaborés au CRETA par X. Chaud ainsi que des Coated Conductors (CC) élaborés par Theva[©] et étudiés au laboratoire par A. Antonevici et C. Villard. L'élaboration des massifs YBCO, et particulièrement l'étape d'oxygénation, est très délicate à maîtriser. L'imagerie MO est utilisée pour déterminer la qualité locale du dopage en oxygène en fonction du traitement d'oxygénation utilisé. L'influence du perçage d'un réseau de trous, supposé améliorer la prise d'oxygène des échantillons, est visualisée grâce à des comparaisons MO d'échantillons troués et non troués. L'apport de l'imagerie MO est essentiel, puisqu'elle permet de progresser vers la fabrication d'échantillons massifs idéaux, i.e. uniformément dopés, et à température critique élevée. Enfin les images MO sur des CC possédant des microstructures granulaires différentes ont été étudiées dans ce chapitre du mémoire.

Le chapitre 5 met en avant les deux originalités de notre cryostat, à savoir la possibilité de faire des expériences MO en traction (80kg maximum) et/ou en transport (30A maximum). Le courant critique des couches minces a pu être estimé sur les images MO, et comparé aux mesures globales. L'imagerie MO est ici décisive car les défauts limitant le courant apparaissent clairement, ce qui n'est pas toujours le cas avec des me-

surens classiques de courant critique. Ces défauts peuvent être présents dans les dispositifs industriels, notamment en limitation du courant, et mener à la destruction locale du supraconducteur. Dans la dernière partie, l'imagerie MO de CC sous contrainte a permis de suivre in situ la formation et la propagation des failles dues à la déformation particulière du substrat en hastelloy C276. L'imagerie MO nous permet d'observer directement les cracks des couches tampon et supraconductrice, qui correspondent pour le substrat au phénomène dit des "bandes de Lüders".

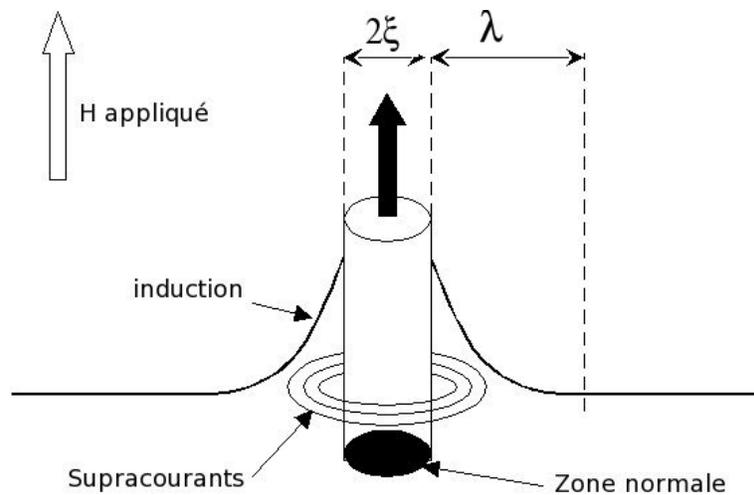
Bibliographie

- [1] HK Onnes. The superconductivity of mercury. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, pages 122–124, 1911.
- [2] W.Buckel. *Superconductivity Fundamentals and Applications*. 1991.
- [3] R. Simon and A. Smith. *Superconductors*. Plenum Press - New York and London, 1968.
- [4] J.G. Berdnorz and K.A. Muller. Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64(2) :189–193, 1986.
- [5] M.K. Wu J.R. Ashburn C.J. Torng P.H. Hor R.L. Meng L. Gao Z.J. Huang Y.Q. Wang and C.W. Chu. Superconductivity at 93 k in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett*, 58(9) :908–910, 1987.
- [6] C. Michel M. Hervieu M.M. Borel A. Grandin F. Deslandes J. Provost and B. Raveau. Superconductivity in the bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, 68(4) :421–423, 1987.
- [7] P.B. Alers. Structure of the intermediate state in superconducting lead. *Phys Rev*, (105) :104–108, 1957.
- [8] H.Kirchner. Improved Faraday technique for observing magnetic structures in superconductors. *Phys. Lett. A*, A30 :437–438, 1969.
- [9] A.A. Polyanski V.K. Vlasko-Vlasov M.W. Indenbom and V.I.Nikitenko. *Sov. Tech. Phys. Lett*, 15 :872, 1989.
- [10] E.Flahaut. *Mise en place d'un procédé de fusion par défilement pour des rubans multifilamentaires supraconducteurs de Bi2212 à matrice argent*. 2003.

Chapitre 1

Généralités : L'imagerie

magnéto-optique pour les matériaux supraconducteurs



Représentation schématique d'un vortex.

Sommaire

1.1	Le principe de l'imagerie Magnéto-Optique (MO)	10
1.1.1	La couche active : Le grenat à effet Faraday	10
1.1.2	Origine de l'effet Faraday	11
1.1.3	Élaboration et propriétés physiques des couches de type grenats YIG	15
1.1.4	Utilisation pratique des grenats	17
1.2	Imagerie MO et propriétés des matériaux supraconducteurs	18
1.2.1	Rappels sur la supraconductivité	18
1.2.2	Comportement sous champ magnétique	21
1.2.3	Transport de courant	26

Introduction

L'étude des propriétés des matériaux supraconducteurs, c'est-à-dire les propriétés locales de piégeage s'effectue grâce à diverses techniques qui permettent de déterminer le champ magnétique local à l'intérieur ou à la surface des échantillons supraconducteurs. Il existe différentes techniques pour obtenir des cartes de champs magnétiques dans un supraconducteur, que l'on classe en deux familles : l'une dite à balayage, l'autre dite globale.

La microscopie à effet Hall [1] et la microscopie à balayage par sonde SQUID [2], [3] sont des techniques à balayage. Les techniques de décoration de Bitter [4], d'holographie électronique [5], [6] sont des méthodes globales. L'imagerie magnéto optique (MO) est elle aussi une méthode globale.

Les techniques à balayage offrent en général de bonnes résolutions spatiale (inférieure au micromètre) et magnétique (juqu'à la dizaine de microteslas pour le SQUID [7], et une centaine de microteslas pour les sondes de Hall [8]). Par contre ces techniques ne permettent pas d'imager rapidement toute la surface d'un échantillon et il est difficile de réaliser des mesures instantanées avec ces dispositifs.

Les techniques globales sont plus rapides voire instantanées, et cela avec une assez bonne résolution spatiale. Cette résolution dépend de la taille des particules magnétiques pour les techniques de décoration, et est de l'ordre du micromètre pour l'holographie et l'imagerie MO. La résolution magnétique est de l'ordre de 0,1mT. Les techniques globales sont en cela complémentaires des méthodes à balayage. L'imagerie MO possède de plus la propriété d'être instantanée et non perturbative puisque l'on n'injecte aucune particule magnétique sur l'échantillon, ce qui n'est par exemple pas le cas avec la technique de décoration de Bitter. L'imagerie Magnéto Optique (MO) permet de déterminer localement et en temps réel la distribution du champ magnétique et donc des courants à la surface d'un supraconducteur : on image directement la répartition des vortex. A titre d'exemple, de nombreuses investigations ont été réalisées en MO pour l'optimisation des couches minces supraconductrices [9].

Dans une première partie, nous nous intéressons au principe de l'imagerie MO avant d'aborder dans la seconde partie son utilisation pour la mise en évidence de quelques propriétés des supraconducteurs.

1.1 Le principe de l'imagerie Magnéto-Optique (MO)

1.1.1 La couche active : Le grenat à effet Faraday

La technique d'imagerie magnéto optique s'appuie sur l'effet Faraday : à la traversée d'un milieu optiquement actif, le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement tourne sous l'action d'un champ magnétique extérieur ($\mu_0 * H_{ext}$). Dans ce qui suit, nous considérerons que la direction de propagation de la lumière (axe z) est aussi celle d'application du champ magnétique. Dans le cas contraire, seule la projection du champ magnétique sur l'axe de propagation de la lumière est prise en compte.

A faible champ, la rotation du plan de polarisation, dite rotation Faraday, suit la loi : $\theta_f = V * H * d$, où θ_f est la rotation Faraday (Fig. 1.1)

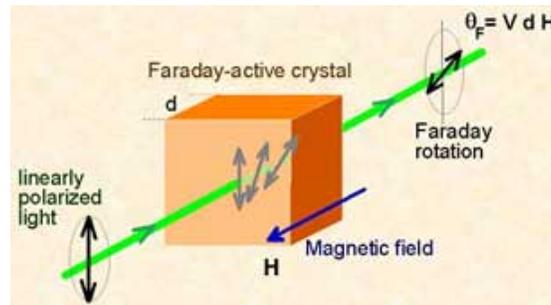


FIG. 1.1: illustration de l'effet Faraday : V est la constante de Verdet, caractéristique du matériau, d le trajet optique dans ce matériau, et H le champ appliqué.

Au-delà d'un certain champ appliqué, dit champ d'anisotropie H_{anis} , cette relation n'est plus valable, et la rotation Faraday θ_f sature rapidement. Ceci vient du fait qu'au-delà de H_{anis} , l'aimantation est complètement « retournée », c'est-à-dire alignée avec la direction de propagation de la lumière. Or la rotation Faraday est directement liée au comportement des électrons dans le matériau magnéto optique, donc à l'aimantation M_s dans ce matériau (Fig. 1.2).

Une caractéristique importante de cet effet Faraday est que la rotation du plan de polarisation de la lumière est indépendante du sens de propagation de la lumière dans le matériau. Lors d'une double traversée du milieu optiquement actif par la lumière, par exemple suite à une réflexion à l'interface, les effets magnéto optiques s'ajoutent. C'est cette utilisation en lumière réfléchie qui nous intéresse en imagerie MO.

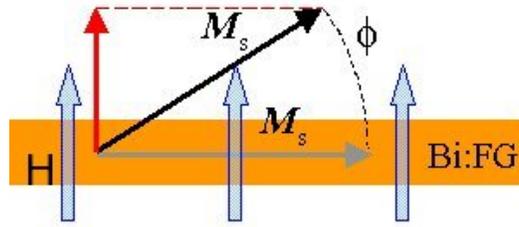


FIG. 1.2: illustration de la rotation de l'aimantation du matériau MO par application d'un champ extérieur H .

Actuellement, il existe deux grands types de grenats à effet Faraday utilisés pour l'imagerie MO des supraconducteurs :

- Les grenats à l'euprium, EuS et EuSe utilisés à basse température ($T \leq 20K$) [10], [11]. Ils possèdent des champs d'anisotropies de plusieurs teslas.
- Les grenats YIG (Yttrium Iron Garnet), possèdent une forte rotation Faraday (de l'ordre du degré par micromètre) et sont utilisables de 4 à 300K. En revanche le champ d'anisotropie n'est que de quelques centaines de milliteslas. Ce sont ces grenats que nous utilisons et dont nous allons discuter les caractéristiques et propriétés.

1.1.2 Origine de l'effet Faraday

1.1.2.1 Modèle diamagnétique de l'effet Faraday

Le modèle classique du mouvement de l'électron de Lorentz et les relations de Maxwell permettent d'expliquer l'effet Faraday [12]. L'équation décrivant le mouvement d'un électron dans un champ électrique oscillant et sous un champ magnétique appliqué \mathbf{H}_a (c'est-à-dire \mathbf{M} dans la matière) s'écrit :

$$m * \frac{\delta^2 \mathbf{r}}{dt^2} + b \frac{d\mathbf{r}}{dt} + k_0 \mathbf{r} = e \mathbf{E}_0 e^{j\omega t} + e \mu_0 \frac{d\mathbf{r}}{dt} \wedge \mathbf{H}_a \quad (1.1)$$

Avec

- e charge électronique
- m masse de l'électron
- k_0 raideur apparente
- b constante d'amortissement
- \mathbf{r} déplacement de l'électron
- \mathbf{E}_0 amplitude du champ électrique vu par l'électron
- ω pulsation du champ électrique appliqué

De cette équation 1.1, on obtient un système d'équations couplées par la force de Lorentz $\frac{d\mathbf{r}}{dt} \wedge \mathbf{H}_a$. Le dipôle électrique induit par le mouvement des électrons est :

$\mathbf{P} = Ne\mathbf{u}$ où N est le nombre d'électrons par unité de volume, \mathbf{u} est le vecteur directeur

$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi]\mathbf{E}$ où $[\chi]$ est le tenseur de susceptibilité du vide.

On peut ainsi obtenir $[\chi]$ et $[\varepsilon] = \varepsilon_0(1 + [\chi])$.

En utilisant le fait que la propagation des ondes électromagnétiques dans le milieu optiquement actif est décrit par les équations de Maxwell, on trouve l'équation d'onde :

$$\mathbf{k} \wedge (\mathbf{k} \wedge \mathbf{E}) + k_0^2(1 + \varepsilon)\mathbf{E} = 0 \quad (1.2)$$

La solution donne les indices de réfraction des modes propres :

$$(n_{\pm}) = 1 + \chi_{xx} \pm j * \chi_{xy} \quad (1.3)$$

Il apparaît donc que les modes propres de propagation dans ce milieu sont des ondes polarisées circulairement, l'une gauche, l'autre droite. S'il n'existe pas de différence d'absorption entre ces deux mode propres, la polarisation incidente tourne d'un angle θ donné par

$$\theta = \theta_f * d = (n^+ - n^-)\pi \frac{d}{\lambda} \quad (1.4)$$

où d est la distance parcourue par la lumière dans le matériau MO. Dans le cas d'une différence d'absorption entre les deux modes propres n^+ et n^- , on définit l'ellipticité Faraday (en degré/cm) :

$$\psi = \psi_f * d = \text{Im}(n^+ - n^-) \pi \frac{d}{\lambda} \quad (1.5)$$

On parle alors de dichroïsme et les indices de réfraction n^+ et n^- sont alors des nombres complexes (Fig. 1.3).

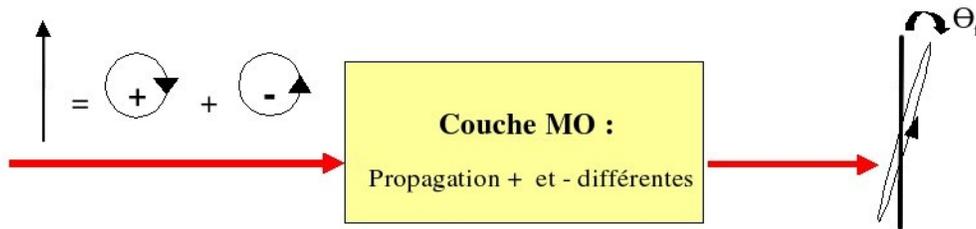


FIG. 1.3: le modèle diamagnétique classique : une onde plane polarisée rectilignement subit une rotation θ_f de son plan de polarisation. Par ailleurs l'onde de sortie est polarisée elliptiquement, avec une ellipticité ψ_f .

Pour des applications en imagerie MO, il est essentiel que le grenat présente à la fois une forte rotation Faraday et une faible ellipticité Faraday. Une ellipticité trop élevée conduirait à une luminosité résiduelle qui diminuerait le contraste et donc la qualité de l'image MO.

Dans le cadre de ce modèle, la rotation Faraday est bien proportionnelle au champ magnétique appliqué, H_a et à la distance parcourue dans le matériau. Il apparaît également que ce modèle rend compte de la variation de la rotation Faraday avec la longueur d'onde et donne les bons modes propres pour la propagation du champ électrique dans la matière.

On retrouve aussi le fait que seule joue la direction de \mathbf{H}_a (et donc dans la matière de \mathbf{M}), et pas le sens de \mathbf{E} . En fait cette théorie classique donne qualitativement de bonnes explications et de bons résultats, mais n'est pas suffisante pour expliquer les propriétés de certains grenats ferro- ou ferrimagnétiques. Ces grenats possèdent en effet des rotations Faraday beaucoup plus importantes qui ne peuvent être expliquées qu'à l'aide de la mécanique quantique et du couplage Spin-Orbite [13], [14], [15], et non plus seulement avec une théorie classique diamagnétique. De plus la rotation et l'ellipticité

Faraday varie beaucoup avec la température et la longueur d'onde du rayonnement [16], ce qui n'apparaît pas dans le modèle diamagnétique classique.

1.1.2.2 Description microscopique de l'effet Faraday

On considère dans le modèle quantique que chaque type d'ion présent dans le matériau magnéto optique se comporte comme une somme d'oscillateurs ayant chacun une fréquence de résonance correspondant à des transitions possibles entre l'état initial et un état excité de l'ion [12]. L'expression de l'indice de réfraction des modes propres est alors :

$$(n_{\pm})^2 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_a p_a \sum_b \left[\frac{f_{ba}^{\pm}}{\omega_{ba}^2 - \omega^2 + j\omega\gamma_{ba}} \right] \quad (1.6)$$

a décrit les états d'occupation (qui ont chacun une probabilité d'occupation p_a)

b décrit les états excités dont l'écart entre niveaux d'énergie vérifie $\Delta E = \hbar\omega_{ba}$

f_{ba}^{\pm} représente la force de l'oscillateur du point de vue classique, i.e. la probabilité de transition entre l'état a et l'état b dans le modèle quantique

γ_{ba} paramètre d'amortissement

Dans les grenats ferro ou ferrimagnétiques, l'effet Faraday est essentiellement dû à une levée de dégénérescence des niveaux excités de certains ions pour les ondes polarisées droite (+) et gauche (-) [14],[17]. Dans ce modèle, la rotation Faraday a essentiellement un comportement résonant : elle est très importante au voisinage de ω_{ba} et sa dépendance en fréquence est très différente de celle de la contribution diamagnétique à l'effet Faraday. Il n'est pas possible de définir une constante de Verdet dans les matériaux ferro ou ferrimagnétiques car la rotation Faraday dépend de la longueur d'onde du rayonnement et de la température (Tab. 1.1, Tab 1.2).

Matériau	λ (nm)	$V(^{\circ}/cm.A.m^{-1})$	$\theta_f(^{\circ}/cm)$
Diamant	590	$1,9 * 10^{-7}$	$1,52 * 10^{-3}$
Verres (Crown)	590	$3,4 * 10^{-6}$	$2,71 * 10^{-2}$
Zinc séléénide	633	$1,9 * 10^{-4}$	1,51

TAB. 1.1: constante de Verdet et rotation Faraday spécifique équivalente pour 10mT de quelques matériaux diamagnétiques

Matériau	T(K)	λ (nm)	θ_f ($^\circ$ /cm)
Fer	300	633	$3,5 * 10^5$
EuSe	4,2	750	$1,45 * 10^5$
$(YBi)_3Fe_5O_{12}$	300	510	$6,2 * 10^4$
$(YBi)_3Fe_5O_{12}$	300	633	$1,93 * 10^4$
$(YBi)_3Fe_5O_{12}$	10	633	$2,5 * 10^4$

TAB. 1.2: rotation Faraday spécifique pour quelques matériaux ferro- ou ferrimagnétiques

Nous cherchons pour notre dispositif des grenats possédant une rotation Faraday élevée et la plus constante possible en fonction de la température et de la longueur d'onde. Nous avons choisi d'utiliser des grenats de type ferrimagnétique, essentiellement dopés au bismuth pour leur rotation élevée et leur facilité d'utilisation. Les niveaux excités responsables des propriétés magnéto optiques de ces grenats YIG dopés au bismuth sont essentiellement les niveaux excités des ions Fe^{3+} et Bi^{3+} .

1.1.3 Élaboration et propriétés physiques des couches de type grenats YIG

1.1.3.1 Élaboration

Les couches de grenats YIG sont élaborées par épitaxie en phase liquide. Ces grenats possèdent une forte rotation Faraday qui reste proportionnelle au champ externe appliqué tant que $H < H_{anis}$. Le champ d'anisotropie sera donc une caractéristique importante de la réponse MO des grenats. Un grenat à aimantation perpendiculaire possède un faible champ d'anisotropie et sa rotation Faraday sature rapidement. Inversement, un grenat à aimantation parallèle au plan de la couche et à fort champ d'anisotropie voit sa rotation Faraday varier plus lentement.

Pour notre application, nous utilisons de préférence des grenats à aimantation dans le plan afin d'avoir une rotation Faraday adaptée aux champs magnétiques rencontrés à la surface du matériau étudié, qui est de quelques dizaines de teslas. Il est souhaitable de disposer de grenats possédant des champs d'anisotropie différents afin d'adapter le grenat aux caractéristiques du matériau étudié. Ce type de grenat nous permet d'éviter le parasitage de l'image par les structures magnétiques en domaines, contrairement aux

grenats à aimantation perpendiculaire au plan (Fig.1.4).

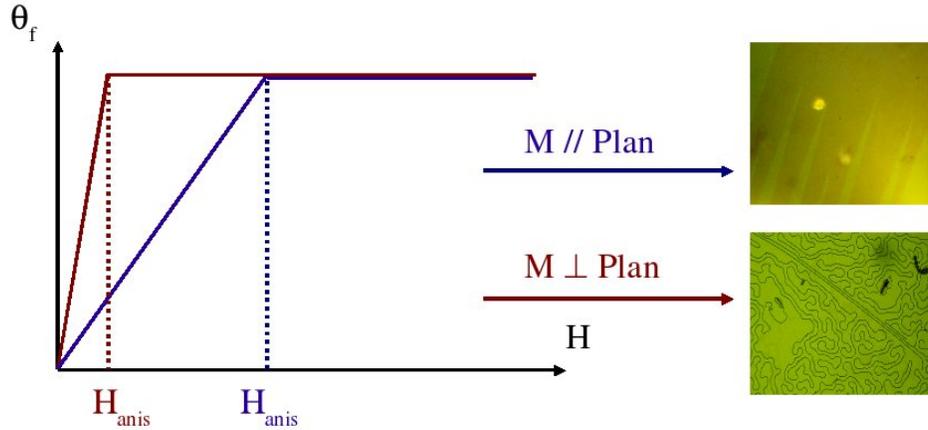


FIG. 1.4: rotation Faraday en fonction du champ magnétique appliqué pour un grenat à aimantation dans le plan ($M_{//}$) ou perpendiculaire (M_{\perp}). On note la présence de domaines magnétiques dans le cas perpendiculaire.

Une des difficultés vient du fait qu'il n'existe actuellement que peu d'équipes capables de produire des grenats YIG à forte rotation Faraday et à aimantation dans le plan. Des collaborations ont été menées avec différents experts, tels que E. Il'Yashenko **Université d'Oslo**, H.Dötsch de l'**Université d'Osnabrück** et B.Ferrand du **CEA-LETI**.

1.1.3.2 Propriétés physiques : dépendance avec la température et la longueur d'onde

L'équation 1.4 nous indique que dans le cas diamagnétique, la rotation Faraday dépend de la longueur d'onde. C'est également le cas pour les grenats YIG (FIG.1.5). Ceci se manifeste par un changement de couleur en lumière blanche : le grenat apparaît jaune en champ nul, et prend une teinte verte sous champ. En lumière blanche, cela permet de différencier les zones de champ magnétique opposés. Mais il est nécessaire d'avoir une source monochromatique pour réaliser des cartes de champ car la réponse spectrale de la caméra n'est pas plate. Comme mentionné précédemment, la rotation Faraday dépend de la température (Figure 1.5). Ceci implique de prendre des références de calibration pour des températures fixes. Nous reviendrons sur ce point dans le chapitre 2.

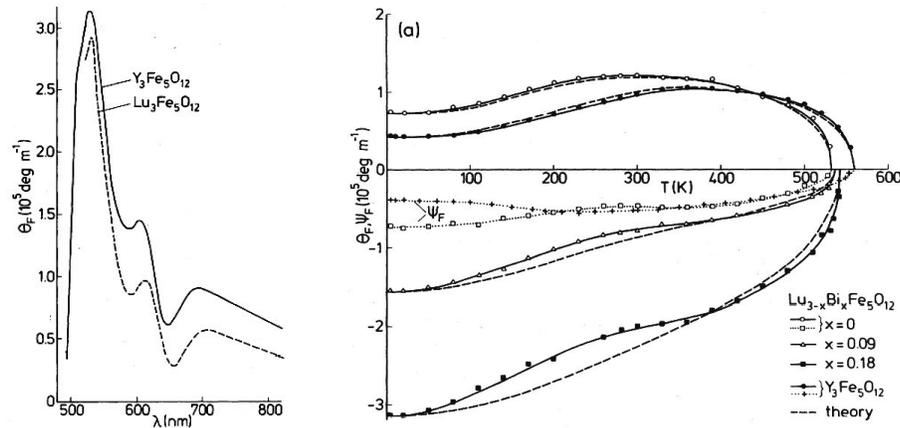


FIG. 1.5: variation de θ_f avec la longueur d'onde (à gauche) et selon la température (à droite) pour différentes compositions [18].

Dans le modèle quantique précédemment évoqué (équation 1.6), il apparaît que les indices optiques n^+ et n^- dépendent des niveaux des transitions possibles entre l'état initial et les états excités de l'ion. Un dopage adapté peut permettre de modifier ces états, et donc d'améliorer les caractéristiques du grenat, notamment en ce qui concerne la tenue à basse température. [18], [19]

1.1.4 Utilisation pratique des grenats

Dans la réalité, les grenats sont utilisés en réflexion, et non pas en transmission. Comme l'indique la figure 1.6, l'ensemble de l'empilement optique (substratGGG - grenat - miroir - couche de protection) est posé à la surface de l'échantillon supraconducteur que l'on souhaite imager.

Un polariseur et un analyseur très légèrement décroisés d'un angle ($90^\circ + \alpha$), où $\alpha \simeq 1^\circ$ permettent d'obtenir des images avec un contraste optimal. La rotation Faraday étant indépendante du sens de propagation de la lumière, les effets MO s'ajoutent lors de la double traversée. On récupère ainsi une image sur laquelle les zones sombres correspondent à des champs faibles, tandis que les zones claires traduisent un champ magnétique plus élevé.

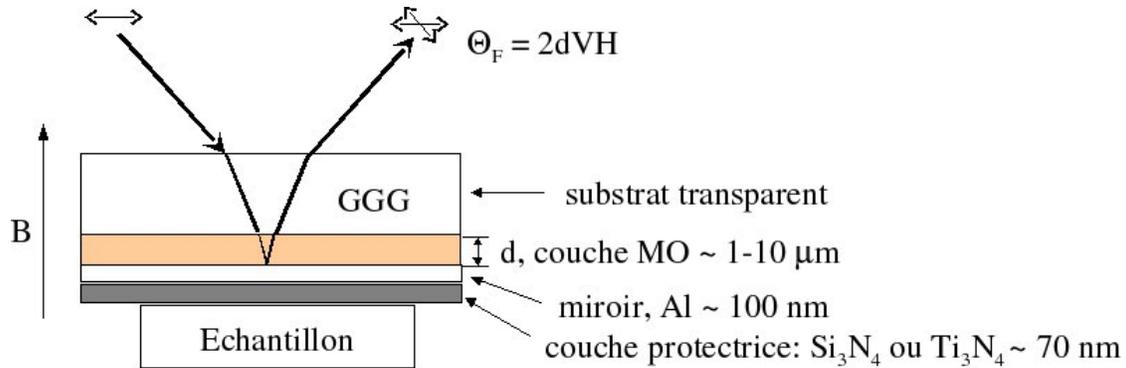


FIG. 1.6: empilement MO constitué du substrat transparent GGG, du grenat, du miroir et de la couche de protection. Éventuellement, une couche anti-réflexion est déposée à la surface du substrat. En pratique, l'incidence n'est pas oblique mais normale à la surface de l'échantillon.

1.2 Imagerie MO et propriétés des matériaux supraconducteurs

1.2.1 Rappels sur la supraconductivité

1.2.1.1 Les paramètres de la supraconductivité

L'état supraconducteur se définit par une résistivité nulle et un diamagnétisme parfait dans la région de l'espace [densité de courant (J) - température (T) - champ magnétique (H)], limité au domaine :

$$J < J_c$$

$$T < T_c$$

$$H < H_c$$

Les deux premières grandeurs qui définissent le domaine de la supraconductivité sont la densité de courant critique (J_c) et la température critique (T_c). Celles-ci sont liées aux conditions d'élaboration du matériau. Le champ critique H_c correspond au champ magnétique à partir duquel le matériau est dans l'état normal. Le domaine [J_c, T_c, H_c] dépend souvent du mode d'élaboration et de nombreux groupes de recherche s'efforcent de l'élargir. En Figure 1.7 se trouvent représentés les différents domaines correspondant aux matériaux supraconducteurs Bi2223 et NbTi.

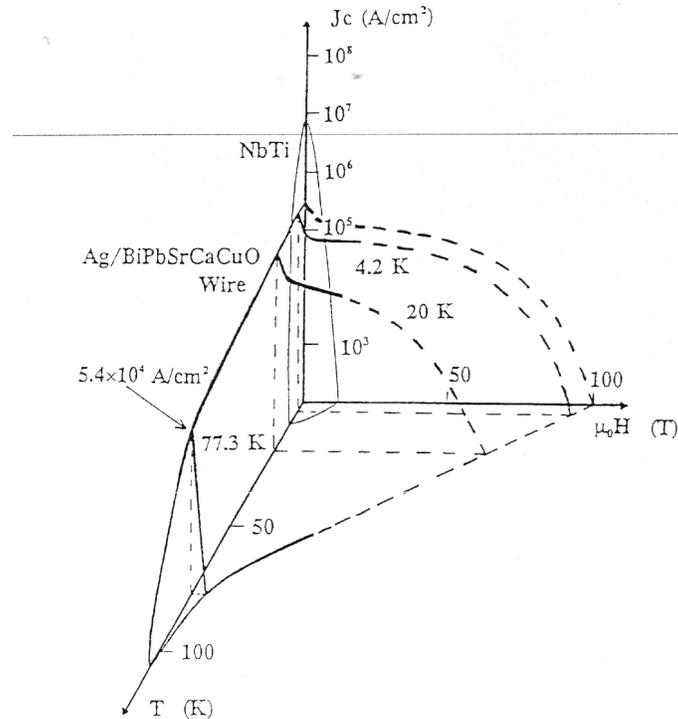


FIG. 1.7: représentation des domaines de la supraconductivité dans l'espace $[J, T, H]$ pour deux supraconducteurs : NbTi et Bi2223 [20].

1.2.1.2 La température critique

La température critique T_c détermine la température en-dessous de laquelle le matériau est dans l'état supraconducteur. Cette température a permis de séparer les supraconducteurs en deux grandes familles : les bas T_c , c'est à dire les supraconducteurs dont la T_c est au-dessous de 30 K, qui font appel au domaine de la métallurgie (NbTi, NbSn₃,...), et les supraconducteurs haut T_c pour les matériaux dont la T_c est supérieure à 30K. Cette deuxième famille est constituée principalement d'oxydes de cuivre.

1.2.1.3 Le champ critique H_c

Une des caractéristiques des supraconducteurs est l'existence d'un champ critique. Ce champ critique est une valeur intrinsèque qui est propre au matériau et sur laquelle nous ne pouvons influencer. Nous pouvons distinguer le cas de supraconducteurs de type I pour lesquels il n'existe qu'un seul champ critique, du cas des supraconducteurs de type II où

deux champs critiques sont définis : le champ critique de première espèce (H_{c1}) et le champ critique de seconde espèce (H_{c2}). Pour un champ magnétique compris entre H_{c1} et H_{c2} , on dit que le supraconducteur est dans l'état mixte caractérisé par la présence de vortex. Le champ magnétique pénètre alors le matériau par quantum de flux appelé vortex.

Les vortex sont des tubes quantiques par lesquels pénètre l'induction magnétique. Un vortex, représenté schématiquement en Figure 1.8, est constitué d'un coeur qui est normal. Autour de ce coeur, dans la zone supraconductrice, sur une distance λ , circulent des courants qui écrantent l'induction dans le coeur. Ce sont ces courants tourbillonnaires qui sont à l'origine du mot "vortex". λ , appelé profondeur de pénétration de London, est la profondeur d'écrantage du champ magnétique, c'est-à-dire la distance sur laquelle induction et supracourants peuvent varier. Un deuxième paramètre, ξ , définit la variation spatiale du vortex. ξ est la longueur de cohérence des électrons formant une paire de Cooper. Elle représente le rayon du coeur du vortex.

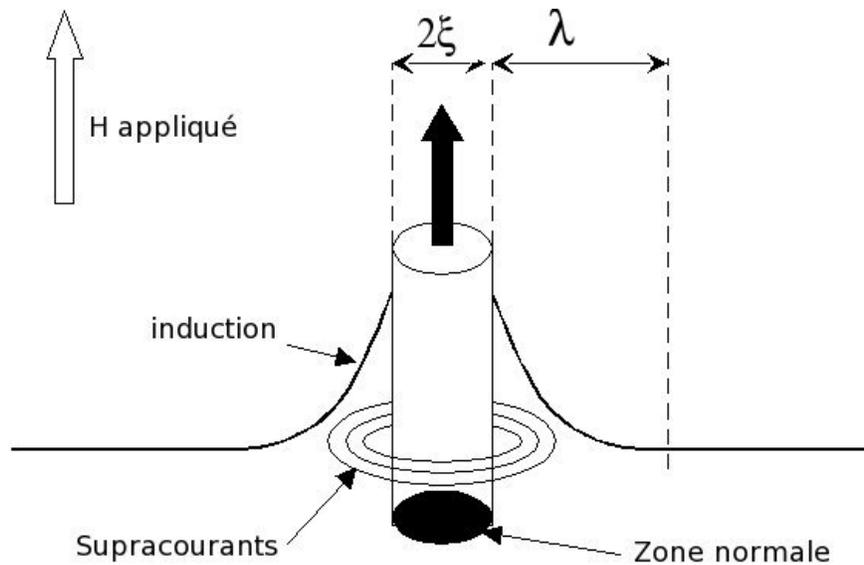


FIG. 1.8: représentation schématique d'un vortex avec les grandeurs caractéristiques λ et ξ .

1.2.1.4 La densité de courant critique

Pour des supraconducteurs de type II, la densité de courant critique J_c correspond à la densité de courant suffisante pour créer une force de Lorentz qui va déplacer l'ensemble des

vortex. Ces vortex étant auparavant ancrés sur des défauts au sein du supraconducteur. Si nous appelons F_p la force volumique d'ancrage des vortex, J_c est liée à F_p par la relation :

$$\mathbf{F}_p = \mathbf{J}_c \wedge \mathbf{B} \quad (1.7)$$

avec $B = n\Phi_0$, où Φ_0 est le quantum de flux et n le nombre de vortex par unité d'aire.

J_c est déterminé expérimentalement à partir du rapport I_c/S_{supra} . I_c est appelé courant critique, c'est-à-dire le courant de transport qui fait apparaître une dissipation au sein du matériau telle que la tension mesurée sur un centimètre soit de l'ordre du μV . Le critère de champ électrique seuil choisi est généralement de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$, quelques fois de $10 \mu\text{V}/\text{cm}$.

Par ailleurs, les céramiques supraconductrices à base d'oxyde de cuivre sont fortement anisotropes. La densité de courant critique sera très différente selon que le courant circule parallèlement ou perpendiculairement aux plans ab de la structure cristallographique [21].

1.2.2 Comportement sous champ magnétique

Au delà du premier champ critique H_{c1} , le champ extérieur pénètre le supraconducteur sous forme de vortex. Des supercourants appelés courants d'écrantage se forment à l'interface Vortex/Supraconducteur. En surface circulent des courants de sens opposés appelés courants Meissner (Fig. 1.9). Pour un réseau parfait d'Abrikosov (i.e. au milieu du supraconducteur, loin des bords, dans un supraconducteur exempt de défaut), la moyenne de ces supercourants est nulle.

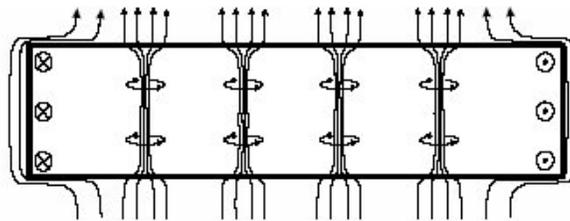


FIG. 1.9: pour un supraconducteur parfait de forme cylindrique, la moyenne des courants à l'intérieur est nulle sauf à l'interface où les courants d'écrantage sont directement opposés aux courants Meissner.

1.2.2.1 Modèle de Bean

En pratique, les vortex sont piégés par des défauts du supraconducteur. On minimise ainsi l'énergie de condensation en faisant coïncider les vortex (zones à faible énergie de condensation) avec des défauts non supraconducteurs présents dans l'échantillon. Les vortex ne forment donc plus un réseau régulier car les défauts ne sont à priori pas répartis uniformément à l'intérieur de l'échantillon.

Le modèle le plus simple permettant d'obtenir la répartition du champ à l'intérieur du supraconducteur est le modèle de Bean [22], [23], [24]. Dans ce modèle, dit à piégeage fort, on considère que J_c est indépendant du champ ($J_c(B) = \text{constante}$) et du temps. Ceci est valable uniquement loin des surfaces perpendiculaires au champ extérieur.

L'hypothèse principale du modèle de Bean est de considérer une densité de courant \mathbf{J} constante et égale à J_c dans les régions pénétrées par le champ magnétique, et nulle ailleurs. Comme $\text{rot}\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{J}_c$, on aura dans ces régions un gradient de densité de flux magnétique.

Suivons à la figure 1.10 le processus d'aimantation d'un échantillon : dans chaque cas est détaillé :

- la distribution \bar{n}_v des vortex
- le champ \mathbf{H} uniforme dans l'échantillon. $\mu_0\mathbf{H} = \mathbf{B}_0$
- le profil du champ \mathbf{B}
- la densité d'aimantation, représentée par la surface hachurée entre $\mu_0\mathbf{H}$ et \mathbf{B} .

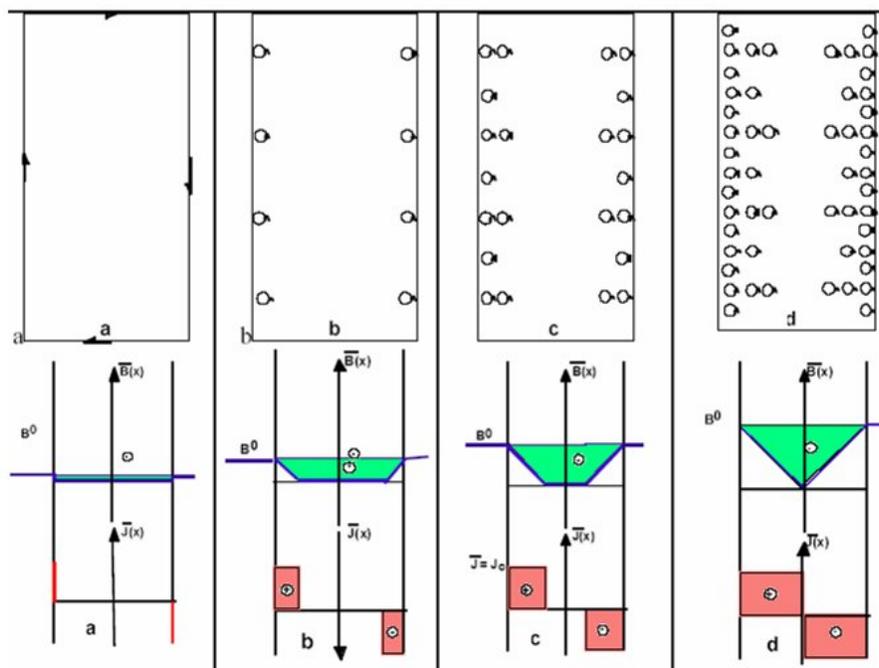


FIG. 1.10: évolution de la densité de vortex, du champ moyen et de la densité de courant J , dans un échantillon supraconducteur de forme cylindrique, avec l'augmentation du champ magnétique extérieur B_0 .

Ceci se traduit par une courbe de première aimantation qui coïncide avec celle d'un supraconducteur fort à faible champ (Fig. 1.11). Au delà, il est nécessaire de prendre en compte le dé-piégeage des vortex (phénomène de flux flow)

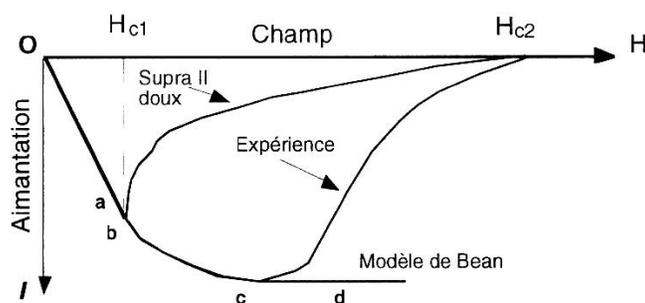


FIG. 1.11: courbe de première aimantation pour un supraconducteur de type II : supraconducteur doux, modèle de Bean, résultat expérimental. Les points a à d correspondent aux références de la figure 1.10.

Le modèle de Bean permet également de décrire l'évolution de l'aimantation lors de la décroissance du champ magnétique appliqué, toujours en gardant comme hypothèse que

J est soit nul, soit égal à J_c (Fig. 1.12 et Fig. 1.13).

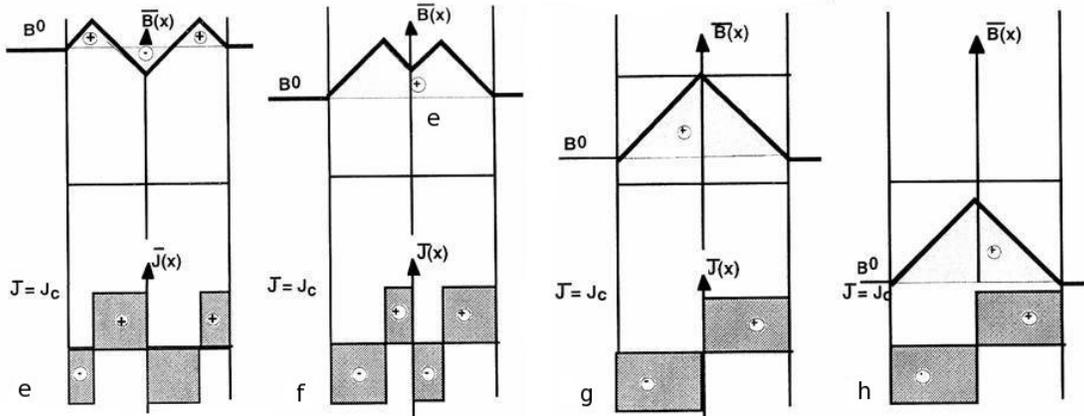


FIG. 1.12: évolution du champ moyen $\bar{\mathbf{B}}$ et de la densité de courant \mathbf{J} dans l'échantillon avec la décroissance du champ magnétique extérieur \mathbf{B}_0 .

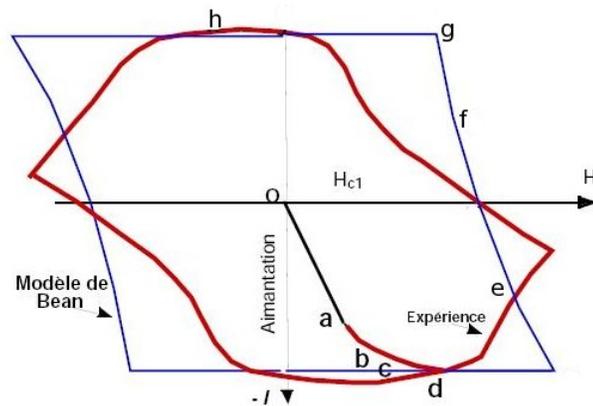


FIG. 1.13: cycle d'hystérésis pour un supraconducteur dur. En bleu : en suivant le modèle de Bean. En rouge : courbe expérimentale. Les numéros correspondent aux références des images 1.10 et 1.12.

Ce modèle conduit à une saturation de l'aimantation au point **c** et ne prévoit pas l'annulation de l'aimantation en H_{c2} . En réalité, on ne peut pas mettre une densité infinie de vortex dans le supraconducteur : passé un certain champ appliqué, le désancrage des vortex commence. Des modèles plus élaborés et complétant le modèle de Bean ont ainsi été introduits, prenant notamment en compte le fait que J_c n'est pas indépendant de B [25],[26]. La forme des échantillons intervient également dans la pénétration du champ

magnétique, et il existe des modèles prenant en compte l'effet de la géométrie. C'est notamment le cas pour les couches minces [27].

1.2.2.2 Visualisation MO

D'un point de vue expérimental, il est impossible de visualiser les vortex par imagerie MO dans les supraconducteurs à base d'oxydes de cuivre. Dans ces composés, ξ est très petit ($\ll \mu m$) alors que la résolution de l'imagerie MO est limitée par la longueur d'onde du rayonnement (de l'ordre de $1\mu m$). Par contre il est possible de voir une moyenne de la répartition de ces vortex : on a alors accès au champ magnétique et au J_c local. Une illustration de ces deux échelles est donnée sur la figure 1.14 où on image un échantillon de supraconducteur $NbSe_2$.

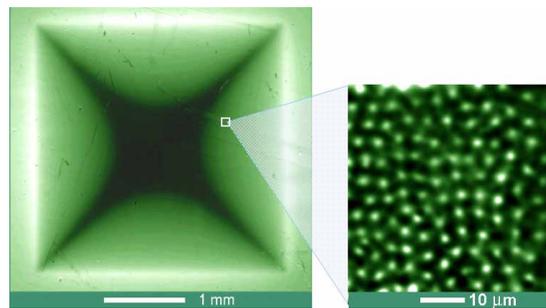


FIG. 1.14: pénétration du champ magnétique dans un échantillon $NbSe_2$ supraconducteur refroidi sans champ jusqu'à 4K d'après Johansen et al. Sur cette image, on lui applique un champ de 0,8 mT. A droite : zoom sur les vortex. [28], [29]

Un exemple d'images MO réalisées sur notre dispositif est donné sur la figure 1.15 : un coin d'un Coated Conductor (CC) d'un centimètre de large et d'épaisseur 500nm pour la couche YBCO est refroidi en Zéro Field Cooled, c'est-à-dire sans application de champ extérieur (autre que le champ magnétique terrestre). On réalise ensuite différentes images MO en lumière monochromatique (546nm). Il apparaît une diminution de la profondeur de pénétration lorsque la température augmente. Ceci est conforme au fait que J_c et donc $B_{piège}$ varient avec la température (Fig.1.7).

Une fois le champ maximal atteint, une image dite de flux piégé est réalisée. En lumière blanche, on distingue clairement deux types de domaines : à l'intérieur de l'échantillon, le flux piégé est de même sens que le flux extérieur appliqué. Il apparaît ici en jaune.

Inversement, sur les bords, les courants Meissner sont de sens opposés et ils apparaissent en vert. Cette différence de couleur est uniquement due au fait que le polariseur et l'analyseur ne sont pas exactement croisés.

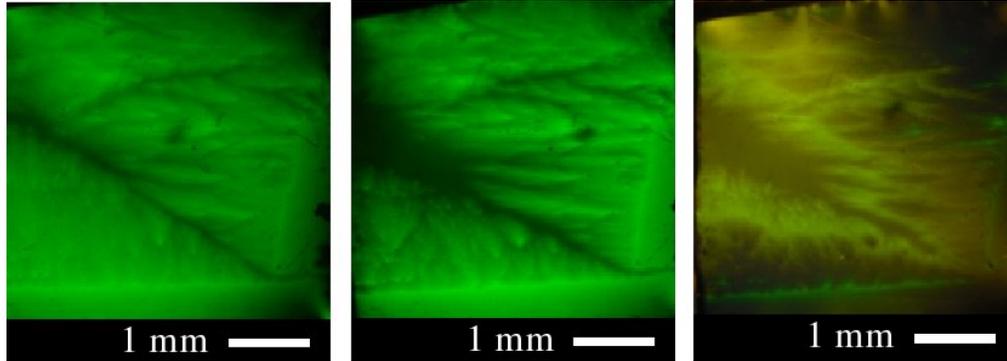


FIG. 1.15: images MO d'un Coated Conductor. **A gauche** : refroidi sans champ, image prise à 40K avec un champ appliqué de 60mT. **Au milieu** : refroidi sans champ, image prise à 10K sous 60mT. **A droite** : refroidi sans champ, image à 10K, une fois le champ extérieur coupé.

On constate, sur ces images, que pour les CC, le modèle de Bean n'est que grossièrement respecté et qu'il existe des inhomogénéités (fissures, joints de grain, etc...). L'imagerie MO permet une analyse rapide et quantitative de la répartition du flux magnétique à l'intérieur de l'échantillon [30],[31], ce qui permet d'avoir une interprétation locale de mesures classiques ($J_c(H,\theta)$, I_c , $R(T)$, Aimantation...). Ceci est particulièrement intéressant pour tous les types de matériaux, et en particulier dans les massifs YBCO monodomains élaborés au CRETA par X.Chaud [32] où on cherche à corrélérer le dopage local en oxygène avec la densité de courant critique. Il est par exemple possible de faire des image MO en Field Cooled et/ou Zero Field Cooled afin d'imager ces défauts. Ci-dessous en figure 1.16, un matériau YBCO troué en vue d'une meilleure oxygénation est imagé à 77K en flux piégé. On constate que les images Field Cooled et Zero Field Cooled donnent des informations complémentaires sur les zones à fort piégeage.

1.2.3 Transport de courant

Lorsqu'on injecte un courant dans un échantillon supraconducteur massif, des vortex de type annulaires se forment. Ces vortex sont comme précédemment soumis d'une part à une force de Lorentz $J \wedge \Phi_0$ qui tend à les déplacer, d'autre part à une force de piégeage

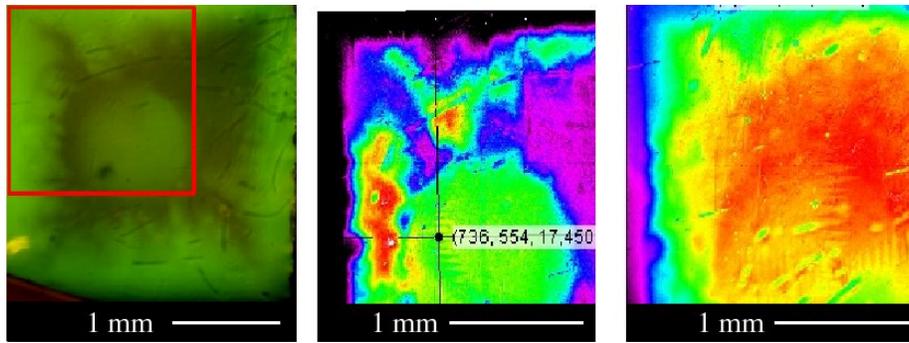


FIG. 1.16: images MO d'un échantillon YBCO troué, et de 2 mm de côté. **A gauche** : refroidi sans champ, image prise à 77K avec un champ appliqué de 30mT. **Au milieu** : refroidi sans champ, carte de champ à 77K une fois le champ extérieur coupé. (en bleu : faible champ, rouge : champ proche de 30mT). **A droite** : refroidi sous un champ extérieur de 30mT champ, carte prise à 77K une fois le champ coupé

due à certains défauts (effet de surface, effets de bords, impuretés). C'est toujours le gradient de vortex qui est responsable de l'existence d'un gradient de champ à l'intérieur du matériau, et donc d'un courant de transport supposé constant et égal à J_c dans le modèle de Bean. Il est là aussi intéressant de corrélérer la densité de courant critique locale avec la localisation des "weak-links".

L'imagerie MO permet de visualiser directement le champ propre (i.e. créé par le passage du courant de transport que l'on injecte dans le supraconducteur) [33], [34], [35]. Sur la figure 1.17, on injecte un courant de 20A dans une couche mince YBCO déposée sur saphir. Les déviations par rapport au modèle de Bean sont ici bien visibles au niveau des défauts de gravure : le champ propre pénètre plus l'échantillon au niveau de ces défauts.

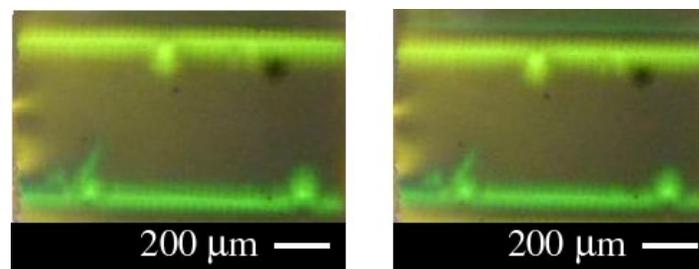


FIG. 1.17: images MO d'une Couche mince YBCO de 200 nm d'épaisseur et de largeur $500\mu\text{m}$: **à gauche** : un courant de 20A est injecté à 30K. On remarque que le champ magnétique est opposé sur les deux bords de l'échantillon. Ceci se traduit par une différence de couleur. **A droite** : le champ piégé après passage du courant (toujours à 30K).

Conclusion du chapitre 1

Nous avons vu dans ce chapitre le principe de l'imagerie MO, qui repose sur l'effet Faraday. Cet effet peut être expliqué à l'aide de la théorie classique diamagnétique, complétée par le modèle quantique microscopique. Ceci nous a permis de déterminer quelles qualités doit posséder un grenat à effet Faraday pour être utilisé en imagerie MO. Notamment la rotation Faraday doit être élevée, progressive en fonction du champ appliqué et la plus constante possible en fonction de la température. Ceci implique une aimantation dans le plan sur une large gamme de température. Il est également souhaitable de minimiser au maximum la valeur de l'ellipticité Faraday qui introduit un "bruit de fond" dans l'image MO. Nous avons choisi d'utiliser des grenats YIG qui correspondent bien à nos besoin en termes de facilité d'emploi, d'efficacité et de possibilité de réutilisation.

L'utilité de l'imagerie MO pour la caractérisation et la visualisation directe des propriétés locales des supraconducteurs a ensuite été succinctement montrée.

La réalisation et l'utilisation pratique du dispositif d'imagerie MO fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

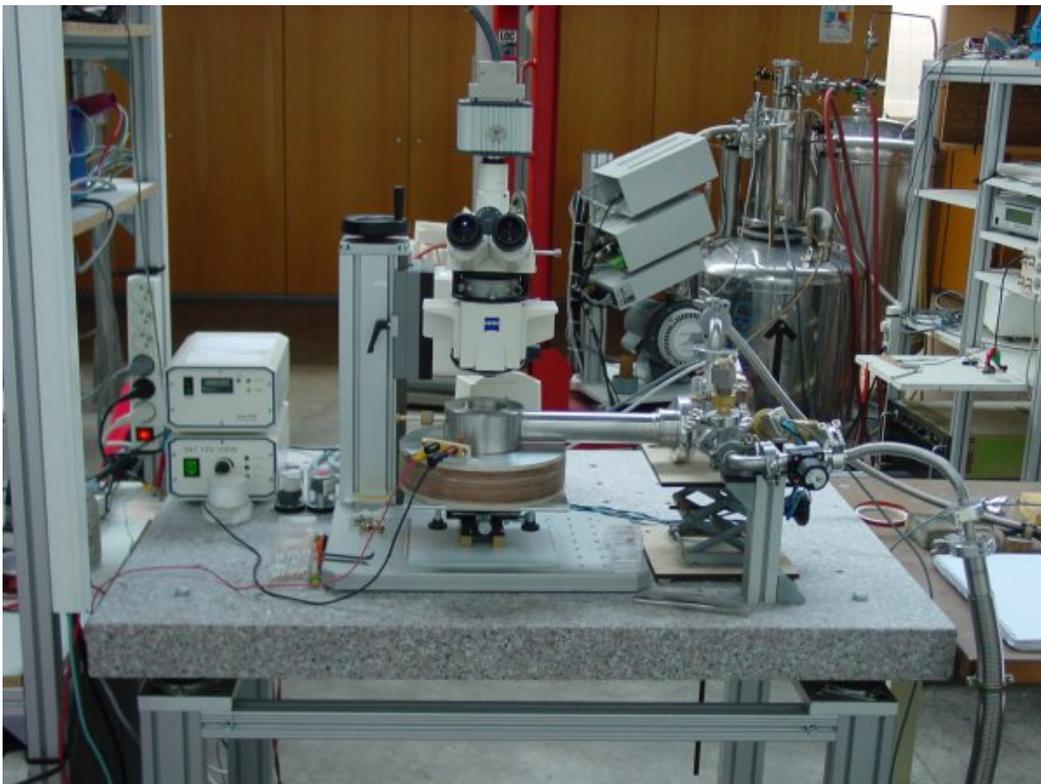
- [1] H.T. Coffey. Real-time scanning hall probe microscopy. *Cryogenics*, 7 :73–77, 1967.
- [2] M. Tinkham. Introduction to superconductivity. *Mac Graw-Hill*, 1996.
- [3] T.P. Orlando K.A. Delin. *Foundation of applied superconductivity*. Addison Wesley, 1991.
- [4] U. Essmann H. Trauble. The direct observation of individual flux lines in type 2 superconductors. *Phys. Lett.*, 54A :596, 1967.
- [5] S. Hasegawa T. Kawasaki J. Endo A. Tonomura Y. Honda M. Futamoto K. Yoshida F. Kugiya and M. Koizumi. Sensitivity-enhanced electron holography and its application to magnetic recording investigation. *J. Appl. Phys.*, 65(5) :2000–2004, 1989.
- [6] T. Matsuda S. Hasegawa M. Igarashi T. Kobayashi M. Naito H. Kajiyama J. Endo N. Osakabe A. Tonomura and R. Aoki. Magnetic field observation of a single flux quantum by electron holographic interferometry. *Phys. Rev. Lett*, 62(21) :2519–2522, 1989.
- [7] A.C. Ros-Innes and E.H. Rhoderick. *Introduction to superconductivity*. Oxford, 1969.
- [8] A.M. Chang H.D. Allen H.F. Hess H.L. Kao J. Kwo R.E. Miller R. Wolfe J. van der Ziel and T.Y. Chang. Sample-detector coupling in atomic resolution magnetic resonance diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 61(16) :1974–1976, 1992.
- [9] C. Jooss J. Albrecht H. Kuhn S. Leonhardt and H. Kronmuller. Magneto-optical studies of current distributions in high- T_c superconductors. *Rep. Prog. Phys*, 65 :651–788, 2002.
- [10] T. Schuster M.R. Koblishka B. Ludescher N. Moser and H. Kronmuller. EuSe as magneto-optical active coating for use with the high resolution faraday effect. *Cryogenics*, 31 :811–816, 1991.
- [11] P. Laeng and L. Rinderer. Preparation of EuS - EuF₂ films for magneto-optical studies at low temperatures. *Cryogenics*, pages 315–316, 1972.
- [12] J.P.Castéra. Effets et matériaux magnéto optiques. *Techniques de l'ingénieur*, (E1) :960.
- [13] P. Hansen K. Witter and W. Tolksdorf. Magnetic and magneto-optic properties of lead and bismuth-substituted yttrium iron garnet films. *Phys. Rev. B*, 27(83) :6608, 1983.
- [14] L.E. Helseth R.W. Hansen E.I. Il'yashenko M. Baziljevich and T.H. Johansen. Faraday rotation spectra of bismuth-substituted ferrite garnet films with in-plane magnetization. *Phys. Rev. B*, 64(174406), 2001.
- [15] G.F. Dionne and G.A. Allen. Molecular-orbital analysis of magneto-optical BiOFe hybrid excited states. *J. App. Phys.*, 75(10) :6372, 2004.
- [16] P. Hansen M. Rosenkranz and K. Witter. Temperature and wavelength dependence of the faraday ellipticity of lead-substituted gadolinium iron garnet. *Phys. Rev. B*, 25(7) :4396, 1982.

-
- [17] G.F. Dionne and G.A. Allen. Spectral origins of giant faraday rotation and ellipticity in bi-substituted magnetic garnets. *J. App. Phys.*
- [18] P. Hansen C.P. Klages J. Schuldt and K. Witter. Magnetic and magneto-optical properties of bismuth-substituted lutetium iron garnet films. *Phys. Rev. B*, 31(9) :5858, 1985.
- [19] L.E. Helseth A.G. Solovyev R.W. Hansen E.I. Il'yashenko M. Baziljevich and T.H. Johansen. Faraday rotation and sensitivity of (100) bismuth-substituted ferrite garnet films. *Phys. Rev. B*, 66(064405), 2002.
- [20] T. Komatsu N. Tamoto R. Sato K. Matusita K. Sawada and T. Yamashita. Promotion of high-T_c phase in te-doped (Bi,Pb)2Sr2Ca2Cu3O_y superconductors prepared by the melt-quenching method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 30(1) :21–24, 1991.
- [21] P. Tixador. *Les Supraconducteurs*. Editions Hermes, 1995.
- [22] C.P. Bean. Magnetization of hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8(6) :250, 1962.
- [23] C.P. Bean. Magnetization of high-field superconductors. *Rev. of Mod. Phys.*, 36 :31, 1964.
- [24] G. Ravi Kumar and P. Chaddah. Extension of bean's model for high-t_c superconductors. *Phys. Rev. B*, 39(7) :4704, 1989.
- [25] Y.B. Kim C.F. Hempstead and A.R. Strnad. Critical persistent currents in hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 9 :306–309, 1962.
- [26] W.A. Fietz M.R. Beasley J. Silcox and W.W. Webb. Magnetization of superconducting Nb-25 percent Zr wire. *Phys. Rev.*, 136 :335–45, 1964.
- [27] E. Zeldov J.R. Clem M. McElfresh and M. Darwin. Magnetization and transport currents in thin superconducting films. *Phys. Rev. B*, 49(14) :9802, 1994.
- [28] P.E. Goa H. Hauglin M. Baziljevich E. Il'yashenko P.L. Gammel and T.H. Johansen. Real-time magneto-optical imaging of vortices in superconducting NbSe₂. *Superconducting Science and Technology*, 14 :729–731, 2001.
- [29] P.E. Goa H. Hauglin A.A. Olsen M. Baziljevich and T.H. Johansen. Magneto-optical imaging setup for single vortex observation. *Rev. of Scientific Instruments*, 74(1) :141–146, 2003.
- [30] F. Laviano D. Botta A. Chiodoni R. Gerbalsdo G. Ghigo L. Gozzelino S. Zannella and E. Mezzetti. An improved method for quantitative magneto-optical analysis of superconductors. *Inst. of Phys. Publ.*, 16 :71–79, 2003.
- [31] R.J. Wijngaarden R. Griessen J. Fendrich and W.K. Kwok. Influence of twin planes in YBa₂Cu₃O₇ on magnetic flux movement and current flow. *Phys. Rev. B*, 55(5) :3268–3275, 1997.
- [32] X. Chaud D. Isfort E. Beaunon and R. Tournier. Isothermal growth of large YBa₂Cu₃O_{7-x} single domains up to 93 mm. *Physica C*, 341-348 :2413–2416, 2000.
- [33] M. Baziljevich T.H. Johansen H. Bratsberg Y.M. Galperin P.E. Lindelof Y. Shen and P. Vase. New simple method to measure J_c in superconducting films using magneto-optics. *Physica C*, 266 :127–132, 1996.

-
- [34] M.E. Gaevski A.V. Bobyl D.V. Shantsev Y.M. Galperin T.H. Johansen M. Baziljevich H. Bratsberg and S.F. Karmanenko. Magneto-optical study of magnetic-flux penetration into a current-carrying high-temperature-superconductor strip. *Phys. Rev. B*, 59(14) :9655–9664, 1999.
- [35] T.H. Johansen M. Baziljevich H. Bratsberg Y.M. Galperin P.E.Lindelof Y. Shen and P. Vase. Direct observation of the current distribution in thin superconducting strips using magneto-optic imaging. *Phys. Rev. B*, 54(22) :16264–16269, 1996.

Chapitre 2

Le dispositif expérimental



Le dispositif d'imagerie Magnéto Optique réalisé au CRETA.

Sommaire

2.1 Réalisation et description du dispositif d'imagerie Magnéto	
Optique	36
2.1.1 Les dispositifs existants et leurs caractéristiques	36
2.1.2 Dimensionnement du cryostat : aspects mécaniques et thermiques	38
2.1.3 Description du dispositif d'imagerie MO réalisé au CRETA . .	42
2.1.4 Utilisation pratique et précautions expérimentales	49
2.2 Exploitation quantitative des images MO	52
2.2.1 Étalonnage des grenats : correspondance entre intensité lumi- neuse et valeur du champ magnétique	52
2.2.2 Procédure pour l'obtention de cartes de champ	53
2.3 Principe de l'inversion du courant et améliorations possibles	57
2.3.1 L'obtention de cartes de courant	57
2.3.2 Améliorations possibles	58

Introduction

Le but de cette section est de décrire la réalisation et l'utilisation expérimentale de notre dispositif d'imagerie MO. Le montage du dispositif a été réalisé durant la première année de cette thèse.

Dans une première partie, nous présenterons ce dispositif ainsi que les choix techniques effectués. Ce travail inclue la conception et la réalisation d'un cryostat à flux continu d'hélium permettant notamment des mesures sous courant de transport et/ou sous contrainte. Ce cryostat a été réalisé en collaboration avec le CRTBT. Le financement du dispositif (microscope et caméra) a été obtenu en grande partie grâce au département SPM et à la région Rhône-Alpes dans le cadre de deux projets. Son adaptation pour l'imagerie MO est également détaillée dans ce chapitre.

Dans une seconde partie, la méthode d'exploitation quantitative des images MO par réalisation de cartes de champ magnétique est développée. Elle inclue un étalonnage des couches MO et un algorithme de traitement des images.

Dans la troisième partie, le principe de l'obtention de cartes de répartition de la densité de courant est présenté, ainsi que les améliorations envisageables.

2.1 Réalisation et description du dispositif d'imagerie Magnéto Optique

2.1.1 Les dispositifs existants et leurs caractéristiques

Un dispositif d'imagerie MO est essentiellement constitué de trois éléments : un microscope à lumière polarisée, un cryostat optique avec une ou plusieurs bobines pour l'application d'un champ magnétique externe, et enfin une caméra CCD ou un dispositif d'acquisition d'images. Les images MO sont très souvent corrélées à des mesures de résistivité ou de courant critique. Il est donc souhaitable de disposer de tels équipements, la mesure de $R(T)$ ou de J_c s'effectuant en parallèle avec les images MO dans le cryostat magnéto optique. Ceci est possible dans notre dispositif.

Les images MO sont obtenues par contraste de polarisation. Il est donc crucial de minimiser les effets dépolarisants. Or la majorité des verres utilisés (Crown, Flint, etc...) sont optiquement actifs. De plus à chaque interface entre deux milieux d'indices différents une dépolarisation a lieu. Plusieurs techniques sont utilisées afin d'optimiser le trajet optique :

- minimiser les composants optiques non indispensables.
- éviter les angles d'incidence trop élevés, spécialement au niveau du séparateur optique : plus l'angle est élevé, plus la dépolarisation géométrique due aux transmissions et réflexions sur les surfaces obliques sera importante [1].
- placer l'objectif du microscope à l'intérieur du cryostat. La fenêtre du cryostat ne se trouve alors pas dans la partie convergente du faisceau lumineux, mais dans la partie collimatée. [2].

Toutes ces modifications à apporter sur le trajet optique de la lumière peuvent conduire à réaliser son propre microscope, l'adaptation d'un microscope commercial pouvant s'avérer difficile [1]. Un exemple de dispositif réalisé par Johansen et al [2] est donné sur la figure 2.1.

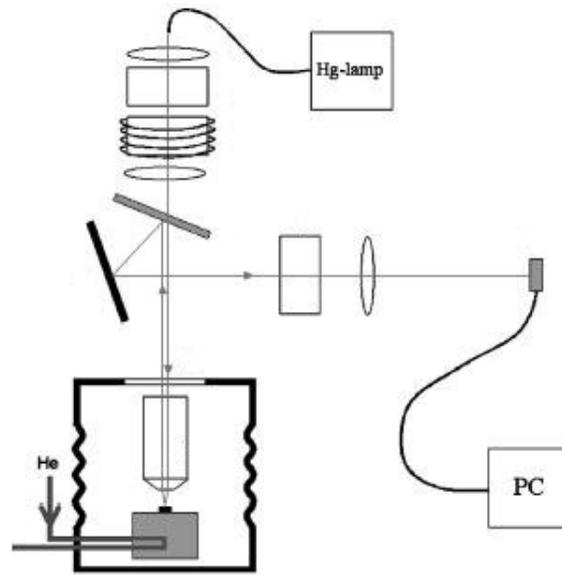


FIG. 2.1: un exemple de dispositif MO : l'objectif est à l'intérieur du cryostat et le séparateur optique fait un angle de $22,5^\circ$ avec le faisceau optique.

Il peut également être intéressant de pouvoir appliquer des champs élevés aux échantillons. Dans ce cas, des bobines ou solénoïdes externes sont insuffisants (champs de l'ordre de la centaine de milliteslas). Trois solutions sont alors envisageables :

1. placer une bobine résistive à l'intérieur du cryostat : la résistivité du cuivre décroît avec la température et il devient possible d'injecter un courant plus important dans la bobine. De plus l'échantillon est placé à proximité immédiate de la bobine. Le champ magnétique est d'autant plus élevé, car le module du champ varie comme l'inverse de la distance. Ces deux effets combinés peuvent permettre d'atteindre environ 500mT [3].
2. pour atteindre des champs plus élevés, certains dispositifs sont insérés dans le trou de champ d'une bobine supraconductrice [4]. Des champs de plusieurs teslas peuvent alors être appliqués, contre quelques dizaines ou centaines de milliteslas avec des bobines résistives. Ceci permet de faire des mesures à fort champ piégé et/ou à basse température en adaptant les propriétés du grenat à l'expérience [5], [6]. Un microscope adapté doit alors être mis au point.
3. enfin il est envisageable d'utiliser des aimants permanents NdFeB qui permettent d'atteindre des champs de l'ordre de 1T. Un dispositif permettant de charioter

l'aimant peut dans ce cas permettre d'ajuster la valeur du champ magnétique vu par l'échantillon.

La technique usuelle d'imagerie MO repose sur un dispositif plus classique, constitué d'un microscope commercial adapté, d'une caméra CCD et d'un cryostat doté de bobines résistives, commercial ou non [7], [8], [9]. Ce dispositif présente l'avantage d'être rapidement opérationnel, avec une mise au point relativement facile et rapide à faire : on obtient ainsi des images MO très satisfaisantes. C'est de ce type d'appareillage dont nous nous sommes inspirés pour réaliser notre dispositif d'imagerie MO.

2.1.2 Dimensionnement du cryostat : aspects mécaniques et thermiques

2.1.2.1 Aspects mécaniques

Afin d'optimiser la thermalisation, nous avons choisi de réaliser notre porte échantillon et la majorité des pièces internes du cryostat en cuivre. Or le cuivre est partiellement recuit lors des étapes d'assemblage par soudure. Il est donc relativement ductile (le module de Young est de l'ordre de 160 000 MPa pour le cuivre écroui, et il est quasiment divisé par deux pour le cuivre recuit). Ceci impose d'être particulièrement vigilant sur la tenue mécanique des pièces à l'intérieur du cryostat. En particulier, lors des mesures MO sous contrainte axiale pour des coated conductors, le porte échantillon en cuivre a dû être renforcé par une barre en laiton afin de rigidifier l'ensemble : sans cela, le porte échantillon subit une force trop importante, qui finit par le déformer. Nous reviendrons sur le dispositif de traction dans le paragraphe suivant.

2.1.2.2 Dimensionnement des bobines de champ magnétique

Pour l'application du champ magnétique, nous avons choisi d'utiliser des bobines résistives pour leur facilité d'emploi. Ces bobines résistives peuvent être placées de part et d'autre du cryostat.

Ici encore, les deux bobines résistives, en cuivre, ont été spécialement conçues pour notre application. Un dimensionnement par simulation à l'aide du logiciel Mathematica[©]

a été réalisé. Notre objectif était d'obtenir des champs de 100mT, avec une homogénéité verticale et horizontale du champ suffisamment bonne (moins de 0,15mT sur un diamètre de 20mm, correspondant à la surface utile du porte échantillon). A l'issue des simulations, il nous est apparu que l'option la plus favorable était la configuration en bobines d'Helmholtz : nos bobines ont des diamètres intérieurs de 13cm, et extérieurs de 23cm. Les deux bobines n'ont pas la même hauteur (6cm pour la bobine de dessous, 3cm pour celle du dessus), car nous sommes limités en hauteur par le microscope. Il s'agit donc de pseudo-bobines d'Helmholtz. Elles nous permettent d'atteindre un champ magnétique de 90mT, avec une homogénéité assez bonne (de l'ordre de 0,10mT sur un diamètre de 20mm). En pratique, on se limite le plus souvent à la bobine inférieure qui permet à elle seule d'atteindre 55mT. La composante verticale du champ magnétique est alors homogène sur la platine porte échantillon à 0,2mT près.

2.1.2.3 Évaluation des pertes thermiques

Les pertes thermiques vont déterminer le comportement du cryostat, et notamment sa consommation d'hélium, la température la plus basse atteignable, ou encore la rapidité de la descente en température. Nous avons donc cherché à estimer l'impact des éléments spécifiques du cryostat (amenées de courant, fils de mesure, hublot, conduction par les vis de serrage, etc...) sur les pertes thermiques. Cette étude a été réalisée sur plans, afin d'optimiser l'étape de montage du cryostat. Les principales sources de déperdition thermique sont listées et évaluées ci-dessous :

– Les pertes par rayonnement thermique :

Elles proviennent principalement de la fenêtre du cryostat : cette fenêtre laisse passer la majorité du rayonnement. On peut évaluer la puissance perdue grâce à la loi de Stefan-Boltzmann :

$$P_{\text{rayonnement-hublot}} = \sigma T^4 * (\text{surface}) \quad (2.1)$$

Dans notre cas, le hublot a un diamètre de 25mm, ce qui donne une puissance

dissipée par rayonnement de

$$P_{\text{rayonnement-hublot}} \simeq 0,22W \quad (2.2)$$

Les pertes par rayonnement sur les autres parties du cryostat sont beaucoup plus faibles, car elles sont minimisées par un système d'écrans thermiques. Ces écrans sont thermalisés par le conduit de récupération de l'hélium : leur température est de l'ordre de 100K.

– **Les pertes par effet Joule lors de l'injection d'un courant dans les amenées :**

Le laiton a été choisi pour la réalisation des amenées en raison de sa faible conductivité thermique par rapport au cuivre (voir le paragraphe suivant). Nous souhaitons pouvoir injecter 30A dans les amenées, pour un pulse de quelques dizaines de millisecondes sans endommager le cryostat. La puissance correspondante ne doit donc pas dépasser quelques watts.

Les pertes par effet Joule s'écrivent $P = Ri^2$, avec $R = \frac{\rho L}{S}$, où S est la section du conducteur et L sa longueur. Or la résistivité électrique diminue avec la température : pour le laiton, elle est de $6,3 \cdot 10^{-8} \Omega m$ à 300K, contre $2,05 \cdot 10^{-8} \Omega m$ à 77K. Il est donc possible de diminuer la section de conducteur sans trop augmenter les pertes par effet Joule à basse température. Pour une puissance dissipée de 3W, la section maximale tolérable est de $2,10 mm^2$ à 300K, et de $0,71 mm^2$ à 77K.

Enfin les amenées de courant sont tubulaires : l'hélium sortant du cryostat peut emprunter ce chemin, et thermaliser ainsi les amenées. Ces amenées traversent par ailleurs le réservoir d'hélium pour éviter des pertes thermiques trop importantes au niveau du porte échantillon.

– **Les pertes par conduction thermique dans les amenées de courant :**

Ces pertes peuvent être évaluées par la formule :

$$P_{\text{conduction}} = \frac{S}{l} \int_{T_{\min}}^{\max} k dT \quad (2.3)$$

où S est la section du conducteur, l sa longueur, et k la conductivité thermique du

matériau considéré, à une température donnée. Les pertes par les fils de mesures sont négligeables, car le diamètre de ces fils en cuivre est de 0,1mm. Pour les 12 fils de mesure, les pertes par conduction s'élèvent au maximum à 0,03W environ.

La principale source de perte par conduction thermique provient en fait des amenées de courant qui possèdent une section plus importante. La formule 2.3 montre que les pertes par conduction sont d'autant plus importantes que la section est grande. Nous adaptons donc la section à la température, en utilisant deux tubes successifs de longueur 12cm environ chacun : pour les sections de $2,10\text{mm}^2$ à 300K, et de $0,71\text{mm}^2$ à 77K données précédemment, les pertes par conduction thermiques dans les amenées sont :

pour le cuivre :

$$P_{cond,amenees} \simeq 3,1W \quad (2.4)$$

pour le laiton :

$$P_{cond,amenees} \simeq 0,27W \quad (2.5)$$

Nous choisissons donc d'utiliser du laiton avec des sections de l'ordre de grandeur de celles indiquées ci-dessus.

– **Les pertes dues au dispositif de traction :**

Il s'agit ici encore de pertes par conduction, car le chariotage permettant la mise sous traction des échantillons s'effectue par l'intermédiaire d'une vis débouchante (voir le paragraphe 2.1.2). Cette vis amène directement de la chaleur sur le porte-échantillon. La formule (2.3) permet d'évaluer ces pertes : pour une vis en laiton de 8cm de long et de diamètre 5mm, la puissance dissipée est de 4,5W. Cette puissance est bien supérieure aux autres pertes, et elle est amenée directement sur le porte-échantillon. Nous avons donc décidé d'utiliser un tube évidé en acier inox pour réaliser cette vis. Son diamètre intérieur est de 4,5mm, son diamètre extérieur de 5mm : la section passe ainsi de $19,5\text{mm}^2$ à $3,7\text{mm}^2$, diminuant considérablement les pertes. De plus, l'intégrale $\int_{4,2}^{300} kdT$ ne vaut que $30W/cm$ pour l'acier inox, contre $170W/cm$ pour le laiton. Les pertes par conduction à travers cette vis en acier inox s'élèvent alors à :

$$P_{cond-vis} = 0,14W \quad (2.6)$$

Cette puissance est de l'ordre de grandeur des pertes par rayonnement thermique, et permet de laisser la vis en contact avec le porte échantillon en permanence. Ceci présente l'avantage d'éviter des chocs lors de la mise en place de la vis, ce qui peut provoquer des déplacements intempestifs de l'échantillon ou du grenat.

2.1.2.4 Viabilité du cryostat

La principale condition pour que le cryostat soit utilisable porte sur sa consommation en hélium : une consommation excessive ne permet pas une utilisation longue (plus de 4h), et rend la régulation difficile. Sachant qu'une dissipation thermique d'un Watt correspond à un débit d'hélium liquide de 1,44L/heure, il est possible d'estimer la consommation du cryostat : le total des pertes listées ci-dessus est d'environ 0,8W, donc la consommation d'hélium liquide attendue est de l'ordre de 1,15 L/heure. En pratique, elle varie selon la température que l'on désire atteindre : à 77K, elle n'est que de 0,3L/heure, alors qu'elle est de 2L/heure à 10K.

Un deuxième critère concerne la température la plus basse atteignable : on peut penser que les amenées de courant sont un sévère handicap pour atteindre des températures basses (inférieures à 10K). Il est à noter que malgré la présence des amenées de courant et du dispositif de mise sous traction, qui constituent deux grandes originalités par rapport à des dispositifs classiques, nous atteignons sans problèmes des températures de l'ordre de 6K, là où les dispositifs commerciaux équivalents ne descendent qu'à 10K. Ceci tient probablement au fait que les amenées de courant sont refroidies à 4,2K dans le réservoir interne d'hélium avant d'arriver au niveau du porte échantillon. Les pertes au niveau de ce porte-échantillons sont donc réduites au rayonnement thermique et à la seule conduction due à la vis du dispositif de traction, soit au total moins de 0,4W.

2.1.3 Description du dispositif d'imagerie MO réalisé au CRETA

Le dispositif MO a été mis au point durant la première année de ce travail de thèse. Une vue globale de ce dispositif est donnée en figure 2.2. La réalisation (cryostat à flux

continu d'hélium) ou l'adaptation (microscope) des éléments constitutifs de ce dispositif répondent à des choix spécifiques qui sont ici détaillés.

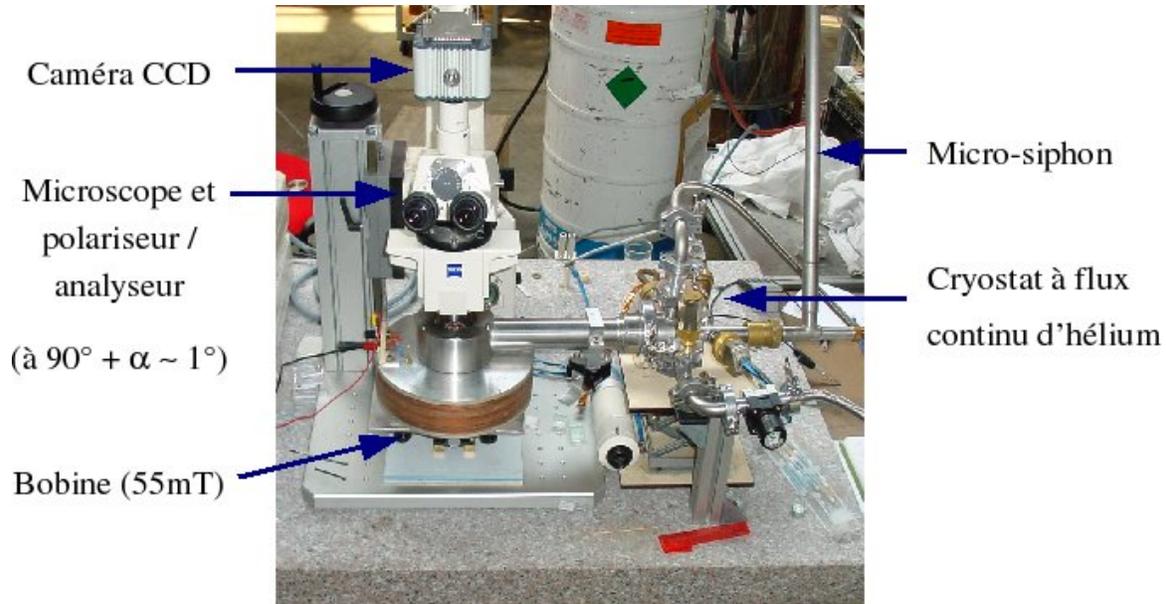


FIG. 2.2: vue globale de notre dispositif d'imagerie MO, avec détail des différents composants. L'ensemble repose sur une table optique en granite montée sur coussins d'air.

2.1.3.1 Le cryostat à flux continu d'hélium

Il s'agit d'un cryostat non commercial, et réalisé spécifiquement pour cette application par l'équipe de cryogénie du CRTBT, et spécialement par J.P. Leggeri, selon les critères généralement admis pour ce genre de dispositif [10]. Ses principales originalités consistent en la présence d'amenées de courant qui permettent de réaliser des mesures en transport (I_{max} de 30A) et en la possibilité d'exercer une contrainte mécanique d'élongation sur des échantillons de type Coated Conductors ou Bi2212 (Tension maximale de 80kg environ).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ces deux originalités sont source de difficultés de conception et de réalisation. Il est en effet délicat d'insérer des amenées de courant dans un dispositif relativement petit : le cryostat ne mesure que 40cm de long, pour un diamètre externe de 45mm. De plus le réservoir d'hélium est très petit (quelques cm^3), étant donné que le cryostat fonctionne à flux continu d'hélium.

Le cryostat est régulé en température de 7 à 300K par un contrôleur de type Lake-

shore avec une sonde Cernox et un chauffage résistif placé sous le porte échantillon. La puissance de chauffage maximale est de 4W, ce qui peut s'avérer insuffisant pour une bonne régulation entre 40 et 120K. Nous avons donc prévu, lors de l'étape de montage du cryostat, de pouvoir ajuster le débit d'hélium en fonction de la température souhaitée. Cet ajustement s'effectue à l'aide d'une microvanne située en aval du cryostat.

Le cryostat et la bobine résistive basse sont visibles en photo éclatée sur la figure 2.3.

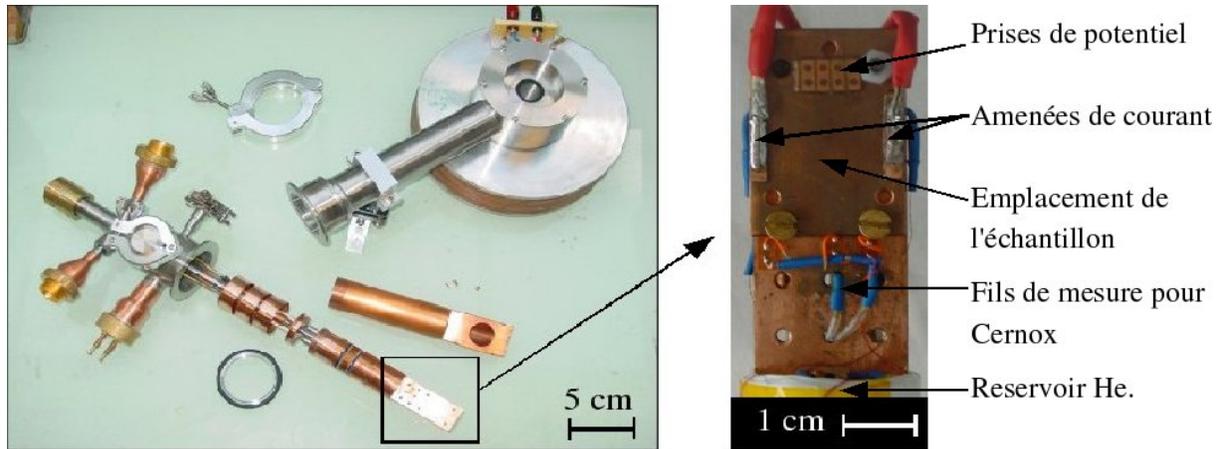


FIG. 2.3: **A gauche** : le cryostat MO : vue éclatée du cryostat, avec le corps principal, l'écran thermique, le corps externe et la bobine résistive. **A droite** : le porte échantillon avec les amenées de courant et les prises de potentiel.

Pour l'application MO, la vitre du cryostat doit être la moins dépolarisante possible pour la longueur d'onde utilisée : nous avons choisi le verre Spectrosil B qui présente de bonnes caractéristiques en transmission dans le domaine du visible par rapport aux verres classiques (Flint, Crown). De plus le verre ne doit pas être mis sous contrainte car il polarise partiellement la lumière dans ce cas : nous effectuons donc un collage de la fenêtre du cryostat avec du mastic élastique plutôt qu'avec une colle epoxy classique, qui s'avère trop rigide et qui engendre des effets dépolarisants au niveau de la vitre.

Le dispositif de traction doit être inséré dans un très faible volume (moins de 2,5cm de long, 8mm de haut, 1,8cm de large), ce qui impose de fortes contraintes sur sa mise au point ainsi que sur la préparation et la taille des échantillons pour une mesure MO en traction.

Un exemple de préparation d'un échantillon coated conductor est donné sur la figure 2.4. Une jauge de contrainte doit être collée sur l'échantillon, afin de mesurer l'élongation

relative. Nous employons à cette fin une colle à jauge de marque Kyowa. Pour les mesures de résistivité, une sonde de température Pt100 est collée à la surface du coated. Elle permet de s'assurer de la bonne thermalisation de cette dernière et donne la température précise à la surface de l'échantillon.

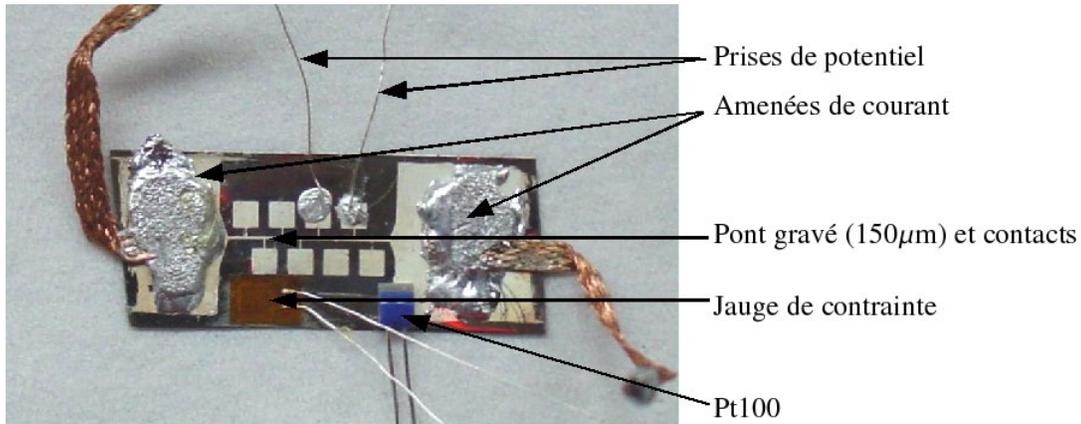


FIG. 2.4: échantillon coated conductor (largeur 1cm) gravé et préparé pour une mesure MO en traction. La sonde Pt100 est câblée en montage 4 points, la jauge de contrainte en montage trois points.

L'échantillon est ensuite fixé sur le dispositif de mise sous traction à l'aide de mords sur lesquels nous avons de plus fixé du papier de verre, afin que les rubans soient bien arrimés et que le contact mécanique soit le meilleur possible. Une partie du porte-échantillon est fixée sur le doigt froid, l'autre est constituée d'un petit chariot que l'on actionne par une vis débouchante en acier inox. Ce dispositif de traction est relativement simple de conception, car nous l'avons mis au point dans le but d'une utilisation de routine. Il présente de plus l'avantage de pouvoir s'insérer relativement aisément dans le cryostat, tout en permettant des tests en traction jusqu'à 80kg, c'est-à-dire au delà de la limite élastique des rubans de Bi2212 et des coated conductors. Ce dispositif est visible sur la figure 2.5

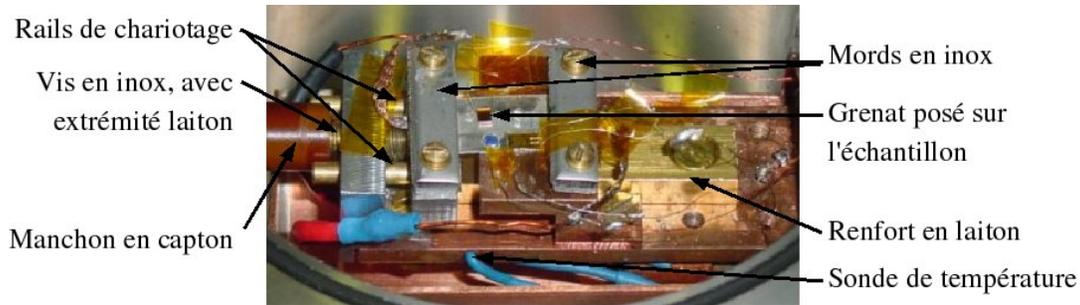


FIG. 2.5: le dispositif de mise sous traction. La contrainte est transmise par une vis en inox débouchante. Les mors ($2*5*20\text{mm}$) sont couverts de papier de verre P300 pour éviter le glissement de l'échantillon lors de la traction.

2.1.3.2 Le microscope

Le microscope doit pouvoir permettre un grande amplitude de mouvement vertical (jusqu'à 45cm). Pour des raisons d'encombrement et de poids du cryostat (20 kilogrammes bobines de champ comprises), il n'est pas possible d'utiliser un microscope à porte-platine classique. Nous avons donc choisi un microscope de type Axiotech (Zeiss) sur lequel l'ensemble objectifs-oculaires peut se déplacer par rapport au cryostat, qui repose lui-même sur une platine xy (Fig.2.3). Ce microscope peut être utilisé soit avec une source de lumière blanche (lampe halogène) soit avec une lampe à vapeur de mercure ($\lambda = 546\text{nm}$) pour réaliser des images à fort contraste.

Les éléments optiques du cryostat et leur faible activité optique déterminent la qualité de l'image MO. Les principaux éléments optiques sont représentés sur la figure 2.6. Leur choix ou caractéristique est détaillé ci-dessous.

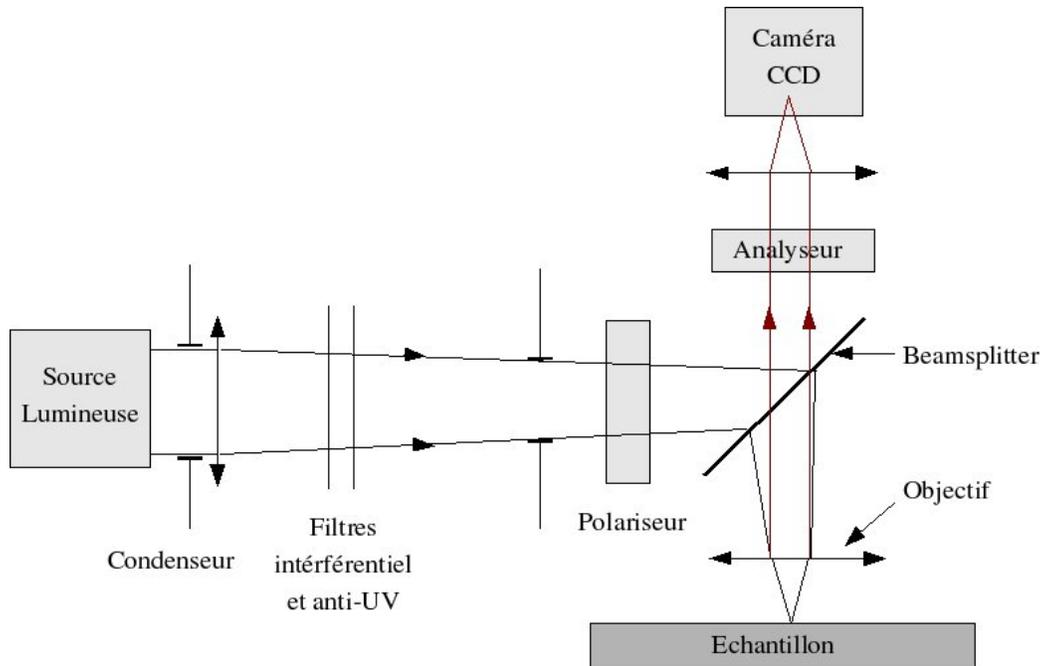


FIG. 2.6: schéma optique de l'intérieur du microscope.

1. Les objectifs sont à grande distance focale en raison de l'espace entre l'échantillon et l'extérieur de la fenêtre du cryostat. Typiquement, $d_f = 8\text{mm}$ pour les objectifs x10, x20 et x50. Ceci implique une ouverture numérique assez élevée. L'ouverture numérique, notée u est définie par $u = n * \sin(\alpha)$, où α est l'angle entre le rayon lumineux incident et la normale. Plus elle est élevée, plus les rayons devront être proche de la normale pour limiter les effets de diffraction (le pouvoir de résolution s'écrit $P = 0,6 * \lambda/u$, il est de l'ordre du micromètre pour ce microscope).
2. Les polariseurs classiques dichroïques s'avèrent peu performants en contraste de polarisation. Nous avons choisi de les remplacer par des polariseurs biréfringents de type Glan-Taylor, plus adaptés à l'imagerie MO [1]. Ils se présentent sous la forme de deux prismes imbriqués et sertis dans une bague (diamètre de 30mm, épaisseur 22.2mm). Ces polariseurs ont une transmission très élevée : 87% contre environ 60% pour un polariseur dichroïque classique à 546nm. L'extinction entre deux polariseurs Glan-Taylor croisés est quasiment totale, ce qui augmente d'autant le contraste. Ces polariseurs doivent être utilisés très près de l'incidence normale (3 minutes d'arc de déviance au maximum). La principale difficulté réside dans leur insertion à l'intérieur

du microscope : du fait de leur encombrement, des pièces spécifiques ont été dessinées et usinées pour leur adaptation. Nous pouvons ainsi les utiliser avec une résolution angulaire de moins d'une minute d'arc entre les directions de polarisation des deux polariseurs.

3. Les optiques du microscope (objectifs et oculaires) sont peu dépolarisantes. La principale source de dépolarisation est le beam splitter, incliné à 45° .

Une platine adaptée permet de déplacer le cryostat, et donc l'échantillon dans les deux directions horizontales. Cette platine a été adaptée pour recevoir le cryostat MO, notamment les vis de déplacement et le plateau ont dû être ré-usinés. L'ensemble microscope-cryostat est placé sur une table optique constituée d'un plateau en granite de 10 cm d'épaisseur reposant sur quatre coussins à air.

2.1.3.3 La caméra CCD à rendement quantique élevé

La caméra doit traduire l'image réalisée (1344*1024 pixels) en un tableau de valeurs pour réaliser ensuite une carte de champ quantitative. Chaque case du tableau contient donc une valeur de l'intensité lumineuse qui correspond à un pixel donné. Pour une caméra 8 bits, l'intensité lumineuse de chaque pixel sera comprise entre 0 et 255. Pour une caméra 12 bits, entre 0 et 4095. Il nous a donc paru avantageux de choisir une caméra 12 bits pour pouvoir se concentrer sur certains contrastes de zones. Par contre l'écran d'un PC est codé en huit bits : une conversion est nécessaire pour visualiser l'image, elle est réalisée à l'aide d'un programme Labview[©] annexe.

Le choix de la caméra repose sur des critères pratiques d'utilisation :

1. la caméra est montée au dessus du microscope. Le polariseur et l'analyseur se trouvent en position quasiment croisée (à un angle $\alpha \simeq 1$ degré près). Elle doit donc être capable de travailler à faible luminosité. Le rendement quantique doit être le plus élevé possible dans le visible, et notamment autour de 546nm. La caméra que nous avons sélectionnée possède un rendement quantique de 71% à 546nm. Cela est d'autant plus important que le temps de pose est limité par la durée de la manipulation.

2. cette durée est en effet imposée par la rampe en champ ou en courant que l'on souhaite imposer à l'échantillon. Il est souhaitable de pouvoir travailler à images rapprochées, ce qui fixe un critère dynamique. Typiquement notre caméra peut prendre jusqu'à 40 images par seconde en basse résolution (336*256 pixels), et 10 par seconde à pleine résolution (1344*1024 pixels). Ceci constitue un compromis entre qualité de l'image et rapidité.
3. le bruit de fond doit être très faible : il est préférable de travailler avec une caméra refroidie, le plus souvent par effet Peltier, ce qui est le cas sur notre caméra. Le bruit résiduel et le bruit dû à la lecture des charges CCD est ainsi largement diminué.
4. enfin cette caméra sera amenée à être pilotée par des programmes autres que celui fournis par le constructeur. Notamment elle devra fonctionner par déclenchement externe et sous Labview[©]. La présence des pilotes Laview[©] est donc indispensable.

Notre caméra est une ORCA-ER de chez Hamamatsu qui répond bien aux critères de fort rendement quantique et de faible bruit de fond. Sa vitesse d'acquisition est limitée. Nous avons choisi cette caméra car elle présente un bon compromis entre qualité d'image et rapidité. Elle peut en effet être utilisée en temps réel avec une carte d'acquisition adaptée, ce qui rend notre dispositif évolutif en ce qui concerne les aspects dynamiques.

2.1.4 Utilisation pratique et précautions expérimentales

En pratique, l'utilisation du dispositif se déroule en quatre étapes :

2.1.4.1 Mise en place de l'échantillon

L'échantillon est placé sur le doigt froid du cryostat et le contact thermique est assuré par de la graisse Apiezon. Il est impératif que ce contact thermique soit le plus efficace possible car la température de l'échantillon doit être contrôlée de manière précise. La graisse Apiezon devient solide à basse température : le contact thermique se dégrade lors de cycles thermiques répétitifs car des microfractures peuvent apparaître lors des refroidissements successifs. Il est alors nécessaire de repositionner l'échantillon en exerçant une légère pression à sa surface.

La surface de l'échantillon doit être la plus propre possible (nettoyage à l'acétone et/ou

à l'alcool), et il est nécessaire de polir l'échantillon. En effet, le champ magnétique décroît très rapidement avec la distance à l'échantillon [11]. Les amenées de courant et les prises de potentiel sont ensuite connectées dans le cas d'une expérience MO en transport. Une jauge de contrainte peut être utilisée pour les tests sous traction.

2.1.4.2 Pose du grenat MO

Le grenat MO doit être parfaitement nettoyé pour être bien en contact direct et rapproché avec le supraconducteur. Ce travail délicat est néanmoins essentiel, car on minimise ainsi les interférences dues au coin d'air entre le grenat et l'échantillon supraconducteur [12]. Le grenat est nettoyé avec du papier de type salle blanche, afin d'enlever les impuretés collées sur la couche de protection. Le tout est contrôlé sous une loupe binoculaire. Le grenat est ensuite rincé à l'acétone et séché sous un jet d'air comprimé.

La couche de réflexion en argent (70nm d'épaisseur) déposée sous la couche active possède des défauts dus à l'oxydation locale de l'argent : il est souhaitable d'éviter de placer ces défauts au dessus des zones à observer.

Enfin le plan du grenat doit être perpendiculaire au faisceau lumineux incident. Dans le cas contraire, la réflexion sur la couche miroir ne se fera pas vers l'objectif et l'observation MO sera impossible. Il peut donc être nécessaire de tilter légèrement le cryostat pour retrouver une image correcte. Pour cela, on teste à température ambiante le changement de teinte en lumière blanche lors de l'application d'un champ magnétique de quelques dizaines de milliteslas. Si un changement de teinte du jaune au vert a lieu, le plan du grenat est bien perpendiculaire au faisceau lumineux.

2.1.4.3 Mise en froid

Le vide dans l'enceinte du cryostat doit atteindre 10^{-4} mbar avant de pouvoir injecter l'hélium. Pour des températures inférieures à 40K, le débit d'hélium est contrôlé en régulant la surpression dans le vase d'hélium. Pour des températures plus élevées, il est préférable de ne pas mettre de surpression dans le vase mais de pomper sur la sortie du cryostat. Le débit d'hélium circulant dans le cryostat est alors régulé par une micro-vanne en sortie du cryostat.

Nous avons vérifié grâce à une sonde Pt100 posée à la surface des échantillons que

ceux-ci sont correctement thermalisés grâce à la technique décrite précédemment.

2.1.4.4 Observation et imagerie MO

Une fois la température stabilisée, des images MO sous champ ou en transport sont enregistrées. Pour des images qualitatives, nous employons un appareil numérique classique, avec une adaptation sur monture C. Il permet de réaliser des photographies MO en couleur. Par contre les images sont codées en huit bit, ce qui ne permet pas de réaliser des cartes quantitatives qui sont réalisées à l'aide de la caméra CCD. La réalisation de ces cartes quantitatives est détaillée dans la partie suivante.

2.2 Exploitation quantitative des images MO

Un certain nombre de traitements est appliqué aux images pour obtenir des cartes de champ magnétique. Tout d'abord il est nécessaire de calibrer les grenats pour obtenir la relation entre l'intensité lumineuse et le champ magnétique correspondant. Le champ magnétique est connu précisément puisqu'on contrôle le courant injecté dans la bobine.

2.2.1 Étalonnage des grenats : correspondance entre intensité lumineuse et valeur du champ magnétique

Cet étalonnage s'effectue à angle entre polariseur et analyseur constant, à temps de pose de la caméra CCD fixé, et à température fixée. Ces conditions doivent être scrupuleusement respectées, car la rotation Faraday varie en fonction de la température [13], et la luminosité change selon l'angle entre l'analyseur et le polariseur (loi de Malus). Le grenat est placé sur le porte-échantillon et on réalise une série d'images en fonction du champ appliqué.

La calibration doit tenir compte à la fois des défauts du grenat et de la réflectivité qui varie en fonction du support employé. On utilisera les notations suivantes :

- $I_{grenat}^{MO}(x, y)$: intensité lumineuse au point $M(x, y)$ pour l'image MO
- $I_{grenat}^O(x, y)$: intensité lumineuse au point $M(x, y)$ pour l'image optique (i.e. de l'ensemble (échantillon/grenat) prise à 0mT.

On commence par soustraire $I_{grenat}^O(x, y)$ à $I_{grenat}^{MO}(x, y)$ afin d'attribuer la valeur zéro mT à tous les défauts situés sur les couches de protection ou d'argent du grenat. Ensuite on normalise la valeur obtenue en divisant par I_{grenat}^O . Ceci permet de prendre en compte les changements de réflectivité, liés à la différence d'absorption qui peut varier en fonction de l'état de surface du porte-échantillon et du grenat.

La figure 2.7 donne un exemple de calibration obtenue à 40K, pour un angle α de désorientation de $1^\circ 40'$, l'angle entre le polariseur et l'analyseur étant $(90+\alpha)$, avec $\alpha \simeq 1^\circ$.

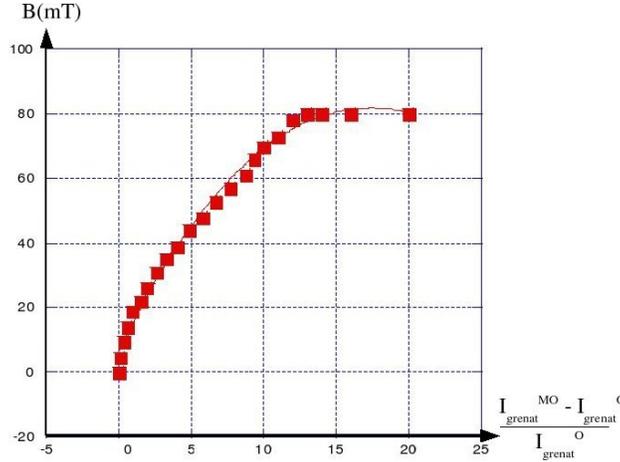


FIG. 2.7: courbe donnant B en fonction de l'intensité lumineuse normalisée. Le grenat sature à 80mT. Les valeurs supérieures sont donc ignorées et fixées arbitrairement à 80mT.

2.2.2 Procédure pour l'obtention de cartes de champ

2.2.2.1 Principe

Les images MO des échantillons sont ici aussi traduites en tableaux de valeurs, chaque case étant codée de 0 à 4095. Il est préférable d'utiliser un nombre le plus élevé possible des 4096 niveaux de gris disponibles afin d'optimiser le contraste.

Pour obtenir des cartes de champs magnétiques, il faut ici aussi soustraire point par point l'image optique (grenat-échantillon) à l'image MO. On normalise ensuite pour tenir compte de la variation locale de la réflectivité sur la surface de l'échantillon. C'est particulièrement important pour des échantillons gravés où le supraconducteur est le plus souvent couvert d'un shunt en argent ou en or alors que le reste de l'échantillon ne l'est pas, ce qui implique de fortes variations de la réflectivité sur la surface de l'échantillon.

La rotation Faraday θ_f varie avec le champ magnétique local à la surface de l'échantillon. Or l'intensité lumineuse suit la loi de Malus, et varie comme $\cos^2(\theta_f(x, y) + \alpha)$ pour ce qui concerne l'image MO. On notant I_0 la référence d'intensité lumineuse résiduelle et $R_1(x, y)$ la réflectivité locale de l'image optique au point $M(x, y)$, on explicite I^{MO} et I^O par les relations 2.7 et 2.8. En notant $I_{np}(x, y)$, l'intensité lumineuse non polarisée qui constitue le bruit résiduel, on obtient :

$$I_{grenat}^{MO}(x, y) = I_{np}(x, y) + R_1(x, y) * I_0 * \cos^2(\theta_f(x, y) + \alpha) \quad (2.7)$$

$$I_{grenat}^O(x, y) = I_{np}(x, y) + R_1(x, y) * I_0 * \cos^2(\alpha) \quad (2.8)$$

On forme ensuite la quantité $\frac{[I_{grenat}^{MO}(x,y) - I_{grenat}^O(x,y)]}{I_{grenat}^O(x,y)}$ à laquelle on applique l'étalonnage du grenat précédemment décrit, comme le résume la figure 2.8.

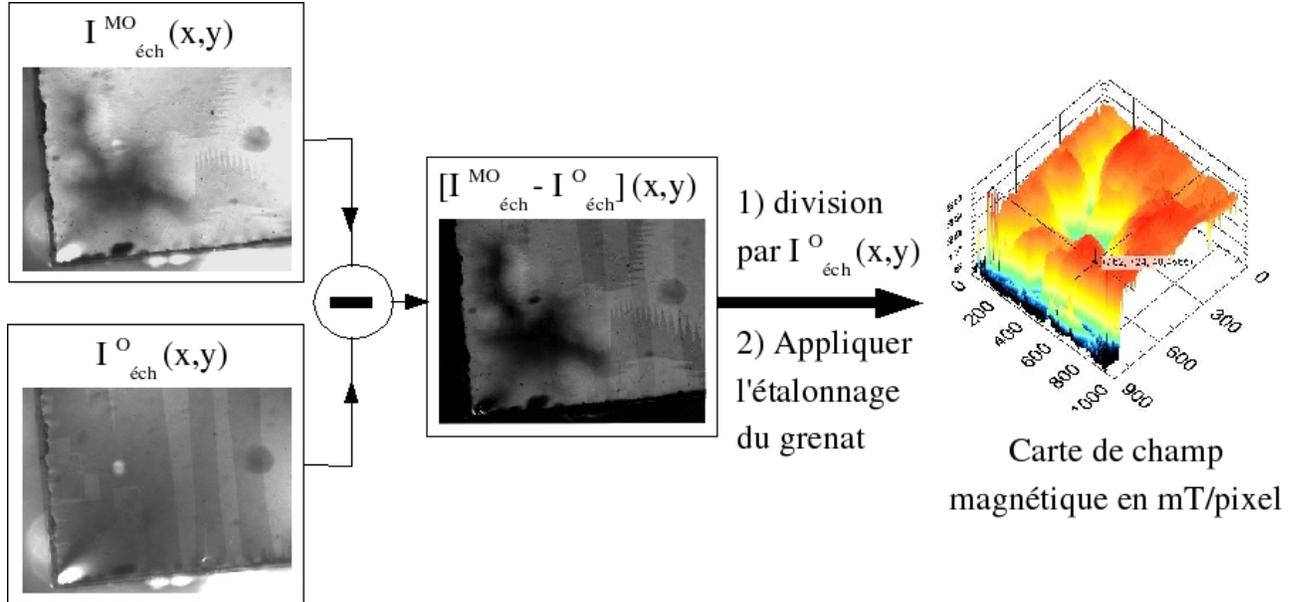


FIG. 2.8: exemple de carte de champ réalisée sur un échantillon YBCO monodomaine élaboré au CRETA par X. Chaud. L'image MO est réalisée à 80K, en Zero Field Cooled et sous 56mT. Une zone à fort J_c , où le champ n'a pas encore pénétré est bien visible sur l'image MO et la carte de champ.

2.2.2.2 Aspects pratiques

La procédure de prise d'images (ou de films) comporte trois phases :

1. s'assurer que les conditions de prise de vue sont les mêmes pour les images MO que celles utilisées lors de la calibration. Cela inclue notamment de garder le même angle entre les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur (typiquement $\alpha = 1$ à 2 degrés). Le temps de pose doit également rester le même. Enfin comme la rotation Faraday dépend de la température : pour certains grenats, il est nécessaire de faire l'étalonnage du grenat et l'image MO à la même température.

2. prendre l'image optique (i.e. sans champ magnétique appliqué)
3. la prise d'image MO peut se faire via le logiciel HiPic[©], fourni avec la caméra, ou par un programme Labview qui permet de réaliser des images à intervalles de temps réguliers lors d'une rampe de courant ou de champ magnétique. Le temps entre deux images consécutives est limité à quelques centaines de millisecondes (temps "Windows"). Des études dynamiques sont envisageables à condition d'acquérir une carte Labview temps réel.

2.2.2.3 Le programme de traitement d'image

Les cartes de champ magnétique sont obtenues grâce à un traitement d'images réalisé par un programme Labview mis au point par L. Porcar et O. Carré. La face avant de ce programme est visible sur le figure 2.9.

- Il faut tout d'abord choisir l'étalonnage adapté à l'expérience : un menu déroulant permet de choisir différents grenats ou conditions expérimentales. La valeur I_{grenat}^O doit également être indiquée.
- L'image optique est soustraite point à point à l'image MO. Un recentrage par translation et/ou rotation des deux images l'une par rapport à l'autre est effectué.
- Le résultat de la soustraction est sauvegardé et va servir à la réalisation de la carte de champ.
- La zone sur laquelle la carte de champ doit être réalisée (Region Of Interest) est ensuite sélectionnée.
- Un tableau donnant le champ en fonction de la position, repérée en pixel est alors enregistré, et traduit à l'écran par une carte de champ à trois dimensions ou par une coupe.

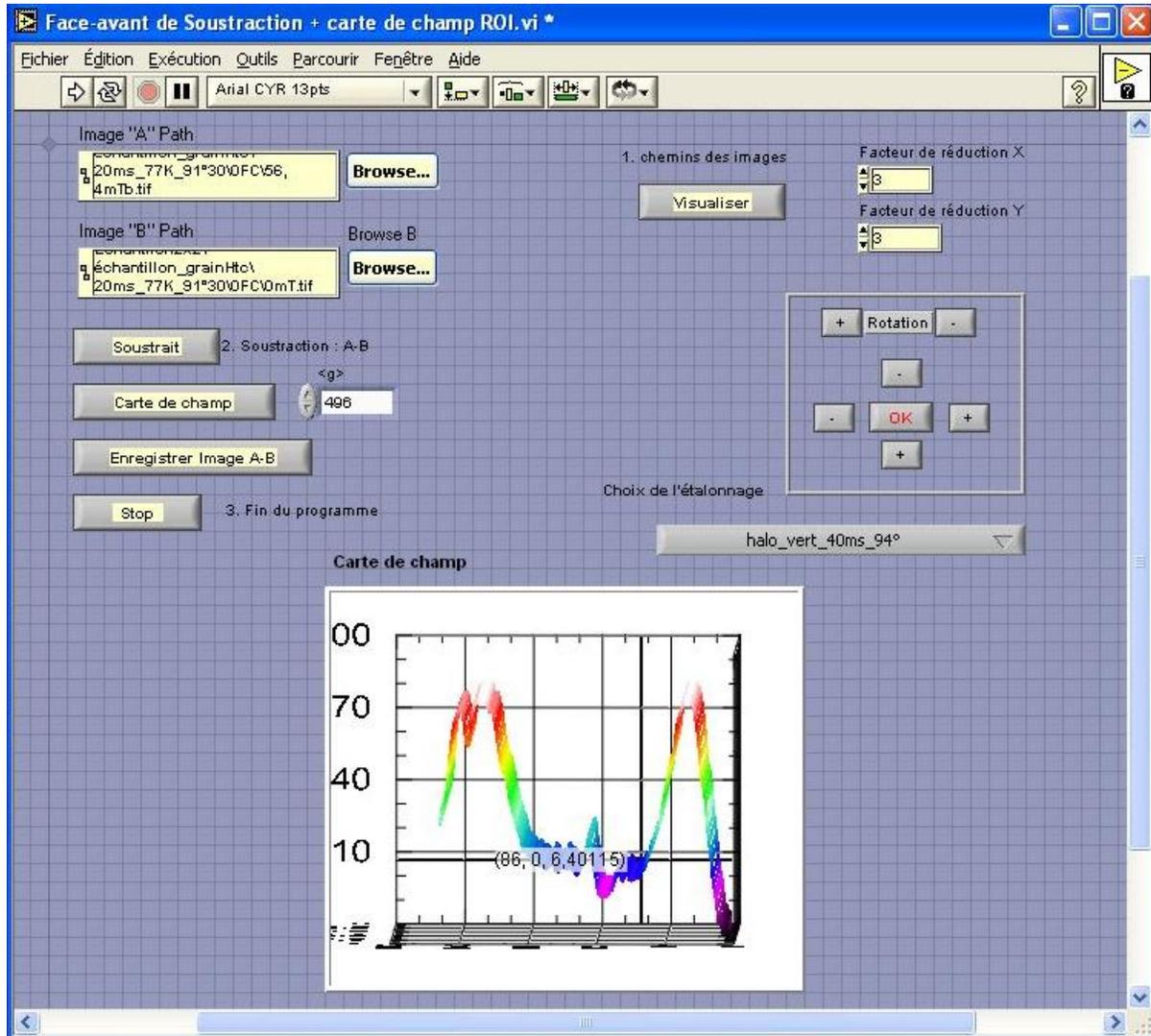


FIG. 2.9: face avant du programme de réalisation de cartes de champ magnétique. **Étape 1** : visualisation des images, éventuellement avec un facteur de réduction. Choix de I_0 et de l'étalonnage du grenat à utiliser. **Étape 2** : alignement et soustraction point par point de l'image optique à l'image MO. **Étape 3** : enregistrement du résultat, réalisation de la carte de champ.

2.3 Principe de l'inversion du courant et améliorations possibles

2.3.1 L'obtention de cartes de courant

L'inversion du courant consiste à trouver à partir d'une carte de champ magnétique le courant qui circule localement dans l'échantillon. Cette technique présente l'intérêt de corrélérer le passage du courant à la microstructure des matériaux (joints de grain, anisotropie, macles, etc...). Les cartes de champ obtenues en MO ne donnent accès qu'à la composante perpendiculaire du champ magnétique : il est impossible d'obtenir une répartition 3D des courants [14]. On admet donc que la distribution de la densité de courant est uniforme selon la direction z (voir la figure 2.10 pour le choix des notations et des systèmes de coordonnées). Cette hypothèse est relativement valable dans le cas des couches minces où l'épaisseur d est inférieure à 2λ .

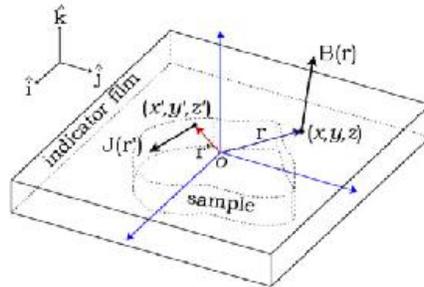


FIG. 2.10: représentation du grenat posé sur l'échantillon supraconducteur. Connaissant $B(x, y, z)$, on cherche à obtenir $J(x', y', z')$. On notera h la distance entre le dessus de la couche MO et la surface du supraconducteur.

Comme la densité de courant locale dépend de la répartition totale du champ magnétique sur toute la surface de l'échantillon, il est nécessaire d'avoir une carte de champ de la totalité de la surface de l'échantillon [15].

En pratique, on cherche à déterminer $\mathbf{H}_{ind}(r)$, le champ induit dans le matériau par l'action du champ extérieur $\mathbf{H}_{ext}(r)$ ou par le champ propre créé par le passage du courant :

$$\mathbf{B}(r) = \mu_0[\mathbf{H}_{ext}(r) + \mathbf{H}_{ind}(r)] \quad (2.9)$$

La démarche est la même que dans le cas 1D [16] : l'obtention de cartes de courant repose sur l'inversion de la loi de Biot et Savart (équation 2.10).

$$\mu_0 H_{ind}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \iiint \frac{J(\mathbf{r}') \wedge (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} d^3\mathbf{r}', \quad (2.10)$$

Pour trouver J_x et J_y , on ajoute la condition sur la fermeture des lignes de courant : $div(\mathbf{j}) = 0$.

On obtient ainsi un système de deux équations sur $H_z(k_x, k_y, h)$ qui permet de déterminer $J_x(k_x, k_y)$ et $J_y(k_x, k_y)$ en utilisant la transformation de Fourier à deux dimensions [9].

$$\begin{cases} \mu_0 \tilde{H}_z(k_x, k_y, h) = i \frac{\mu_0}{2} \tilde{J}_x(k_x, k_y, k_z) \frac{e^{-hk}}{k_y} sh\left(\frac{d}{2}k\right) \\ \tilde{J}_x(k_x, k_y, k_z) = -\tilde{J}_y(k_x, k_y, k_z) \frac{k_x}{k_y} \end{cases}$$

Différentes techniques peuvent ensuite être utilisées pour résoudre numériquement ce système [14], [15], [17], [18],

2.3.2 Améliorations possibles

2.3.2.1 Utilisation d'un rotateur Faraday

Une première amélioration consiste à limiter le bruit de fond en moyennant sur un grand nombre d'images MO : le bruit de collection électronique des charges de la caméra CCD est ainsi atténué car le rapport signal sur bruit croît comme la racine carrée du nombre d'images cumulées [12].

Il est également possible d'atténuer les imprécisions dues au bruit de fond de l'image MO elle-même en moyennant sur deux images : l'une prise avec un angle $+\alpha$ l'autre $-\alpha$ entre les directions de polarisation du polariseur et de l'analyseur. Cette méthode permet une augmentation du contraste d'un facteur 2. En pratique, il est assez délicat de positionner les deux polariseurs à la valeur exacte de l'angle $-\alpha$ après l'image à $+\alpha$. Sur notre dispositif, la précision angulaire est de l'ordre de la minute d'arc. Il peut donc s'avérer utile d'acquérir un rotateur Faraday qui permet de fixer très précisément la direction de polarisation avant la réflexion sur le grenat [1]. On a alors pour l'image réalisée à $+\alpha$ une intensité lumineuse $I_{+\alpha}$ en $\cos^2(\theta_f(x, y) + \alpha)$, et pour l'image réalisée à $-\alpha$, une intensité

lumineuse $I_{-\alpha}$ en $\cos^2(\theta_f(x, y) - \alpha)$, comme illustré sur la figure 2.11.

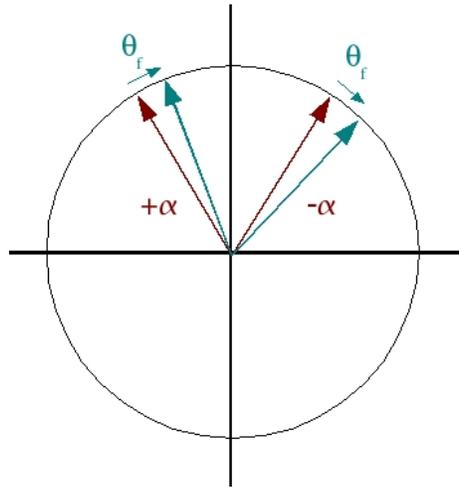


FIG. 2.11: représentation de la méthode de soustraction avec un angle $+\alpha$ pour l'image 1, et $-\alpha$ pour l'image 2. La rotation Faraday, θ_f est la même dans les deux cas si le champ magnétique reste constant.

Un exemple d'image réalisée par soustraction sur une couche mince YBaCuO est donné sur la figure 2.12. Il s'agit ici d'un pont gravé de $150 \mu m$, l'épaisseur d'YBaCuO est de $300 nm$, le shunt en or a une épaisseur de $100 nm$. On note un gain important sur le signal récupéré, puisque le bord du supraconducteur apparaît clairement sur l'image soustraite.

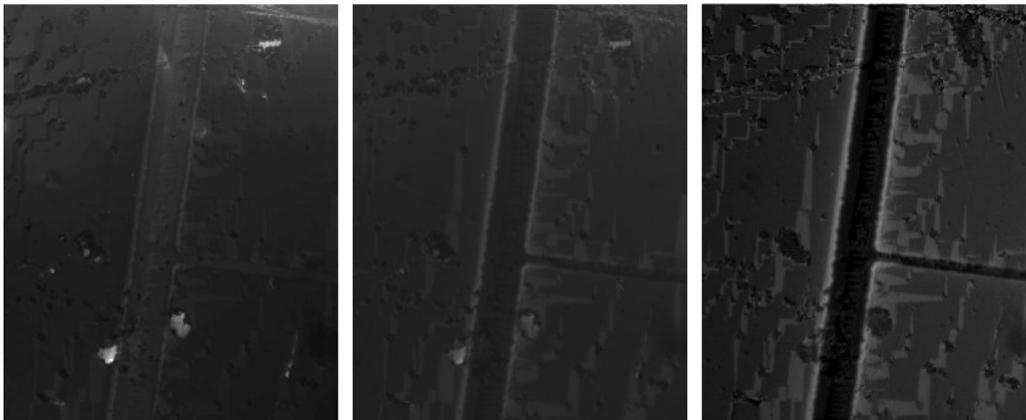


FIG. 2.12: **A gauche** : image MO d'un pont de couche mince (largeur $150 \mu m$, avec une prise de potentiel) prise à $3 mT$, l'angle entre polariseur et analyseur est de 89° . **Au milieu** : mêmes conditions, l'angle entre les directions de l'analyseur et du polariseur étant de 91° . **A droite** : image soustraite ($I_{91^\circ} - I_{89^\circ}$). Les formes rectangulaires correspondent aux domaines magnétiques du grenat, qui sont parfois visibles à faible champ (moins de $6 mT$)

Toutefois, pour réaliser de réels gains, un rotateur Faraday est indispensable. Ceci nécessite de revoir complètement le chemin optique à l'intérieur du microscope car un rotateur Faraday classique (type Linos 1053) mesure 35mm de long pour un diamètre de 40mm. Son utilisation n'est donc pas immédiate et peut même nécessiter le reconditionnement complet du dispositif.

2.3.2.2 Filtrage

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, lors d'une expérience en flux piégé, le flux piégé et le flux créé par les courants d'écran sont de couleurs différentes en lumière blanche. Cette information est perdue lors d'un traitement classique avec la caméra CCD monochrome. Pour ne garder que le champ piégé, il est possible de filtrer la couleur qui lui correspond à l'aide d'un filtre interférentiel [19]. On obtient ainsi une carte du seul champ piégé (fig.2.13).

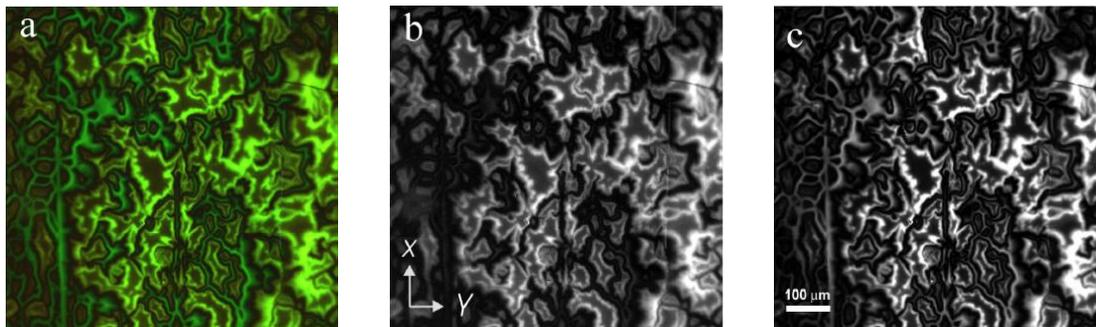


FIG. 2.13: **A gauche** : image MO en lumière blanche d'un échantillon coated conductor après application d'un champ de 120 mT en Zero Field Cooled. **Au milieu** : image MO vue par la caméra CCD après filtrage : on ne conserve que le flux piégé. Il est possible d'obtenir des cartes de champ de ce flux piégé. **A droite** : image MO enregistrée sur la caméra sans filtrage : on ne distingue pas le flux piégé du flux créé par les courants d'écran. Ces images sont réalisées à 30K sur le dispositif de l'équipe de D.C. van der Laan et al.

2.3.2.3 Études dynamiques en transport

Notre dispositif est pour l'instant limité en rapidité pour l'acquisition d'images. Il peut cependant être adapté pour recevoir une carte d'acquisition en temps réel. Ceci permettrait notamment des études au voisinage de la transition afin d'observer d'éventuelles

corrélations entre les images MO et les courbes $V(I)$. Les phénomènes de flux flow ou de redistribution locale peuvent alors être directement visualisés, et il devient envisageable de mesurer des vitesses de relaxation après un pulse de courant.

Une autre idée est de corréler la transition et l'apparition de hot spots avec la présence d'inhomogénéités ou de défauts locaux : l'observation de l'état local du réseau de vortex lors de la transition, avec la présence ou non de saut de flux [3] devient imageable en MO. Un exemple d'étude in situ réalisée par Feldmann et al est donné sur la figure 2.14

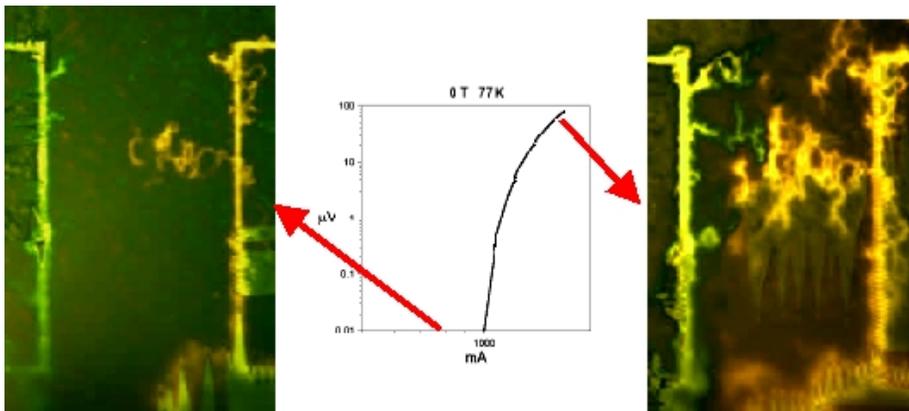


FIG. 2.14: **A gauche** : image MO en lumière blanche d'un Coated Conductor en courant de transport prise à $0,6 \cdot J_c$. **Au milieu** : courbe $V(I)$ correspondante. **A droite** : image MO du même coated conductor, prise à $1,5 \cdot J_c$ à la même température. Ces images sont réalisées à 30K sur le dispositif de l'équipe de D. Larbalestier et al. Les deux images sont prises à $2 \mu s$ d'intervalle.

Conclusion du chapitre 2

Notre dispositif d'imagerie MO a été élaboré au CRETA, avec une implication forte du CRTBT pour la partie cryogénie et du LdC à travers un financement CNRS-Région Rhône-Alpes qui a permis l'achat de la caméra CCD et du microscope. Ce dispositif possède notamment deux originalités par rapport aux dispositifs "standards" d'imagerie MO : d'une part la possibilité d'injecter un courant de transport (I_{max} de 30A), d'autre part ce dispositif permet la réalisation d'images MO sous traction (jusqu'à 80kg). Ceci est d'autant plus intéressant que l'étude est réalisée sur des rubans ou coated conductors voués à des applications industrielles, notamment chez les câbliers comme Nexans ou Theva qui s'intéressent au comportement sous contrainte de ces matériaux. Malgré les pertes thermiques induites par la conduction des amenées de courant et par le dispositif de traction, une température de 6K est aisément atteinte.

Enfin ce dispositif est relativement simple d'emploi et reste évolutif, notamment au regard des études dynamiques et en transport à proximité de la transition.

Bibliographie

- [1] P.E. Goa H. Hauglin A.A. Olsen M. Baziljevich and T.H. Johansen. Magneto-optical imaging setup for single vortex observation. *Rev. of Scientific Instruments*, 74(1) :141–146, 2003.
- [2] P.E. Goa H. Hauglin M. Baziljevich E. Il'yashenko P.L. Gammel and T.H. Johansen. Real-time magneto-optical imaging of vortices in superconducting NbSe₂. *Superconducting Science and Technology*, 14 :729–731, 2001.
- [3] D.M. Feldmann. *Current flow in YBCO Deformation Textured Coated Conductors*. PhD thesis, University of Wisconsin-Madison, 2001.
- [4] R.J. Wijngaarden C.M. Aegerter M.S. Welling and K. Heeck. Moi of pattern formation in the vortex landscape. *NATO Sc. Series 2 Math. Phys. and Chem.*, 142 :61, 2004.
- [5] R.J. Wijngaarden R. Surdeau R. Griessen A.A. Menovsky J. Fendrich and W.K. Kwok. Measurement of local currents in superconductors using an in-situ high field magneto-optical microscope. *Physica C*, 282-287 :2291–2292, 1997.
- [6] R.J. Wijngaarden M.R. Koblischka and R. Griessen. Flux visualization in high- t_c superconductors using a high-resolution magneto-optical microscope. *Physica C*, 235-240 :2699–2700, 1994.
- [7] M.R. Koblischka and R.J. Wijngaarden. Magneto-optical investigations of superconductors. *Superconducting Science and Technology*, 8 :199–213, 1995.
- [8] M.V. Indenbom N.N. Kolesnikov M.P. Kulakov I.G. Naumenko V.I. Nikitenko A.A. Polyanski N.F. Vershinin and V.K. Vlasko-Vlasov. Direct study of magnetic flux penetration and trapping in htsc. *Physica C*, 166 :486–496, 1990.
- [9] F. Laviano D. Botta A. Chiodoni R. Gerbaldo G. Ghigo L. Gozzelino S. Zannella and E. Mezzetti. An improved method for quantitative magneto-optical analysis of superconductors. *Superconducting Science and Technology*, 16 :71–79, 2003.
- [10] K.H. Greubel E. Gmelin N. Moser Ch. Mensing and L. Walz. Application of liquid helium continuous flow cryostats to solid state research : X-ray diffractometer and magneto-optical microscope. *Cryogenics*, 30 :457–467, 1990.
- [11] S. Flament Warsito C. Cordier L. Méchin and D. Bloyet. High resolution magneto-optical study of superconducting thin films and devices. *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 11(1) :3174–3177, 2001.
- [12] Warsito. *Etude Magnéto Optique à effet Faraday du comportement de dispositifs supraconducteurs à haute température critique*. PhD thesis, Université de Caen, Juin 2003.
- [13] P. Hansen C.P. Klages J. Schuldt and K. Witter. Magnetic and magneto-optical properties of bismuth-substituted lutetium iron garnet films. *Phys. Rev. B*, 31(9) :5858, 1985.
- [14] B.J. Roth N.G. Sepulveda and J.P. Wikswo. Using a magnetometer to image a two-dimensional current distribution. *J. Appl. Phys.*, 65 :361, 1989.

-
- [15] C. Jooss R. Warthmann A. Forkl and H. Kronmüller. High-resolution magneto-optical imaging of critical currents in ybco thin films. *Physica C*, 299 :215–230, 1998.
- [16] T.H. Johansen M. Baziljevich H. Bratsberg Y. Galperin P.E. Lindelof Y. Shen and P. Vase. Direct observation of the current distribution in thin superconducting strips using magneto-optic imaging. *Phys. Rev. B*, 54(22) :1264–16269, 1996.
- [17] D.M. Feldmann. Resolution of two-dimensional currents in superconductors from a two-dimensional magnetic field measurement by the method of regularization. *Phys. Rev. B*, 69(14) :4515, 2004.
- [18] G.K. Perkins Y.V. Bugoslavsky and A.D. Caplin. Deconvolution of 2d transport currents from the local magnetic field distribution above flat superconducting samples. *Superconducting Science and Technology*, 15 :1140–1146, 2002.
- [19] D.C. van der Laan. *Flux Pinning and Connectivity in Polycrystalline High-Temperature Superconductors*. PhD thesis, University of Twente, 2004.

Chapitre 3

Les rubans multifilamentaires de Bi2212 : Élaboration par texturation et études magnéto optiques



Dispositif de défilement de rubans Bi2212 sous champ magnétique.

Sommaire

3.1	Présentation des rubans multifilamentaires de Bi2212	68
3.1.1	La famille des céramiques supraconductrices	68
3.1.2	Enjeux industriels des rubans de Bi2212	69
3.2	Texturation de rubans multifilamentaires supraconducteurs	
	Bi2212 sous champ magnétique	70
3.2.1	Le matériau Bi2212	70
3.2.2	Réalisation du dispositif de texturation par défilement sous champ magnétique et optimisation des paramètres de fusion	78
3.3	Amélioration des propriétés physiques grâce au défilement	
	sous champ magnétique	85
3.3.1	Imagerie MO de rubans Bi2212 après texturation et oxygénation	85
3.3.2	Effet du champ magnétique sur la qualité de la texture et les propriétés supraconductrices des rubans de Bi2212	87
3.4	L’outil magnéto optique pour l’étude de la redistribution	
	des courants en champ propre et sous contrainte axiale.	95
3.4.1	Étude en courant de transport	95
3.4.2	Effet d’une contrainte axiale sur les rubans de Bi2212	98

Introduction

L'objet de ce chapitre est de présenter le principe de texturation des rubans multifilamentaires Bi2212 ainsi que l'apport de la magnéto optique (MO) pour leur caractérisation. Ces rubans sont élaborés par défilement au laboratoire. J'ai notamment pris part à la réalisation d'un dispositif de texturation sous champ magnétique de rubans Bi2212 en début de thèse. Les caractérisations physiques, et notamment les images MO, associées à chaque échantillon sont à nos yeux plus faciles à interpréter si l'on connaît précisément les conditions d'élaboration des rubans. Ceci permet également un retour rapide d'expérience, pour l'optimisation des paramètres de texturation.

Après avoir vu les principaux enjeux actuels et applications de ces matériaux, nous verrons le principe de la texturation des rubans de Bi2212 par défilement. Les avantages que l'on peut tirer d'une texturation par défilement sous champ magnétique seront détaillés dans cette section.

Nous traiterons ensuite de la caractérisation de ces rubans. Des tests en transport et par diffraction aux rayons X ont notamment été menés. Par ailleurs l'imagerie MO a été utilisée sur les rubans de Bi2212 : elle apporte une information utile, spécialement dans le cas des études en transport ou sous contrainte. L'effet du champ magnétique sur la qualité de la texture est estimé à l'aide de figures de pôles et d'expériences sous champ et en transport. Les images MO ont permis de mettre en évidence une amélioration du piégeage, et donc de la densité de courant critique, grâce au champ magnétique.

Par ailleurs nous sommes parvenus à imager in-situ la redistribution des courants autour de défauts artificiels, ou autour de failles créées par contrainte uniaxiale.

3.1 Présentation des rubans multifilamentaires de Bi2212

Dans cette section sont présentés brièvement les matériaux Bi2212 ainsi que les principales familles supraconductrices. Les applications prometteuses des rubans multifilamentaires de Bi2212 sont également développées.

3.1.1 La famille des céramiques supraconductrices

L'histoire des supraconducteurs à haute température critique débute en janvier 1986 à Zürich avec les travaux de Müller et Berdnorz [1]. Le système BaLaCuO indiquait des signes de supraconductivité à partir de 30K, soit 7K au dessus du record de l'époque détenu par le composé $\text{Al}_{15}\text{Nb}_3\text{Ge}$. Cette découverte était très surprenante car ce matériau est un composé à base d'oxyde et non pas un composé métallique. Il paraissait alors naturel de rechercher de nouvelles céramiques supraconductrices dans cette famille. En quelques années, la température critique, T_c allait atteindre 138K (tableau 3.1).

Composé	T_c	Date de découverte	Référence
BaLaCuO	35K	1986	[1]
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92K	1987	[2]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	92K	1987	[3]
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110K	1988	[4]
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	130K	1989	[5]
$\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.3}$	138K	1995	[6]

TAB. 3.1: température critique et date de découverte des principales céramiques supraconductrices à haute température critique.

Ces composés ont des structures très anisotropes et contiennent des plans CuO_2 dans lesquels sont confinés les porteurs de charges [7]. L'apparition des paires de Cooper est corrélée à un dopage en oxygène des plans CuO_2 et/ou des chaînes CuO qui conduisent à une augmentation du degré de valence de certains atomes de cuivre dans le cas d'YBCO [8], [9], ou d'atomes de bismuth dans le cas de Bi2212 [10].

Ce type de céramiques supraconductrices présente l'intérêt de ne pas nécessiter de cryogénie lourde car elles permettent d'utiliser une cryogénie à l'azote, et non plus à l'hélium qui reste très coûteuse.

Les matériaux les plus étudiés en vue d'applications industrielles sont l'YBCO, découvert

par Wu et al [2], pour ses performances sous champ magnétique et la famille des céramiques au bismuth (Bi2212 et Bi2223), élaborées pour la première fois par l'équipe de Maeda et al. [3], pour leurs bonnes propriétés mécaniques adaptées à la fabrication de câbles supraconducteurs.

3.1.2 Enjeux industriels des rubans de Bi2212

Les supraconducteurs de type Bi2212 peuvent avoir des applications en courant faible, notamment dans le domaine de la micro-électronique et de l'industrie spatiale, mais les applications potentiellement les plus intéressantes concernent le domaine des forts courants. Les points suivants sont notamment développés :

1. la production de très forts champs magnétiques par bobines fabriquées à partir de supraconducteurs à haute température critique et à densité de courant critique élevées.
2. le transport du courant électrique par câbles supraconducteurs : cette utilisation est plutôt envisagée pour les très forts courants, car les pertes Joule sont nulles dans un supraconducteur. Pour cette application, on cherche également à fabriquer des supraconducteurs à forte densité de courant critique. Les rubans multifilamentaires souples sont de bons candidats, avec des densités de courant critique de l'ordre de 2.10^4 A/cm à 77K sur des longueurs kilométriques [11].
3. dans les supraconducteurs, l'énergie magnétique peut être stockée indéfiniment du fait de l'absence de perte. Des applications de stockage sont donc développées, elles sont basées sur la conservation d'un courant dans une bobine supraconductrice bouclée sur elle-même [12]. C'est le principe du SMES (Superconducting Magnetic Energy Storage). Les multifilaments au bismuth sont prometteurs à cet égard.
4. enfin certaines céramiques supraconductrices possèdent des caractéristiques très intéressantes pour une application en limitation du courant [13], [14]. Le supraconducteur doit dans ce cas transiter au dessus d'un certain courant en cas de défaut survenant sur une partie du circuit, pour protéger les appareils situés en aval. Les rubans Bi2212 ne sont pas adaptés à cette application à cause de leurs gaines en argent qui diminuent la résistance dans l'état normal du conducteur. Cependant des prototypes ont été réalisés en Bi2212 massif.

3.2 Texturation de rubans multifilamentaires supraconducteurs Bi2212 sous champ magnétique

Cette partie a pour objet de décrire la méthode de texturation de rubans multifilamentaires Bi2212 par défilement sous champ. J'ai notamment pris part à la mise au point du dispositif. Les points clés étant la réalisation d'une tour verticale de défilement, avec régulation de la vitesse et du couple d'entraînement, câblage du four et des thermocouples, et programmation Specview[©] de l'interface de contrôle. Un point délicat fut la calibration en température du four multizone en fonction de la puissance disponible par élément chauffant, du champ magnétique et du courant de dioxygène qui varie selon la pression partielle souhaitée.

Il nous semble en effet essentiel de participer au développement du dispositif de texturation et à l'élaboration de matériaux car la maîtrise des procédés d'élaboration permet une meilleure compréhension et interprétation des caractérisations microstructurales et physiques (et notamment en MO) des matériaux élaborés.

Inversement, le fait de disposer au sein du laboratoire à la fois des dispositifs d'élaboration et de caractérisation permet une optimisation rapide du procédé de défilement sous champ. Les études MO apportent à cet égard des informations complémentaires et originales par rapport aux mesures en courant critique de transport ou aux images MEB : les propriétés et l'homogénéité locales des rubans peuvent être estimées directement en MO.

3.2.1 Le matériau Bi2212

3.2.1.1 Un matériau anisotrope

Les oxydes de cuivre supraconducteurs à base de bismuth, communément appelés BSCCO, ont pour formule générale : $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$. La stoechiométrie en oxygène, δ joue un rôle fondamental sur les propriétés supraconductrices, et elle est difficile à maîtriser.

Les phases $n=1$ (Bi2201), $n=2$ (Bi2212) et $n=3$ (Bi2223) ont des températures critiques respectivement dans les domaines [7-22 K], [75-92 K] et [105-110 K]. Des phases avec $n \geq 3$ ont été synthétisées en phase vapeur [15], mais leurs températures critiques

sont inférieures à celle du Bi2223.

Les composés BSCCO ont une structure anisotrope, présentée sur la figure 3.1, pour $n=1, 2$ et 3 .

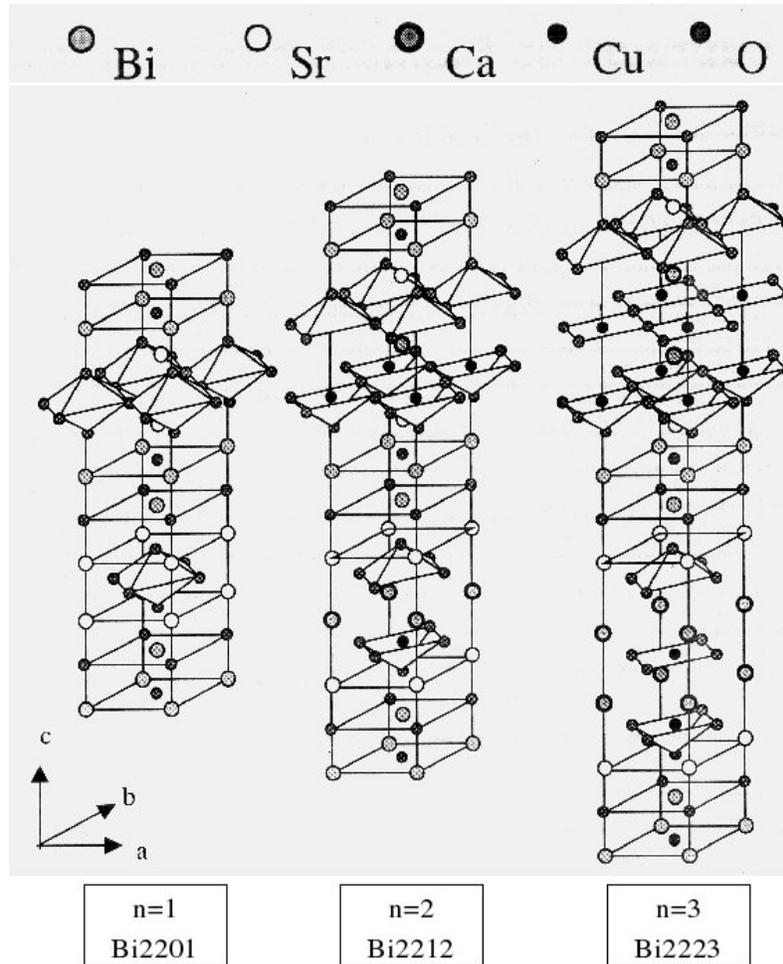


FIG. 3.1: mailles élémentaires des composés Bi2201, Bi2212 et Bi2223. La structure est quadratique. Pour ces trois composés, $a=b \simeq 5,4\text{\AA}$. La valeur de c est de $24,6\text{\AA}$ pour $n=1$ [4], de $30,9\text{\AA}$ pour $n=2$ [10], et de $36,0\text{\AA}$ pour $n=3$ [16].

Les propriétés physiques de ces matériaux, et en particulier la supraconductivité sont eux aussi anisotropes (tableau 3.2).

	Selon les plans (a,b)	selon l'axe c
Bi2223		
$\lambda_0(\text{Å})$	2000	10000
$\xi_0(\text{Å})$	13	2
Bi2212		
$\lambda_0(\text{Å})$	2500	50000
$\xi_0(\text{Å})$	3	0,4

TAB. 3.2: valeurs de la profondeur de London, λ_0 à 0K et de la longueur de cohérence ξ_0 à 0K pour les composés Bi2212 et Bi2223.

Les structures de ces trois phases peuvent être décrites dans une maille quadratique, constituée d'un empilement de blocs :

- un bloc type perovskite, contenant les n plans CuO_2 (déficientaire en oxygène pour $n \geq 1$) qui sont les plans par lesquels passent les courants supraconducteurs.
- un bloc type NaCl contenant le double plan $(\text{BiO})_2$, qui constitue le réservoir de charges. Ces blocs sont normaux ou faiblement supraconducteurs.

Dans le cas du composé Bi2212, ces blocs sont respectivement :



La longueur de cohérence suivant l'axe c (ξ_c) est de l'ordre de grandeur de la dimension des blocs, et le paramètre d'ordre supraconducteur (Ψ) relatif à la densité d'électrons supraconducteurs est maximum dans les plans CuO_2 et minimum ailleurs. Il y a donc une modulation du paramètre d'ordre suivant la direction de l'axe c. Le critère d'anisotropie en supraconductivité s'exprime par le facteur Γ défini par :

$$\Gamma = \sqrt{\frac{m_c^*}{m_{ab}^*}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \quad (3.1)$$

où m_c^* et m_{ab}^* sont respectivement les masses effectives des électrons supraconducteurs selon l'axe c et selon les plans (a,b). $\Gamma = 5$ pour l'YBCO [17] et ≥ 5 pour le Bi2212 [18].

Cette différence vient de la structure lamellaire du Bi2212, qui contient une alternance de plans supraconducteurs et de plans peu supraconducteurs. Ces derniers peuvent être sujets à une supraconductivité induite par l'effet de proximité. Le paramètre d'ordre est donc fortement affaibli dans ces plans qui sont considérés comme des jonctions Josephson.

3.2.1.2 Piégeage intrinsèque et extrinsèque

Le piégeage intrinsèque

Si un champ magnétique est appliqué parallèlement aux plans (a,b), le coeur du vortex se trouve dans des zones normales ou faiblement supraconductrices. En effet le paramètre d'ordre ψ est particulièrement faible (Figure 3.2) et la stabilité énergétique des vortex ψ est plus grande.

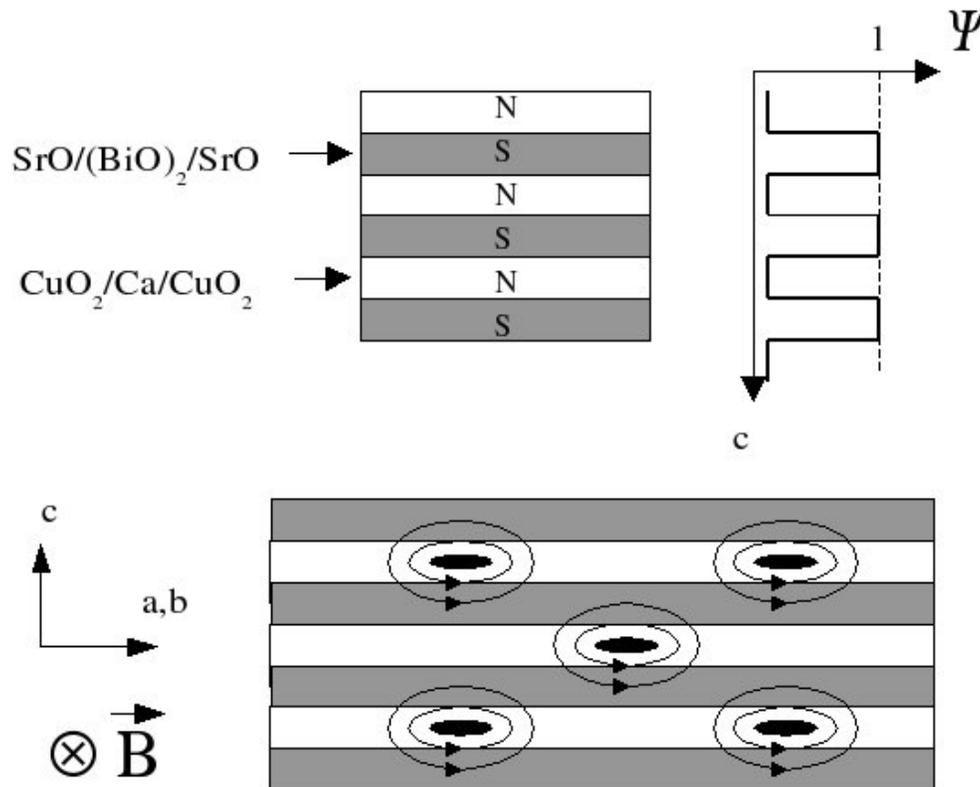


FIG. 3.2: **en haut** : schématisation de la structure lamellaire des composés BSCCO : la structure est formée dans le cas du Bi2212 d'un empilement de blocs supraconducteurs S et de blocs faiblement supraconducteurs ou normaux N, avec modulation du paramètre d'ordre suivant c . **En bas** : schéma de positionnement des coeurs de vortex lors de l'application d'un champ magnétique parallèlement aux plans (a,b). La section des coeurs de vortex est elliptique car elle est définie par les longueurs de cohérence selon l'axe c , ξ_c , et selon les plans (a,b) avec $\xi_c \leq \xi_{ab}$.

Pour déplacer les vortex suivant l'axe c , il faut qu'ils traversent les plans CuO₂ où le paramètre d'ordre est maximal, ce qui rend ce déplacement énergétiquement peu favorable. Les plans CuO₂ représentent pour les vortex une barrière de potentiel, ce qui explique la difficulté de ces derniers à se déplacer suivant l'axe c : on parle de piégeage intrinsèque.

Pour les céramiques BSSCO, et pour des températures inférieures à 80K environ, on peut ainsi privilégier ce modèle de barrières de potentiel à celui de Ginzburg-Landau anisotrope, qui est par exemple employé dans le cas d'YBCO.

Ce piégeage intrinsèque ne peut être effectif que si la dimension du coeur du vortex est compatible avec la distance entre les plans CuO_2 . De plus, la taille du coeur, de l'ordre de ξ_c , longueur de cohérence suivant l'axe c , varie avec la température suivant [19] :

$$\xi_c(T) = \xi_c(0) \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}} \quad (3.2)$$

La température T^* définit la température pour laquelle $\xi_c(T)$ correspond à l'espace-ment entre les plans [20] :

- pour $T \leq T^*$, le coeur de vortex est localisé dans un bloc normal et le piégeage intrinsèque est effectif. Le réseau de vortex est bidimensionnel.
- pour $T \geq T^*$, le coeur de vortex s'étend sur plusieurs blocs et le piégeage n'est plus intrinsèque. Le réseau de vortex est tridimensionnel.

T^* représente donc la température de transition entre les réseaux bidimensionnel et tridimensionnel. Dans le cas du matériau Bi2212, T^* est de l'ordre de 80K [21]. Dans le cas des multifilaments, nous ne sommes jamais en présence d'un piégeage purement intrinsèque car les grains bien que texturés ne sont jamais parfaitement parallèles les uns aux autres. Dans ce cas, même en configuration où le champ magnétique est parallèle aux plan (a,b), ce n'est pas le piégeage intrinsèque qui prédomine, mais le piégeage extrinsèque.

Le piégeage extrinsèque

Lorsque le champ n'est plus appliqué strictement parallèlement aux plans (a,b) mais suivant l'axe c , le piégeage intrinsèque n'est plus effectif car la force de Lorentz est dirigée suivant les plans ab . Le fait que, même dans cette configuration, le courant critique ne soit pas nul laisse supposer qu'un autre mécanisme entre en jeu. Il s'agit du piégeage extrinsèque. Pour minimiser l'énergie totale du système, les coeurs de vortex vont s'ancrer préférentiellement sur des défauts de la maille (dislocations [22], plans BiO_2 ou plans CuO_2 [23]) si ceux-ci ont une taille de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence.

3.2.1.3 Régime dimensionnel dans Bi2212 et détermination des angles de désorientation moyenne inter grains.

Les rubans polycristallins au Bi2212 diffèrent des systèmes parfaits car ils possèdent une désorientation moyenne θ^* non négligeable (de l'ordre de 10 degrés). Ainsi un champ magnétique appliqué parallèlement au plan du ruban donne lieu à une décroissance du courant critique quand le champ augmente, ce qui ne serait pas le cas en l'absence de désorientation. En ne tenant compte que de la composante perpendiculaire aux plans ab des grains, nous pouvons observer si la composante selon l'axe c donne lieu à un phénomène dissipatif correspondant à un régime 2D.

- Dans le cas d'un régime 2D ($T \leq T^*$), le courant circule principalement dans les plans (a,b), et la dissipation est essentiellement due au déplacement des vortex crêpes dans les plans CuO, comme indiqué sur la figure 3.3. C'est donc cette composante qui va déterminer le courant critique.
- Dans le cas d'un régime 3D, les lignes de champ ne tiennent pas compte de la structure lamellaire du Bi2212 : les vortex sont alors piégés par des défauts de structure [24].

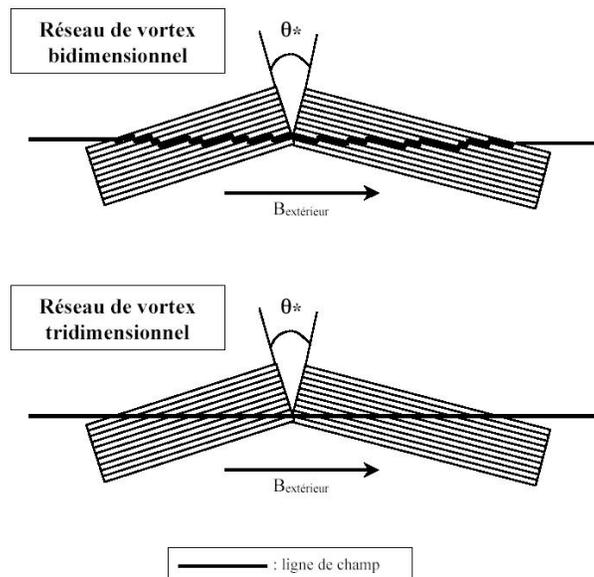


FIG. 3.3: représentation schématique du cheminement des lignes de flux selon le régime 2D ou 3D de vortex.

Détermination du régime dimensionnel dans les rubans de Bi2212

Expérimentalement, on constate que pour des températures inférieures à 77K (où ξ est suffisamment petit par rapport à la distance entre plans normaux), les courbes $J_c = f((B//ab) * \sin\theta^*, T)$ se confondent avec les courbes $J_c = f((B//c), T)$ [25]. Ceci indique que pour des températures inférieures à 77K, le régime de vortex est bidimensionnel.

Les angles de désorientation θ^* et α^*

Comme nous l'avons précédemment évoqué, l'alignement des grains suite au processus de texturation n'est pas parfait : on peut définir un angle de désorientation longitudinale, α^* , dans l'orientation parallèle à l'axe du ruban, et un angle de désorientation transverse, θ^* , quand le monofilament est vu en coupe, perpendiculairement à l'axe du ruban (Fig. 3.4).

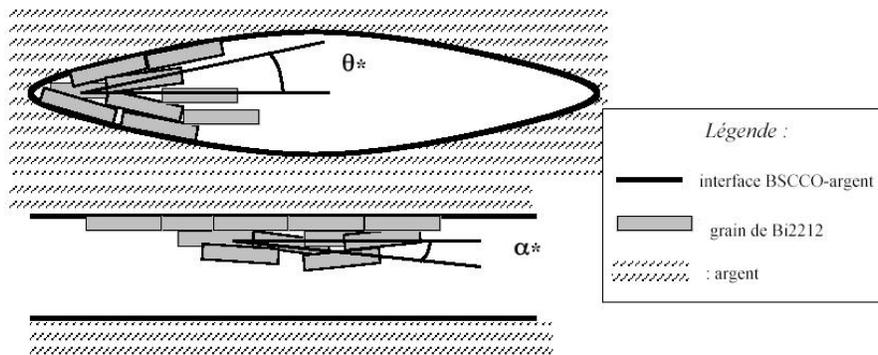


FIG. 3.4: les angles de désorientation longitudinale et transverse, avec les coupes correspondantes d'un mono-filament.

La détermination de ces angles est cruciale, car ceux-ci déterminent le comportement en transport et sous champ magnétique des rubans de Bi2212. Au cours de sa thèse, E. Flahaut a utilisé une méthode de détermination de ces angles grâce à des mesures de courant critique sous champ magnétique [25] : en se plaçant dans le domaine 2D pour le régime de vortex, i.e. à $T \leq 77K$, seule la composante du champ magnétique selon l'axe c des grains va servir à contrebalancer le piégeage intrinsèque des vortex. On peut alors appliquer le modèle en $\sin(\alpha^*)$ [26] [27], [28] pour trouver les angles de désorientation. On trace pour cela les courbes $J_c = f(B)$, pour $B//a$ (force de Lorentz nulle, donc J_c élevé), $B//b$ et $B//c$. Dans le cas où $B//c$, le piégeage est purement extrinsèque, et très inférieur

au piégeage intrinsèque. On s'attend donc à une densité de courant critique faible.

Pour les rubans multifilamentaires de Bi2212, on mesure la variation de J_c en fonction du champ appliqué pour trois orientations du champ :

- $\mathbf{B} // \mathbf{I}$ (Force de Lorentz très faible, qui serait nulle en l'absence de désorientation).
- \mathbf{B} appliqué dans le plan du ruban, mais perpendiculairement à \mathbf{I} .
- $\mathbf{B} // \mathbf{z}$, i.e. \mathbf{B} normal à la surface du ruban.

On en déduit les angles α^* et θ^* par loi d'échelle, en formant les courbes $J_c = f(B//I) * \sin(\theta^*)$ et $J_c = f(B//(a, b) \text{ et } \perp I) * \sin(\alpha^*)$ de manière à les faire coïncider avec la courbe $J_c = f(B//c)$. La figure 3.5 donne un exemple de mesure.

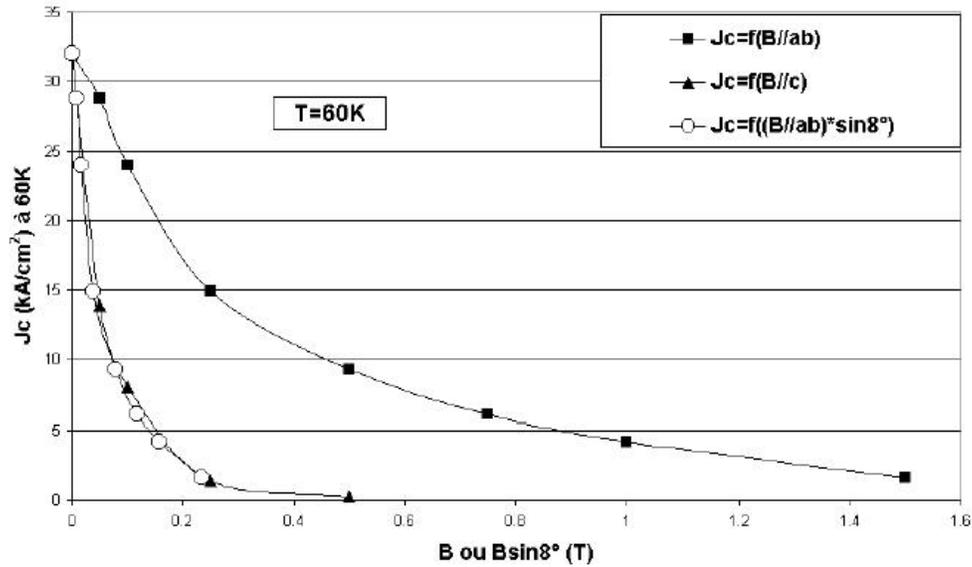


FIG. 3.5: dépendance en champ de la densité de courant critique suivant l'orientation du champ magnétique. On constate que les courbes $J_c = f(B//c)$ et $J_c = f(B//ab) * \sin\theta^*$ coïncident pour $\theta^* = 8^\circ$.

3.2.2 Réalisation du dispositif de texturation par défilement sous champ magnétique et optimisation des paramètres de fusion

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec l'industriel Nexans[©], qui nous fournit les échantillons de départ, laminés mais non encore supraconducteurs.

3.2.2.1 Élaboration et texturation de rubans multifilamentaires Bi2212

La fabrication de rubans multifilamentaires Bi2212 supraconducteurs s'effectue en trois étapes :

1. la synthèse des précurseurs : les poudres de précurseurs sont obtenues par le procédé "melt-cast". Cette technique consiste à mélanger des oxydes, c'est-à-dire dans notre cas BiO₂, CaO, SrO et CuO₂ en proportions choisies. Après broyage, la poudre est placée dans une matrice de caoutchouc pour subir une compression isostatique et former un barreau.
2. la mise en forme du multifilament : les barreaux de poudre obtenus précédemment sont placés en four statique sous vide afin de purifier la poudre. Les tubes en argent d'une longueur de quelques mètres sont placés dans une cuve à ultrasons afin de les nettoyer. Puis les barreaux de poudre sont insérés dans les tubes avant de subir un étirage et former ainsi les monofilaments. Les monofilaments sont ensuite coupés et insérés dans une gaine en argent, elle aussi préalablement nettoyée aux ultrasons. Après étirage et laminage, on obtient un ruban multifilamentaire. Ces deux premières étapes sont effectuées chez Nexans[©]. Une vue des rubans après laminage est donnée sur la figure 3.6.

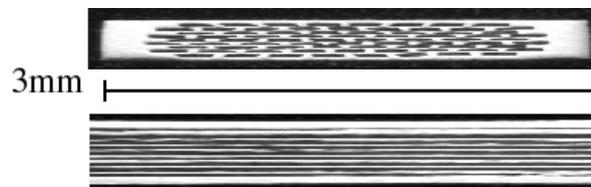


FIG. 3.6: coupe longitudinale et transverse d'un ruban multifilamentaire de Bi2212 dans sa gaine en argent.

3. le traitement thermique : il confère au ruban ses propriétés supraconductrices. C'est cette étape qui est a été optimisée et réalisée par défilement sous champ magnétique. Le ruban subit préalablement un traitement de dégazage (dit traitement anti-bulles), ceci afin d'éviter une déformation du ruban due à un dégazage lors de la texturation sous champ [29], [30]. Suite à l'étape de texturation, l'échantillon subit un dernier traitement de recuit (36 heures à 840°C, sous oxygène). Ces étapes s'effectuent dans un four statique sous atmosphère contrôlée.

La physico-chimie mise en jeu lors de la synthèse du supraconducteur Bi2212 est relativement complexe puisque l'on travaille avec un système quaternaire ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$). La phase Bi2212 présente toutefois l'avantage d'être thermodynamiquement stable dans une assez vaste gamme de température [11].

3.2.2.2 Les atouts du procédé de défilement sous champ magnétique

Avantages d'une texturation par défilement :

Le développement d'un procédé de texturation par défilement et son optimisation ont été l'objet de la thèse d'E. Flahaut [25].

1. Les paramètres de la fusion, à savoir durée de fusion, rampe de température, et surtout température de fusion, sont maintenant parfaitement identiques sur toute la longueur du ruban.
2. La quantité de matériau fondu simultanément est significativement réduite ainsi que le temps passé à l'état liquide. Les rejets de phases supraconductrices hors de la matrice en argent par capillarité sont donc très limités.
3. L'atmosphère de fusion est contrôlée de manière précise, puisqu'une quantité réduite de ruban sera en fusion simultanément. La désorption et l'absorption d'oxygène par le ruban au cours du cycle de fusion ne seront donc plus des paramètres à prendre en compte.
4. Nous nous affranchissons du problème du séparateur, utilisé dans le procédé industriel lors de la phase de fusion, puisque le ruban est suspendu sans contact lors du passage en phase liquide de la poudre. D'éventuelles sorties de phase liquide par capillarité ne risquent donc plus de solidariser le ruban au séparateur, causant ainsi des dommages irréversibles lors du débobinage.

Intérêt de la texturation sous champ magnétique :

Le but est ici de diminuer la désorientation entre les grains de Bi2212 en utilisant un champ magnétique pour orienter ces cristallites lors de la phase de texturation. Des résultats prometteurs ont déjà été obtenus sur des films épais de Bi2212 [31], [32].

Des particules immergées dans un fluide peuvent être orientées par un champ magnétique statique : il suffit qu'existe une anisotropie magnétique produisant un moment magnétique non nul. Il existe deux types d'anisotropie :

- l'anisotropie de forme, E_f , due au facteur démagnétisant, qui conduit à une minimisation de l'énergie mécanique lorsque la plus grande dimension de la particule est alignée avec la dimension du champ magnétique. Le gain en énergie est alors :

$$\Delta E_f = \mu_0 \chi^2 \frac{(1 - 3n)}{4} H^2 V \quad (3.3)$$

- dans le cas d'une anisotropie magnétocristalline, E_a , l'énergie mécanique est minimisée par alignement de la direction de plus forte susceptibilité avec la direction du champ magnétique. Le gain énergétique s'écrit dans ce cas :

$$\Delta E_a = \frac{\mu_0}{2} \Delta \chi H^2 V \quad (3.4)$$

Concrètement, le terme majoritaire est celui dû à E_a , car l'écart $\Delta \chi = \chi_c - \chi_{ab}$ vaut $58,4 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{mol}$ à température ambiante, ce qui correspond à un écart d'au moins quatre ordres de grandeurs entre E_a et E_f .

Afin de pouvoir orienter sous champ les cristallites, plusieurs conditions sont requises :

- les cristallites doivent coexister avec une phase liquide.
- l'anisotropie magnétocristalline doit toujours exister à haute température (i.e. près du point de fusion).
- le gain en énergie mécanique doit être suffisant pour l'emporter sur l'agitation thermique, $k_b T$ [33].

L'intérêt de fabriquer des rubans multifilamentaires plutôt que des monofilaments est donc double : multiplier la surface de contact Ag/Bi2212 qui sert d'amorce à la texturation, et augmenter la mobilité des cristallites qui peuvent s'orienter plus facilement sous l'action d'un champ magnétique.

3.2.2.3 La réalisation du dispositif de défilement sous champ

Le dispositif de texturation sous champ a été réalisé en début de thèse, en reprenant le principe de défilement précédemment mis au point par E. Flahaut (montage horizontal). Notre attention lors du montage du dispositif a notamment porté sur les points suivants :

- nous utilisons une bobine à champ horizontal, afin que l’axe c ”moyen” des grains soit aligné avec la direction du champ magnétique appliqué.
- il a été nécessaire de mettre au point un nouveau four à six zones, en position verticale, qui puisse s’insérer dans le trou de champ de cette bobine. Un four multizone est nécessaire car nous souhaitons un profil thermique particulier, avec une montée rapide en température, un palier à une température fixée, T_{max} , et une descente assez lente à la suite, avant la sortie du four. Typiquement, le profil thermique spatial est donné sur la figure 3.7.

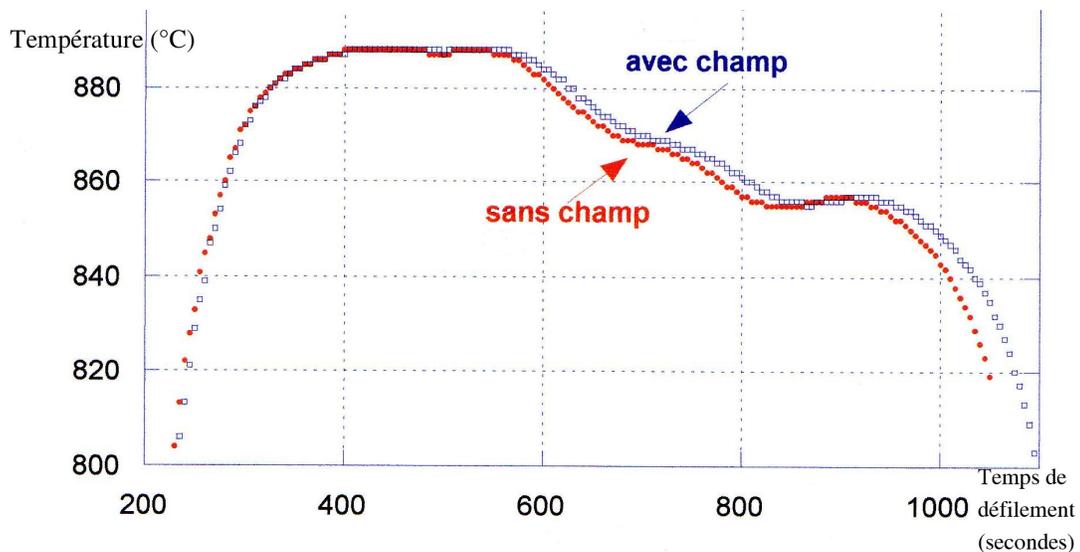


FIG. 3.7: profil thermique spatial mesuré dans le four à défilement : sous 5 teslas (en bleu), et sans champ magnétique appliqué (en rouge).

- le dispositif de déroulage-enroulage a été adapté au défilement vertical : il se compose d’un moteur d’enroulement, et d’un galet électromagnétique qui assure un couple de traction, afin d’éviter un débobinage du ruban. Les principales difficultés viennent d’une part de la régulation de la vitesse de défilement et d’autre part de l’adaptation de la force de traction du ruban : celui-ci ne doit pas se débobiner trop facilement, sans se casser à l’intérieur du four. Il s’agit ici de permettre au ruban de passer

suffisamment de temps au niveau du palier de texturation.

- l'ensemble des paramètres du chauffage et du défilement est piloté depuis une interface Specview[®].
- l'atmosphère du four est régulée à l'aide d'un débitmètre qui permet de jouer sur la pression partielle en oxygène. On injecte le dioxygène par le bas du four. Le courant d'oxygène doit être de faible débit afin de ne pas trop modifier le profil thermique à l'intérieur du four, mais suffisamment important pour mettre le four en légère surpression et éviter une entrée d'air par les extrémités du tube de travail. L'entrée et la sortie du four sont donc relativement étroites pour éviter cet effet, tout en permettant le passage du ruban.

Une vue du dispositif et un schéma du processus de défilement sont donnés sur la figure 3.8.

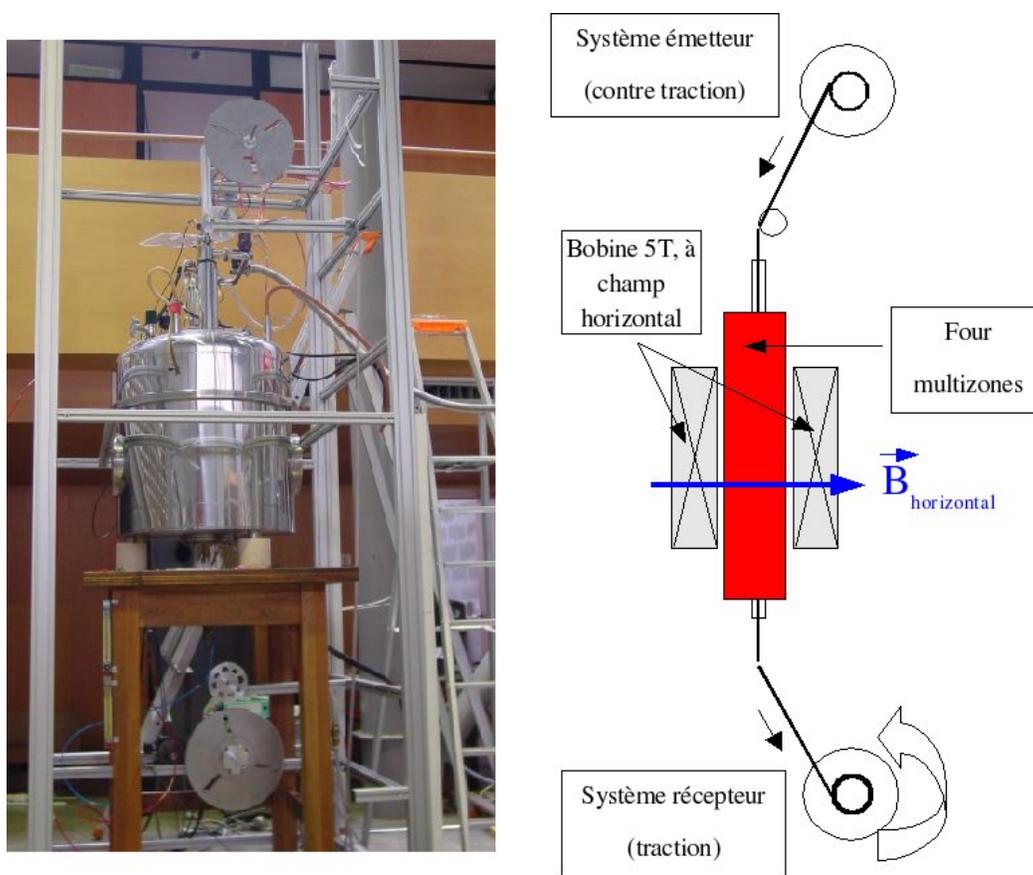


FIG. 3.8: vue d'ensemble du dispositif, et représentation schématique du processus de défilement.

3.2.2.4 Optimisation des paramètres de la texturation sous champ magnétique

Concrètement, nous travaillons avec des morceaux de rubans multifilamentaires qui mesurent 10 à 15cm. Ces rubans sont fixés à l'aide de mini-trombones en acier réfractaire de type Kanthal[®] sur un ruban porteur, lui aussi en acier réfractaire, qui sert de support au défilement. Le ruban-support est donc réutilisable.

Un passage par l'état liquide est nécessaire pour former des grains texturés de Bi2212 [11]. La poudre est donc chauffée à une température T_{max} supérieure à la température péritectique de la phase Bi2212. La réaction mise en jeu sera :



La phase Bi2201 est toujours présente en fin de texturation, mais il existe également de nombreuses autres phases réfractaires, notamment des phases sans bismuth. Toutefois la fusion de la phase Bi2212 est non congruente : lors du refroidissement, cette phase peut se reformer à partir d'autres phases réfractaires. Il est essentiel que ces phases réfractaires soient de petite taille pour être rapidement consommées. Certaines phases, comme SrCa-CuO forment rapidement de gros grains et sont très néfastes pour la bonne texturation des rubans.

Détermination de la fenêtre de fusion :

Les résultats obtenus par E. Flahaut [25] sont difficilement transposables car les rubans fournis par Nexans ne proviennent pas du même lot. Le procédé de préfabrication a évolué : d'une part la gaine d'argent contient maintenant une faible proportion de magnésium (0.2%), d'autre part la technique de préparation avant laminage est différente : les monofilaments sont insérés dans une matrice à section rectangulaire et non plus ronde, afin d'éviter une trop grande contrainte sur les monofilaments centraux.

L'optimisation a donc porté sur les points suivant :

- **l'atmosphère du four**, qui va conditionner un grand nombre de mécanismes, comme notamment la température de fusion. Cette température est en effet directement liée à la pression partielle en oxygène [34]. Le champ magnétique peut donc influencer sur le gradient en O_2 à l'intérieur du four, le dioxygène étant diamagnétique. Comme le gradient de champ est horizontal, cet effet reste limité. De plus les qua-

lités supraconductrices dépendent en grand partie du dopage en O_2 : on s'attend à des variations de J_c en fonction de la pression partielle en oxygène dans le four.

- **la température T_{max} du palier de fusion** doit être supérieure à la température de fusion de Bi2212. Mais une température de fusion trop élevée conduit à la formation de phases réfractaires difficiles à consommer lors du refroidissement, ce qui limite le courant critique et peut provoquer une cassure du ruban.
- **le temps passé dans l'état liquide**, et donc **la vitesse de défilement** à l'intérieur du four est aussi un paramètre important, car l'orientation des cristallites n'est pas instantanée. Ce temps doit donc être suffisant, mais un temps trop long peut conduire à la formation de phases réfractaires et/ou au percement de la gaine d'argent par dissolution de la matrice en argent.

3.3 Amélioration des propriétés physiques grâce au défilement sous champ magnétique

Notre but est ici d'estimer l'influence du champ magnétique sur les propriétés des rubans de Bi2212. Dans cette section, les caractéristiques globales des échantillons seront présentées. Les images MO montrent en particulier l'aspect granulaire de la pénétration et du piégeage du champ magnétique dans les rubans de Bi212. L'effet de la texturation sous champ magnétique est ensuite évalué, notamment à l'aide de l'imagerie MO.

3.3.1 Imagerie MO de rubans Bi2212 après texturation et oxygénation

3.3.1.1 Préparation des rubans multifilamentaires pour les observations MO

Les échantillons étudiés ici sont ceux présentés précédemment. Il s'agit d'échantillons multifilamentaires, élaborés par défilement. Les filaments de Bi2212 sont noyés dans une matrice argent. Il est donc nécessaire de procéder à une attaque chimique de la couche d'argent pour placer le grenat MO directement en contact avec les filaments. Cette attaque est réalisée avec une solution aqueuse d'ammoniaque et d'eau oxygénée : 15% d'ammoniaque, 30% d' H_2O_2 et 55% d'eau. [25]

Les échantillons sont ensuite coulés dans une résine époxy, pour obtenir une surface bien plane et car la rugosité de surface doit être la plus réduite possible (moins d'un micromètre). Un cylindre en cuivre également coulé dans la résine assure le contact thermique entre l'échantillon et le doigt froid. La figure 3.9 donne un aperçu d'un ruban avant et après l'attaque et également une vue de l'échantillon coulé dans la résine.



FIG. 3.9: **à gauche** : échantillon avec gaine d'argent (en haut), et après attaque de l'argent (en bas). **A droite** : échantillon dans la résine, après polissage.

On note de plus sur cette figure 3.9 la présence d'amenées de courant : elles sont soudées à l'échantillon, et doivent dépasser du moule d'enrobage de la résine. Cette préparation est délicate car l'échantillon doit être parfaitement horizontal. De plus, un cylindre de cuivre doit rester en contact avec l'échantillon, tout en dépassant légèrement de la résine. Il sert à assurer la thermalisation de l'échantillon, qui serait impossible par la seule résine. Le grenat MO est ensuite placé sur le ruban, en s'assurant qu'aucune poussière ou impureté n'est présente.

3.3.1.2 Études MO de rubans multifilamentaires Bi2212

L'imagerie MO permet de révéler le caractère granulaire des rubans de Bi2212 [35]. Comme dans le cas des rubans de Bi2223 [36], une pénétration granulaire du champ magnétique est observée dans les rubans de Bi2212. Sur l'image 3.10, on distingue les monofilaments, mais il apparaît également des zones faiblement supraconductrices à l'intérieur des monofilaments.

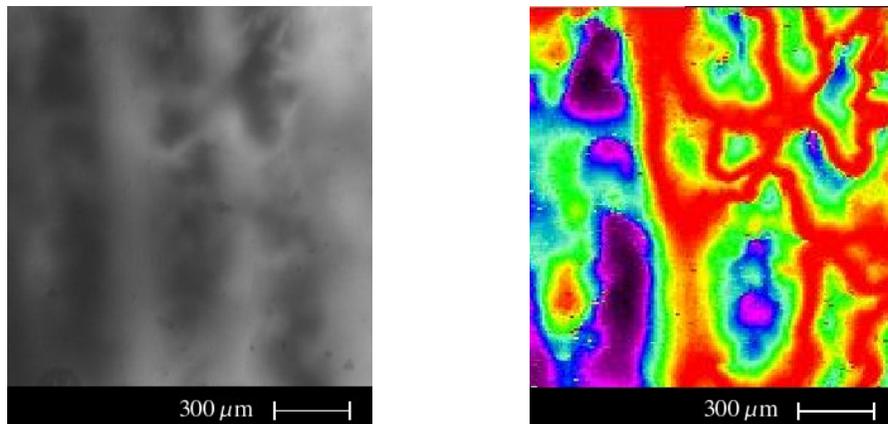


FIG. 3.10: **à gauche** : image MO (Zero Field Cooled, 15K, 55mT) d'un échantillon de Bi 2212 texturé par défilement, sans champ magnétique appliqué. **A droite** : carte en fausses couleurs mettant en évidence le caractère granulaire de la pénétration du champ magnétique.

Ceci est à mettre en corrélation avec le caractère polycristallin des rubans : le flux pénètre là encore préférentiellement au niveau des joints de grains, spécialement là où les angles de désorientation sont importants. L'imagerie MO donne ainsi un aperçu de la qualité de la texturation.

3.3.2 Effet du champ magnétique sur la qualité de la texture et les propriétés supraconductrices des rubans de Bi2212

3.3.2.1 Analyses MEB

L'analyse MEB en mode électrons rétrodiffusés permet d'identifier les phases en présence à l'issue du traitement thermique. Les phases dites AEC, sans bismuth apparaissent en noir (une image en électrons secondaires peut être utilisée pour confirmer qu'il ne s'agit pas d'une faille), alors que les phases plus légères (Bi2201) apparaissent en blanc, comme illustré sur la figure 3.11.

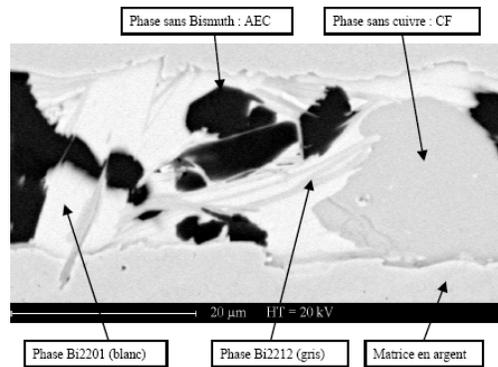


FIG. 3.11: coupe longitudinale d'un monofilament observé au MEB en mode BSE après défilement sans champ, $T_{max} = 895^{\circ}C$.

Un exemple d'images MEB réalisées sur deux échantillons très différents est donné sur la figure 3.12. Les échantillons ont préalablement été préparés par attaque chimique de l'argent (15% d'ammoniaque, 30% d' H_2O_2 et 55% d'eau) et polis à la pâte diamantée $1\mu m$.

Pour des températures supérieures à $890^{\circ}C$, il semble que le centre de filaments soit mieux orienté si l'on texture le ruban en présence de champ magnétique. Ceci est confirmé par l'analyse aux rayons X en $(\theta, 2\theta)$ et par les images MO sous champ extérieur.

3.3.2.2 Tests en courant

Le résultat des tests en champ propre, dans l'hélium liquide, pour deux séries d'échantillons texturés par défilement, l'une sous 5T et l'autre sans champ magnétique, est donné sur

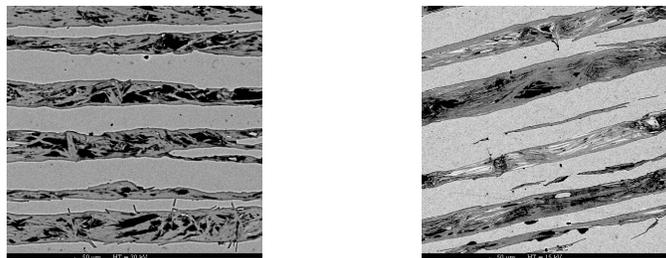


FIG. 3.12: observations MEB en mode BSE de la section longitudinale de deux rubans texturés sous 5T pour des températures de 875°C (à gauche) et 890°C (à droite). Les phases réfractaires sans bismuth apparaissent en noir sur l'échantillon texturé à 875°C.

la figure 3.13. On constate une amélioration du courant critique de l'ordre de 30% sous l'effet du champ magnétique.

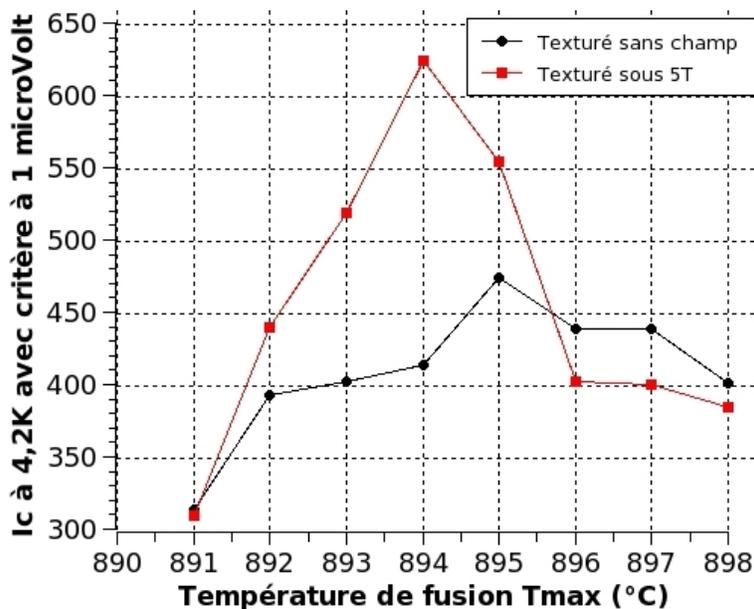


FIG. 3.13: variation du courant critique, à 4,2K, pour deux séries d'échantillons : l'une texturée sous 5T, l'autre sans champ magnétique. Critère utilisé : $1\mu\text{V}/\text{cm}$.

3.3.2.3 Détermination des angles de désorientation θ^* et α^*

Les angles de désorientation θ^* et α^* ont été mesurés pour des rubans texturés sans et avec champ magnétique avec la méthode décrite précédemment. Les angles de désorientation longitudinale et transverse sont répertoriés dans le tableau 3.3.

	Désorientation transverse θ^*	Désorientation longitudinale α^*
Texturé sous 5T	9°	6°
Texturé sans champ	12°	8°

TAB. 3.3: angles de désorientation longitudinale et transverse pour un échantillon texturé sous 5T, 894°C et un échantillon texturé sans champ, à la même température.

On constate une amélioration de l'orientation moyenne par texturation sous 5T. La différence entre θ^* et α^* provient de la forme de la cavité dans laquelle les grains vont croître, comme indiqué en figure 3.4. La perspective est maintenant de déplacer la zone de fusion par rapport à la zone de plus fort champ magnétique, afin d'optimiser cet effet.

3.3.2.4 Analyses RX

Des analyses RX sur diffractomètre (θ , 2θ) ont été réalisées sur deux séries d'échantillons, l'une texturée sans champ, l'autre avec champ. Tous les autres paramètres ont été gardés constants (taux de refroidissement de 250°/h, temps de fusion de 10 minutes, la pression partielle d'oxygène dans le four est fixée à 40%, et $T_{max} = 894^\circ\text{C}$). Ces analyses sont présentées sur la figure 3.14.

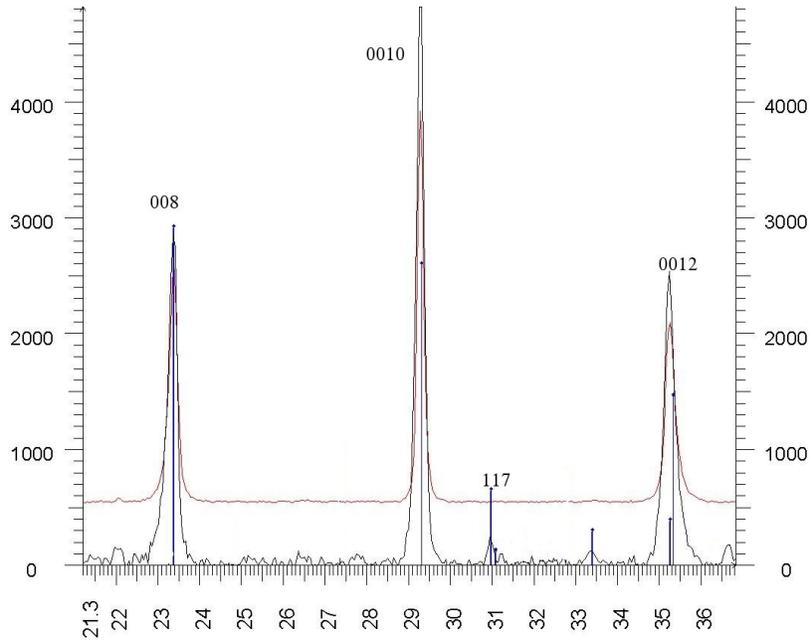


FIG. 3.14: spectre de diffraction RX pour deux échantillons texturés dans les mêmes conditions. En rouge sous 5T, en noir sans champ magnétique.

Il apparaît qu'en présence de champ magnétique, la phase Bi2212 est plus texturée, comme en témoigne le rapport des intensités I_{117}/I_{0010} qui décroît de 4,5% à moins de 1%. Afin d'étudier plus en détail la qualité de la texturation, des figures de pôles ont été réalisées sur la raie 117 du Bi2212. Nous nous sommes donc placé à $2\theta = 31,00^\circ$, et nous effectuons un χ scan et un φ scan autour de cet angle 2θ . Les angles correspondants sont indiqués en figure 3.15.

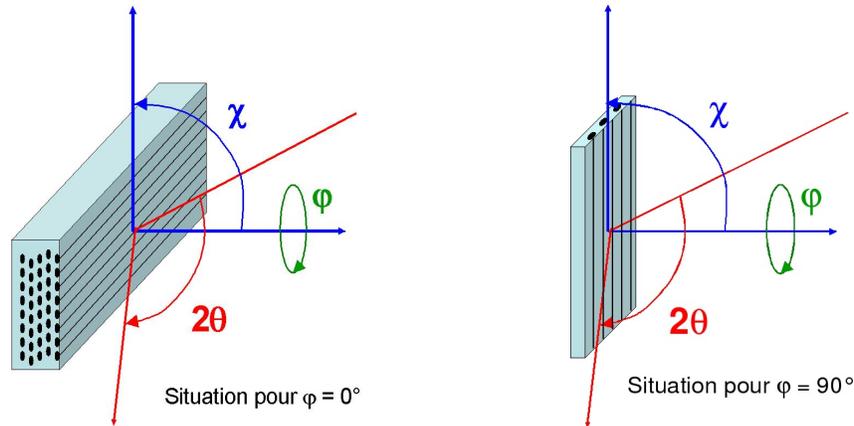


FIG. 3.15: les trois angles considérés : θ , χ et φ . Initialement, on fixe $2\theta = 31,00^\circ$, pour pouvoir détecter la raie 117, et on se place à $\varphi = 0$. La largeur caractéristique $\Delta\chi_{\varphi=0^\circ}$ correspond à la situation de gauche, et $\Delta\chi_{\varphi=90^\circ}$ correspond à la situation de droite.

La raie 117 est attendue pour $\chi = 48,3^\circ$. Nous partons d'une position pour laquelle le ruban est parallèle à l'axe (Ox), à $\varphi = 0^\circ$. La figure 3.16 donne les résultats obtenus.

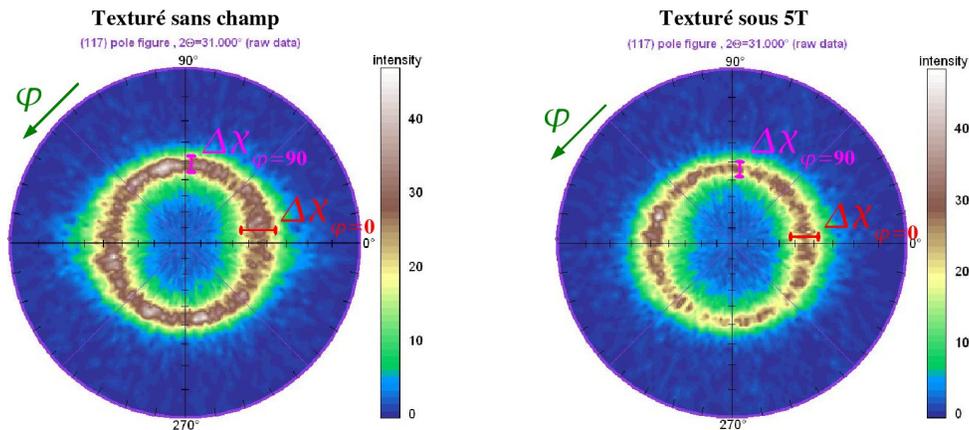


FIG. 3.16: **à gauche** : figure de pôle pour la raie 117 ($2\theta = 31,00^\circ$) de l'échantillon texturé sans champ. **A droite** : figure de pôle de la raie 117 pour l'échantillon texturé sous 5T.

Nous constatons tout d’abord que la largeur de la raie 117 est moindre pour l’échantillon texturé sous champ magnétique : la qualité de la texture semble donc meilleure sous 5T. De plus, la désorientation est moins importante pour $\varphi = 90^\circ$ que pour $\varphi = 0^\circ$. Ceci semble indiquer que la désorientation est moindre selon l’axe perpendiculaire au filament. Le tableau 3.4 donne les largeurs à mi-hauteur des taches de diffraction à 0 et 90° pour les deux échantillons.

	Échantillon texturé sans champ	Échantillon texturé sous 5T
$\Delta\chi_{\varphi=0^\circ} (\simeq \theta^*)$	13	9
$\Delta\chi_{\varphi=90^\circ} (\simeq \alpha^*)$	8	5

TAB. 3.4: valeurs des largeurs à mi-hauteur de la largeur des taches de diffraction de la raie 117 pour les échantillon de la figure 3.14.

Ces résultats sont cohérents avec les angles de désorientation mesurés sous champ magnétique. En effet, lorsque $\varphi = 0^\circ$, on évalue θ^* en faisant varier χ . De même, lorsque $\varphi = 90^\circ$, c’est α^* que l’on évalue en faisant varier χ . On retrouve donc le fait que α^* est inférieur à θ^* , et que la texturation sous champ diminue de manière significative les angles de désorientation.

3.3.2.5 Imagerie MO

Nous étudions ici deux types d’échantillons, texturés dans les mêmes conditions (atmosphère de 40% en O_2 , température de palier de $894^\circ C$, traitements antibulles et de recuit identiques). La famille N°1 a été texturée par défilement sans champ, la famille N°2 sous 5T. Le courant critique mesuré à 4,2K est respectivement de 315A pour la famille N°1, et de 530A pour la famille N°2.

L’image 3.17 montre les deux échantillons de rubans au Bi2212 texturés avec ou sans champ magnétique.

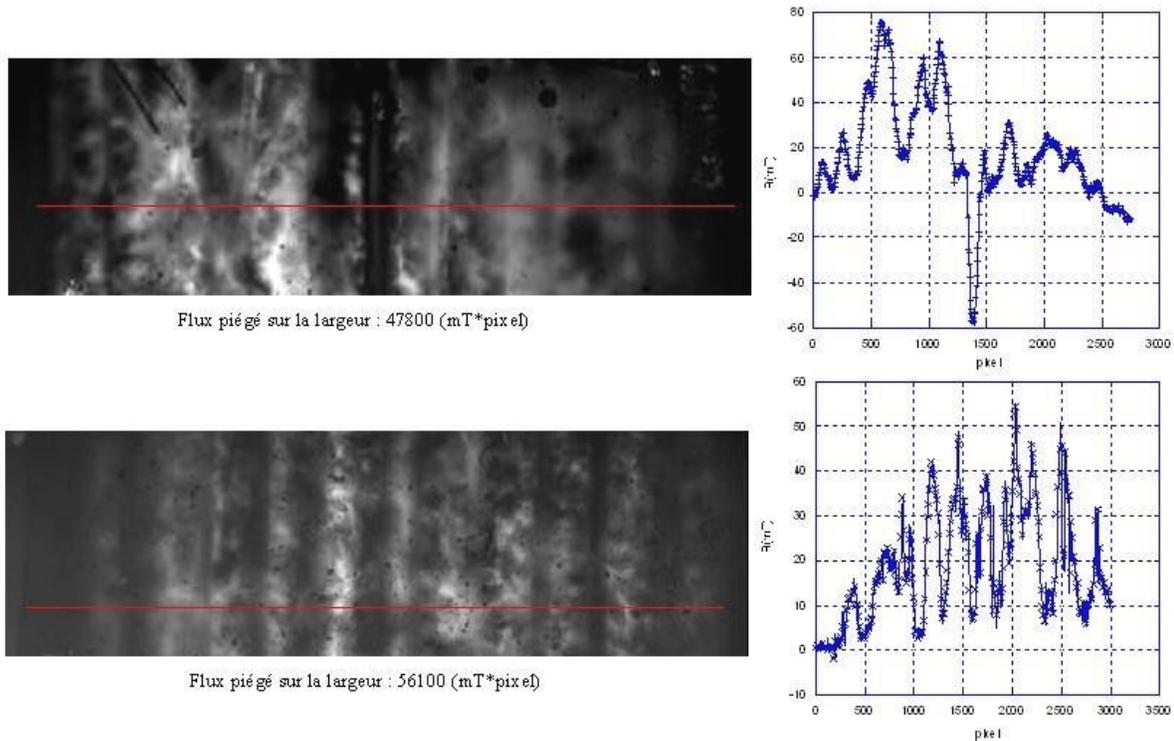


FIG. 3.17: images MO (Zero Field Cooled, 15K, flux piégé après application d'un champ de 60mT) des échantillons N°1, texturé sans champ (en haut), et N°2, texturé sous 5T (en bas). Les coupes de flux piégé sont données à droite pour ces deux échantillons. Les coupes ont été faites selon les lignes rouges indiquées sur les images MO. Il apparaît que les filaments centraux de l'échantillon N°2 piègent le champ magnétique, alors que le centre de l'échantillon N°1 ne semble pas supraconducteur. Le flux total piégé sur la largeur de l'échantillon, mesuré en mT/pixel (où $1\text{pixel} = 0,75\mu\text{m}$) est également indiqué, sans tenir compte du flux négatif.

Sur cette figure, les filaments supraconducteurs apparaissent clairement en flux piégé après application d'un champ de 60mT (en zero Field Cooled). Plus les filaments sont clairs, plus le flux piégé est important. L'imagerie MO permet donc de déterminer quels filaments sont supraconducteurs. Par ailleurs, l'intégration du profil de flux magnétique piégé sur la largeur de l'échantillon donne une information directe sur la densité de courant critique locale, à condition toutefois de ne pas tenir compte du flux négatif ré-entrant [37]. Cette mesure a été réalisée sur la largeur des deux échantillons. Elle indique que l'échantillon texturé sous 5 teslas piège davantage de flux que celui texturé sans champ, ce qui confirme les mesures de courant critique réalisées en transport. On note également sur ces images que les filaments centraux de l'échantillon texturé sous champ magnétique

sont plus brillants que ceux du bord : ceci est cohérent avec le modèle de Bean qui prévoit un flux piégé plus important au centre. Cette analogie doit toutefois être prise avec précaution, car la section du filament n'est pas totalement supraconductrice du fait de la présence de la gaine d'argent.

Pour confirmer ces observations, les échantillons considérés ont été découpés en trois parties égales dans le sens de la largeur à l'aide d'une scie à fil. Puis la densité de courant pour chacune des parties (gauche, milieu et droite) a été mesurée en transport, à 4,2K. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.5. Ils mettent en évidence une meilleure texturation au centre des échantillons élaborés sous champ magnétique.

	Famille N°1 (0T)			Famille N°2 (5T)		
	Gauche	Milieu	Droite	Gauche	Milieu	Droite
J _c (10 ⁴ A/cm ²)	3,5	4,3	3,7	5,1	7,1	5,5
% du J _c total	31%	37%	32%	29%	41%	30%

TAB. 3.5: densités de courant critique à 4,2K et pourcentage du J_c total pour les deux séries d'échantillons.

En conclusion, nous pouvons dire que les échantillons texturés sous un champ magnétique de 5 teslas semblent plus homogènes que ceux texturés sans champ. Cela est particulièrement visible au centre des échantillons en imagerie MO. Ces images MO permettent une caractérisation de la surface des multifilaments, mais elles donnent une bonne idée du piégeage effectif, et confirment les mesures de J_c déjà réalisées sur les Bi2212 massifs [38] et couches épaisses [39], [31].

3.3.2.6 Bilan : les gains obtenus grâce au défilement sous champ magnétique

Le tableau 3.6 résume les conditions pour lesquelles la densité de courant critique mesurée à 4.2K ainsi que la texture des rubans semblent optimales, pour des texturations avec et sans champ. Dans les deux cas, le taux d'oxygène est fixé à 40%, avec un temps de fusion de 10 minutes, et un taux de refroidissement de 250°C/h.

	T _{max} en degrés	I _c mesurée à 4.2K	Angles de désorientations
Texturé sous 5T	894	620A	θ* = 9° et α* = 6°
Texturé sans champ	895	450A	θ* = 12° et α* = 8°

TAB. 3.6: résumé des paramètres optimum pour la texturation de rubans de Bi2212.

En conclusion, la texturation par défilement sous champ magnétique semble améliorer la qualité des rubans supraconducteurs par rapport à un défilement classique. Les points suivants sont notamment à relever :

1. les premières analyses sur plusieurs séries d'échantillons montrent que les angles de désorientation sont réduits par texturation sous champ magnétique. De plus les Rayons X font apparaître une amélioration de l'orientation des rubans grâce au champ magnétique. L'orientation moyenne entre les grains semble meilleure sous champ magnétique.
2. les clichés MEB indiquent que l'alignement des cristallites avec l'axe du ruban est meilleure sous champ, et cela spécialement au centre des rubans. Les images MO indiquent que les filaments situés au centre des rubans ont de meilleures propriétés de piégeage pour dans les échantillons texturés sous 5 teslas.
3. enfin le courant critique en champ propre, mesuré à 4.2K, est augmenté de 40% pour un ruban texturé sous un champ de 5T par rapport à un ruban texturé sans champ.

3.4 L'outil magnéto optique pour l'étude de la redistribution des courants en champ propre et sous contrainte axiale.

3.4.1 Étude en courant de transport

Les images MO du chapitre précédent, réalisées sous champ magnétique extérieur, montrent le caractère granulaire des rubans multifilamentaires de Bi2212. Dans ce cas, le flux magnétique a tendance à rentrer au niveau des joints de grains, les courants d'écrantage s'établissant autour des grains. En transport, la direction du courant est imposée, et le courant cherche dans ce cas à percoler entre les joints de grains. Les images MO en courant peuvent donc apporter une information utile sur le passage du courant dans les rubans [40].

La préparation des échantillons pour les mesures en champ propre est délicate car ils doivent être parfaitement polis, et déposés dans la résine avec la méthode indiquée précédemment. Pour les mesures sous contrainte, les échantillons ne peuvent être coulés dans la résine, qui fausserait les mesures de déformation. Ils ne peuvent donc pas être polis, ce qui complique la prise d'images MO de qualité, le grenat étant difficile à plaquer contre l'échantillon. Cette étude représente donc un premier pas vers la caractérisation en transport et/ou sous contrainte des matériaux multifilamentaires Bi2212 ou Bi2223.

3.4.1.1 Images MO en champ propre

Dans notre cryostat, le courant maximal injectable est de 30A. Or le champ propre créé pour un tel courant dans un ruban de Bi2212 (4mm x 0,45mm de section) est au maximum de 2 mT. Les contrastes obtenus sont donc faibles. Afin d'augmenter le contraste, nous avons choisi de restreindre la section du ruban en procédant à une découpe à la scie à fil. La section au niveau de la découpe est alors de 0,4*0,3mm, ce qui donne un champ propre de l'ordre de 20mT. Le schéma de la découpe réalisée, ainsi que l'image MO obtenue, est donnée en figure 3.18. L'expérience est réalisée sur un ruban texturé par défilement sous champ, dont le courant critique avant découpe est de 420 A à 4,2K.

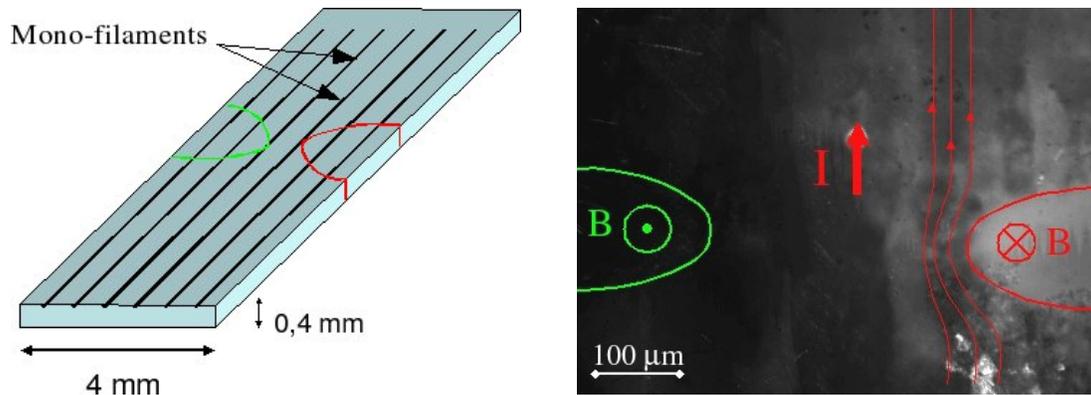


FIG. 3.18: à gauche : schéma du ruban de Bi2212. Les découpes réalisées sont indiquées en vert et rouge. A droite : image MO à 15K, pour un courant de 30A. La direction et le sens du courant est indiqué par les flèches. L'orientation du champ magnétique est indiquée en vert et rouge.

Sur cette image, on constate que les lignes de courants sont déviées par la découpe. Le flux magnétique y est intense, et les courants qui circulent à proximité de la fracture le sont aussi (flèches rouges). Les filaments ne sont plus visibles en dehors de la zone à faible section : on observe une redistribution du courant sur toute la section de l'échantillon. Cette redistribution est permise par le passage du courant dans l'argent, qui sert de shunt entre zones supraconductrices. L'argent permet ainsi de limiter l'influence des joints de grains tant que la désorientation n'est pas trop élevée, par analogie avec le cas des rubans de Bi2223 [41], [42], [43].

Par ailleurs, le flux passant à proximité de la seconde fracture (en vert) est très peu visible. Ceci vient du fait que nous ne travaillons pas avec les polariseurs en position croisée : nous favorisons donc la visualisation d'une orientation du champ par rapport à l'autre. Ceci revient à dire que nous nous concentrons sur l'étude d'un bord de la fracture, ici, celui où le champ magnétique est représenté en rouge.

3.4.1.2 Effet de la superposition d'un courant de transport et d'un champ magnétique extérieur sur la répartition du flux

Nous avons vu que l'étude directe en transport sur toute la largeur d'un ruban multifilamentaire de Bi2212 est délicate car le champ propre est très faible et les contrastes peu élevés. Dans cette sous-partie, nous avons combiné la présence d'un champ extérieur

avec l'injection d'un courant de transport. L'idée est de voir que la pénétration du champ magnétique extérieur est modifiée par l'injection d'un courant, comme l'ont reportés Pashitski et al dans les filaments de Bi2223 [36], [35].

Nous étudions ici encore un ruban multifilamentaire de Bi2212 élaboré par défilement sous champ. Son courant critique à 4,2K est de 320A. Les images MO de la figure 3.19 sont faites sous 20mT, le courant injecté étant de 0 ou 30A.

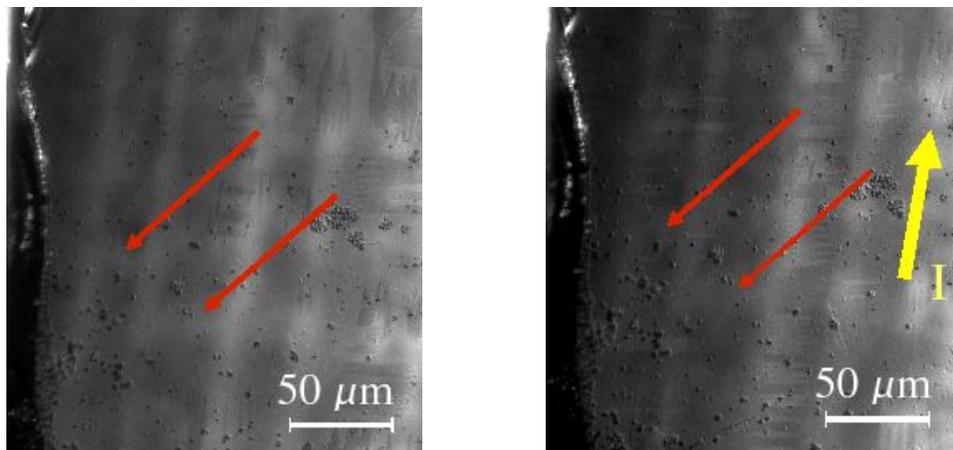


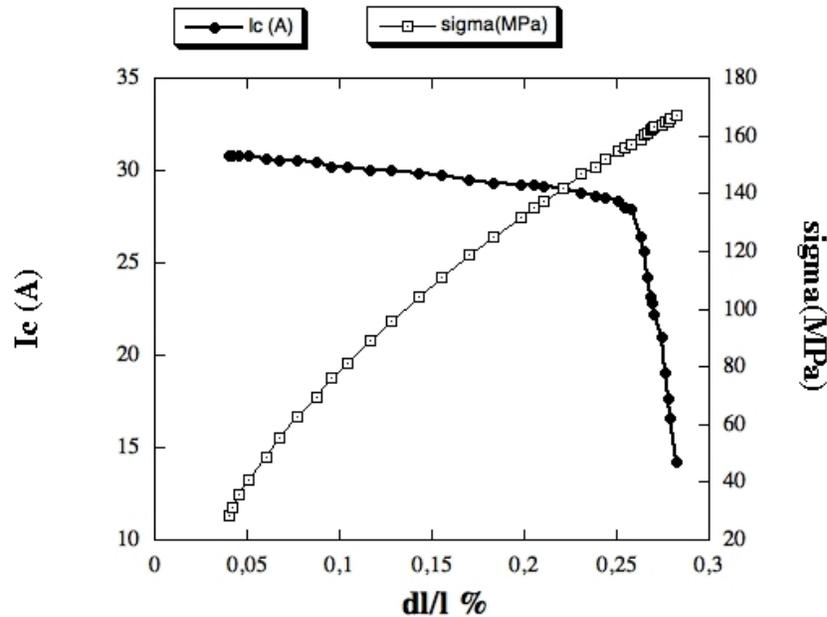
FIG. 3.19: **à gauche** : image MO en Zéro Field Cooled, 15K, sous 20mT, d'un ruban de Bi2212. La granularité sur les filaments externes est visible (flèches rouges). **A droite** : image MO dans les mêmes conditions mais avec un courant de transport de 30A. Il semble que l'aspect granulaire soit estompé.

Les images de la figure 3.19 tendent à montrer que l'influence du champ propre est visible : les lignes de courant sont modifiées, les grains moins visibles. Ceci semble traduire la diminution des courants intragrains, et l'augmentation des courants intergrains, qui traduisent l'existence du courant macroscopique de transport. Cette étude reste à poursuivre : il s'agit par ce procédé de superposition champ extérieur / champ propre de mieux caractériser les rubans multifilamentaires élaborés sous 5 teslas et sans champ magnétique.

3.4.2 Effet d'une contrainte axiale sur les rubans de Bi2212

3.4.2.1 Comportement sous contrainte

Dans les rubans de Bi2223 et Bi2212, les études réalisées par Van der Laan et al [44], [45] et par Polak et al [46] montrent une variation du courant critique en fonction de la traction différente de celle rencontrée dans le cas des coated conductors. En effet, la chute de courant critique est beaucoup plus progressive. Ceci a également été observé par C. Villard et A. Antonevici [47], qui a réalisé des mesures de courant critique, I_c , en fonction de la contrainte σ sur des rubans de Bi2212 de 8cm de long, élaborés par défilement sous champ magnétique au laboratoire. Le résultat est donné en figure 3.20.



fissure, qui couperait un ou plusieurs filament. La dégradation de I_c dans cette partie peut provenir de l'apparition de micro-cracks, ou traduire l'effet de la contrainte sur les grains de Bi2212 [44].

3.4.2.2 Corrélations avec les images magnéto optiques

L'imagerie MO est ici employée pour observer l'apparition des cracks, responsables de la forte dégradation de I_c évoquée ci-dessus. Ces cracks ont été imagés en MO suite à une elongation dl/l de 0,25%. La figure 3.21 montre un échantillon de ruban multifilamentaire de Bi2212 imagé avant traction, en flux piégé, et après traction. On observe que le flux magnétique pénètre facilement le long des cracks formés, ce qui a déjà été observé par Koblichka et al sur des monofilaments de Bi2223 [48]. Le courant critique mesuré à 77K passe de 45A au repos à 2A après cette elongation.

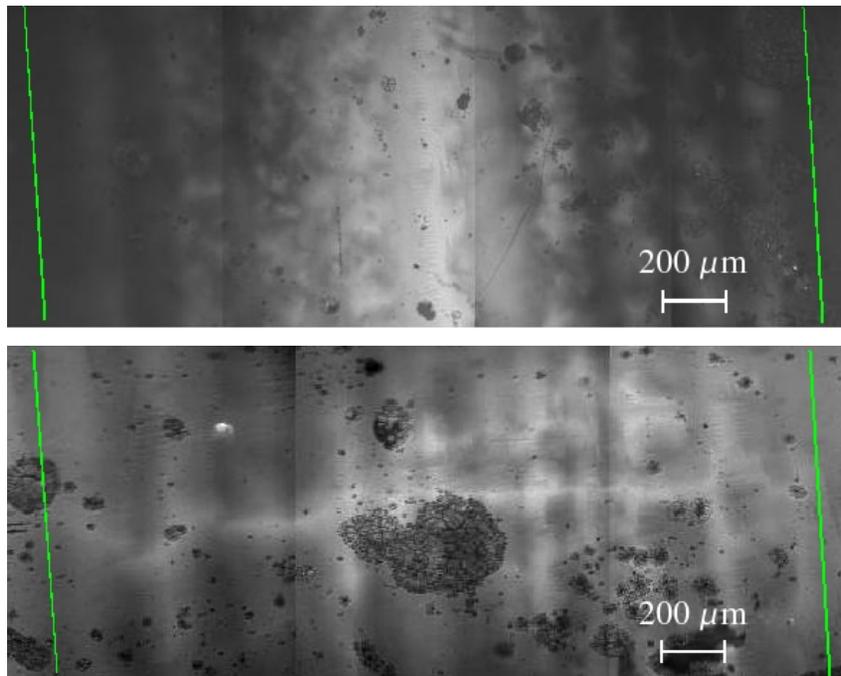


FIG. 3.21: **en haut** : image MO en flux piégé (Zero Field Cooled), 15K, après application d'un champ de 55mT, d'un ruban de Bi2212 texturé par défilement sous 5T. Les filaments sont bien visibles, et le piégeage est important au centre de l'échantillon. Les bords de l'échantillon sont repérés par les lignes vertes. **En bas** : image MO dans les mêmes conditions, mais sous 55mT, et après une elongation dl/l de 0,25%. Une fissure macroscopique est nettement visible, avec pénétration du flux le long de ce crack.

L'apparition des fissures est étudiée en MO de la façon suivante : un champ magnétique extérieur fixe de 30mT est appliqué à un ruban de Bi2212. Une mise sous contrainte progressive est réalisée, et des images MO sont prises in situ, à contrainte fixe. Les images des figures 3.22 et 3.23 montre l'apparition progressive d'une faille sur plusieurs monofilaments : les fissures ne traversent pas instantanément la largeur du ruban. Ceci peut expliquer la décroissance assez progressive de I_c avec l'élongation après application de la contrainte critique.

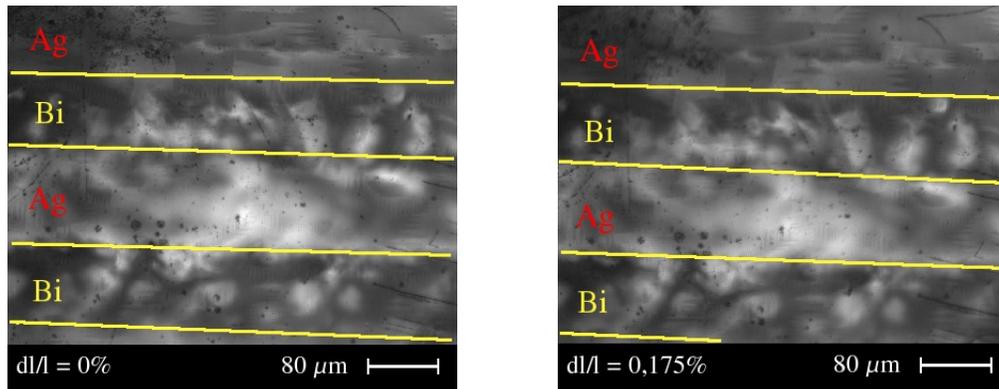


FIG. 3.22: images MO en Zero Field Cooled, 15K, sous 30mT, d'un ruban de Bi2212. Les filaments au Bi sont indiqués par les traits jaunes. **A gauche** : le ruban n'est pas sous contrainte. **A droite** : le ruban subit une élongation de 0,175%. On constate peu de différences avec l'image précédente.

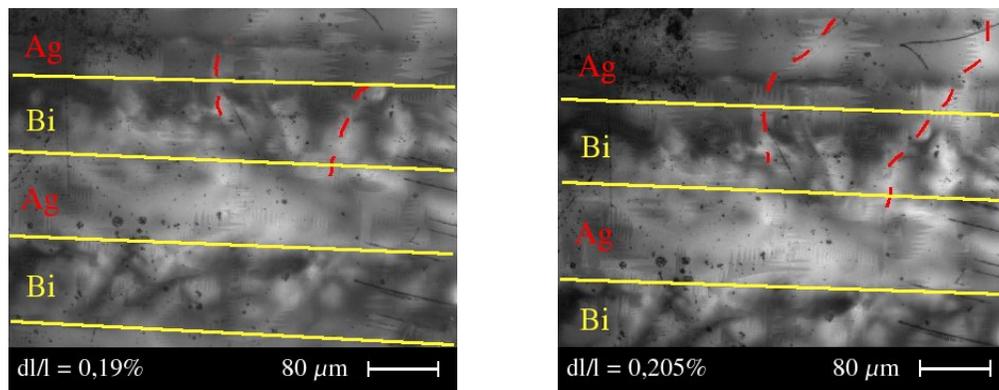


FIG. 3.23: les images MO sont réalisées dans les mêmes conditions. **A gauche** : l'élongation est de 0,19%. Des failles commencent à se former (lignes rouges pointillées). **A droite** : l'élongation est fixée à 0,205%. Les failles se propagent à partir des amorces de la figure précédente.

On note par ailleurs que la valeur de la contrainte critique, à partir de laquelle des failles commencent à apparaître est plus faible que celle indiquée en figure 3.20. Ceci vient

du fait que les échantillons contraints sur le dispositif MO sont de faible taille (moins de 2cm de longueur). Cette longueur réduite est imposée par les dimensions du doigt froid du cryostat. Or le champ de contrainte est moins uniforme pour un échantillon court. Pour obtenir des valeurs concordantes avec celles de la figure 3.20, il faudrait faire le test avec une longueur d'échantillon identique. Il serait alors nécessaire de disposer d'un doigt froid de plus grande dimension (plus de 8cm de long). Une autre solution serait de tailler les échantillons en forme d'éprouvette de contrainte, mais ceci est très délicat à réaliser avec des multifilaments de Bi2212.

Conclusion du chapitre 3

Nous avons vu dans ce chapitre la méthode de texturation par défilement sous champ magnétique des rubans multifilamentaires de Bi2212. Le dispositif de texturation par défilement sous champ magnétique (maximum 5T) a été réalisé en début de thèse. Le fait de disposer à la fois d'un dispositif de texturation et de moyens de caractérisations divers au sein du laboratoire nous paraît être essentiel dans notre objectif d'optimisation du procédé de texturation.

Parmi les dispositifs de caractérisation, l'imagerie MO a joué un rôle essentiel puisqu'elle donne une image à la fois instantanée et locale de la quantité de flux piégé, et donc de la densité de courant critique locale. Le caractère polycristallin apparaît clairement en MO : quand $J_{C_{inter-grains}}$ est faible devant $J_{C_{intra-grains}}$, le flux pénètre préférentiellement entre les grains. La désorientation entre les grains de Bi2212 est l'une des causes limitant $J_{C_{inter-grains}}$. La texturation par défilement sous champ magnétique améliore la qualité de la texturation, ce qui se traduit par une densité de courant critique globale plus élevée. Les images MO montrent en effet un meilleur piégeage du champ pour les filaments texturés sous un champ magnétique de 5T.

L'imagerie MO nous a de plus permis de mettre en évidence une amélioration significative du piégeage grâce à la texturation sous champ, essentiellement due à une meilleure texture au centre du ruban. Par ailleurs, nous avons pu observer des redistributions locales du courant autour d'un défaut grâce à l'imagerie MO. Enfin le comportement sous traction de ces multifilaments et l'apparition locale de cracks ont été observés pour la première fois en imagerie MO pour ces multifilaments industriels fournis par Nexans[©].

En conclusion, nous pouvons affirmer que l'application d'un champ de 5T lors de l'étape de texturation augmente d'environ 40% le courant critique mesuré en transport à 4K. De plus les angles de désorientation transverse et longitudinale sont largement réduits (de 30 à 35%) par application d'un champ magnétique de 5T. Ces résultats ont été confirmés par analyses RX en figures de pôles.

Bibliographie

- [1] J.G. Berdnorz and K.A. Müller. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B*, 64(2) :189–193, 1986.
- [2] M.K. Wu J.R. Ashburn C.J. Torng P.H. Hor R.L. Meng L. Gao Z.J. Huang Y.Q. Wang and C.W. Chu. Superconductivity at 93 K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett*, 58(9) :908–910, 1987.
- [3] H. Maeda Y. Tanaka M. Fukutomi and T. Asano. A new high T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(2) :209–210, 1988.
- [4] C. Michel M. Hervieu M.M. Borel A. Grandin F. Deslandes J. Provost and B. Raveau. Superconductivity in the bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, 68(4) :421–423, 1987.
- [5] Z.Z. Sheng and A.M. Hermann. Superconductivity in the rare-earth-free Tl-Ba-Cu-O system above liquid-nitrogen temperature. *Nature*, 332(6159) :55–58, 1988.
- [6] C.W. Chu L. Gao F. Chen Z.J. Huang R.L. Meng and Y.Y. Xue. Superconductivity above 150 K in $\text{HgBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ at high pressure. *Nature*, 365(6444) :323–325, 1993.
- [7] H. Zhang and H. Sato. Universal relationship between T_c and the hole content in p-type cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett*, 70(11) :1697–1699, 1993.
- [8] J.E. Greedan A.H. O'Reilly and C.V. Stager. Oxygen ordering in the crystal structure of the 93-K superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ using powder neutron diffraction at 298K and 79.5K. *Phys. Rev. B*, 35(16) :8770–8773, 1987.
- [9] B. Raveau C. Michel and M. Hervieu. Layered cuprates with double and triple copper layers : structure and superconductivity. *J. of Sol. State Chem.*, 88(1) :140–162, 1990.
- [10] P. Bordet J.J. Capponi C. Chaillout J. Chenavas A.W. Hewat E.A. Hewat J.L. Hodeau M. Marezio J.L. Tholence and D. Tranqui. A note on the symmetry and Bi valence of the superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Physica C*, 156(1) :189–192, 1988.
- [11] Y. Yamada. *Bismuth-based High Temperature Superconductors*. H. Maeda and K. Togano, 1996.
- [12] W. Hassenzahl. Superconducting magnetic energy storage. *IEEE Trans. on Magnetics*, 25 :750, 1989.
- [13] C. Peroz C. Villard D. Buzon and P. Tixador. Current limitation properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Au}$ thin films : application to transformer connection. *Sup. Sc. and Technol.*, 16 :54–59, 2003.
- [14] D. Isfort X. Chaud R. Tournier G. Kapelski. Cracking and oxygenation of YBaCuO bulk superconductors : application to c-axis elements for current limitation. *Physica C*, 390 :341–355, 2003.
- [15] K. Nakamura J. Sato M. Kaise and K. Ogawa. Synthesis of artificially layered Bi-Sr-Ca-Cu Oxide films and their thermal stability. *Jpn. J. Appl. Phys. pt. 2*, 28(3) :L437–L440, 1989.

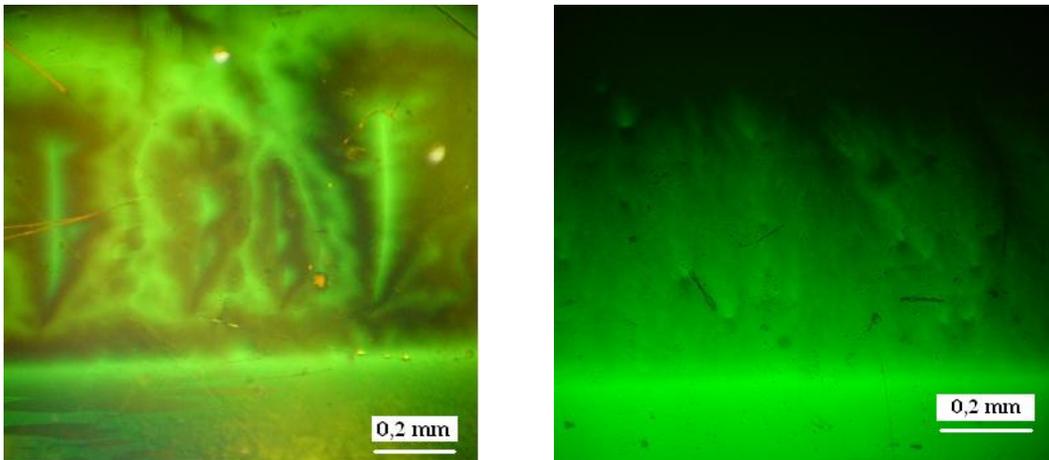
- [16] J.M. Tarascon W.R. McKinnon P. Barboux D.M. Hwang B.G. Bagley L.H. Greene G.W. Hull Y. LePage N. Stoffel and M. Giroud. Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2$ and 3 . *Phys. Rev. B*, 38(13) :8885–8892, 1988.
- [17] U. Welp W.K. Kwok G.W. Crabtree K.G. Vandervoort and J.Z. Liu. Magnetic measurements of the upper critical field of YBaCuO single crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 62(16) :1908–1911, 1989.
- [18] J.C. Martinez S.H. Brongersma A. Koshelev B. Ivlev P.H. Kes R.P. Griessen D.G. de Groot Z. Tarnavski and A.A. Menovsky. Magnetic anisotropy of a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ single crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 69(15) :2276–2279, 1992.
- [19] W.E. Lawrence and S. Doniach. *Proceeding of the 12th International Conference on Low Temperature physics*, Kyoto :361, 1971.
- [20] L.N. Bulaevskii M. Ledvij and V.G. Kogan. Vortices in layered superconductors with Josephson coupling. *Phys. Rev. B.*, 46(1) :366–380, 1992.
- [21] D. Feinberg S. Theodorakis and A.M. Ettouhami. Model for layered superconductors : From Josephson coupling to three dimensional behavior. *Phys. Rev. B*, 9(49) :6285–6292, 1994.
- [22] K.E. Bagnall I.C. Grigorieva J.W. Steeds G. Balakrishnan and D. McK Paul. Direct observation of vortex pinning by dislocations in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals. *Sup. Sc. and Technol.*, 8(8) :605–612, 1995.
- [23] T.W. Li A.A. Menovsky J.J.M. Franse and P.H. Kes. Flux pinning in Bi-2212 single crystals with various oxygen contents. *Physica C*, 257(1) :179–186, 1996.
- [24] S. Pavard. *Texturation de massifs supraconducteurs $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ avec ajout de MgO*. PhD thesis, UJF, 1999.
- [25] E. Flahaut. *Mise en place d'un procédé de fusion par défilement pour des rubans multifilamentaires supraconducteurs de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ à matrice argent*. PhD thesis, UJF, 2003.
- [26] D. Bourgault E. Flahaut A. Antonevici C.E. Bruzek N. Lallouet J.L. Soubeyroux and R. Tournier. Misalignment angles and the 2D-3D temperature crossover in Bi2212 multifilaments studied using transport critical current densities. *Sup. Sc. and Technol.*, 17 :463–468, 2004.
- [27] P.H. Kes J. Aarts V.M. Vinokur and C.J. van der Beek. Dissipation in highly anisotropic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1063–1066, 1989.
- [28] H. Raffy S. Labdi O. Laborde and P. Monceau. Scaling properties of the anisotropic magnetoresistivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ thin films below t_c . *Phys. Rev. Lett.*, 66(19) :2515–2518, 1991.
- [29] E.E. Hellstrom and W. Zhang. Formation and prevention of bubbles when melt processing Ag-sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (2212) conductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 8(5) :317–323, 1995.
- [30] X. Zhang and E.E. Hellstrom. The effects of oxygen on melt-processing Ag-sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ conductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 8(6) :430–438, 1995.

- [31] H.P. Liu P.J. Ferreira and J.B. Van der Sande. Jc enhancement of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ / Ag thick films melt-grown under an elevated magnetic field (0-10T). *Physica C*, 316 :261–266, 1999.
- [32] H. Maeda K. Ooya M. Sato W.P. Chen K. Watanabe M. Motokawa A. Matsumoto H. Kumakura and J. Schwartz. Microstructure and critical current density of Bi2212 tapes grown by magnetic melt processing. *Physica C*, 382 :33–37, 2002.
- [33] P. Regnier et Al. Investigation de divers procédés de texturation de céramiques supraconductrices à haute Tc. *J. Phys. France*, 2 :213–224, 1992.
- [34] Y. Idemoto and K. Fueki. Melting point of superconducting oxides as a function of oxygen partial pressure. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(12) :2729–2731, 1990.
- [35] A.E. Pashitski A. Polyanskii A. Gurevich J.A. Parrell and D.C. Larbalestier. Suppression of magnetic granularity by transport current in $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tapes. *Appl. Phys. Lett.*, 67(18) :2720–2722, 1995.
- [36] A.E. Pashitski A. Polyanskii A. Gurevich J.A. Parrell and D.C. Larbalestier. Magnetic granularity, percolation and preferential current flow in a silver-sheathed $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ tape. *Physica C*, 246(1-2) :133–144, 1995.
- [37] D.C. van der Laan M. Dhalle L.M. Naveira H.J.N. van Eck A. Metz J. Schwartz M.W. Davidson B. ten Haken and H.H.J. ten Kate. Direct experimental analysis of the relation between the grain structure and the distribution of critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(3) :299–306, 2005.
- [38] H. Maeda P.V.P.S.S. Sastry U.P. Trociewitz J. Schwartz K. Ohya M. Sato W.P. Chen K. Watanabe and M. Motokawa. Effect of magnetic field strength in melt processing on textured development and critical current density of Bi-oxide superconductors. *Physica C*, 386 :115–121, 2003.
- [39] E. Cecchetti P.J. Ferreira and J.B.V. Sande. The influence of elevated magnetic fields on the texture formation of melt-processed Bi-2212. *Physica C*, 336(3-4) :192–198, 2000.
- [40] C. Jooss J. Albrecht H. Kuhn S. Leonhardt and H. Kronmuller. Magneto-optical studies of current distributions in high- T_c superconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 65 :651–788, 2002.
- [41] U. Welp D.O. Gunter G.W. Crabtree J.S. Luo V.A. Maroni W.L. Carter V.K. Vlasko-Vlasov and V.I. Nikitenko. Magneto-optical imaging of flux patterns in multifilamentary $(\text{BiPb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ composite conductors. *Appl. Phys. Lett.*, 66(10) :1270–1272, 1995.
- [42] M.R. Koblishka T.H. Johansen H. Bratsberg and P. Vase. Flux distributions in joined $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ tapes. *Sup. Sc. and Technol.*, 11(6) :573–576, 1998.
- [43] M.R. Koblishka T.H. Johansen H. Bratsberg and P. Vase. Study of flux entry and exit into Bi-2223 multifilamentary tapes. *Sup. Sc. and Technol.*, 11(5) :479–484, 1998.
- [44] D.C. van der Laan. *Flux Pinning and Connectivity in Polycrystalline High-Temperature Superconductors*. PhD thesis, University of Twente, 2004.

- [45] H.J.N. van Eck D.C. van der Laan M. Dhalle B. ten Haken and H.H.J. ten Kate. Critical current versus strain research at the university of Twente. *Sup. Sc. and Technol.*, 16(9) :1026–1030, 2003.
- [46] M. Polak J.A. Parrell A.A. Polyanskii A.E. Pashitski and D.C. Larbalestier. On the role of pre-existing, unhealed cracks on the bending strain response of Ag-clad $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ tapes. *Appl. Phys. Lett.*, 70(8) :1034–1036, 1997.
- [47] A. Antonevici. *Rubans souples YBCO et propriétés de transport*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [48] M.R. Koblishka T.H. Johansen and H. Bratsberg. Bending of silver-sheathed (Bi,Pb) -2223 tapes investigated by magneto-optical flux visualization. *Sup. Sc. and Technol.*, 10(9) :693–701, 1997.

Chapitre 4

Imagerie MO pour l'optimisation des massifs YBCO et la caractérisation des Coated Conductors



Images MO de deux Coated Conductors (20K, Zero Field Cooled, 56mT)

Sommaire

4.1 L'imagerie magnéto optique pour l'optimisation du procédé d'élaboration de massifs YBCO	110
4.1.1 Les objectifs	110
4.1.2 Le matériau $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	111
4.1.3 Élaboration de matériaux massifs YBCO supraconducteurs . .	114
4.1.4 Amélioration de l'homogénéité du dopage en oxygène par le réseau de trous	124
4.1.5 Influence des trous sur la texturation et optimisation du processus d'oxygénation	128
4.1.6 Bilan : amélioration des propriétés physiques des massifs YBCO	134
4.2 Imagerie MO de Coated Conductors YBCO et DyBCO . . .	135
4.2.1 La problématique des matériaux polycristallins	135
4.2.2 Structure et élaboration des Coated Conductors	137
4.2.3 Microstructure et caractérisation MO	140
4.2.4 Bilan : apport de l'imagerie MO pour l'étude des Coated Conductors	148

Introduction

Dans ce chapitre, l'imagerie MO est utilisée comme sonde pour l'investigation sur la qualité et l'homogénéité des supraconducteurs. La répartition du champ magnétique est déterminée en MO. Elle constitue un élément essentiel pour évaluer la densité de courant critique locale (J_c).

Le piégeage du flux magnétique dans les massifs YBCO monodomains est directement lié à la présence de défauts (joints de grains, failles, etc...) ainsi qu'à l'uniformité de l'oxygénation. Le perçage d'un réseau de trous modifie fortement le processus d'oxygénation. Des études MO sont menées pour comparer des échantillons troués et non troués. L'influence du réseau de trous sur la texturation d'une part et l'oxygénation d'autre part est déterminée à l'aide de l'imagerie MO. Enfin différents traitements thermiques d'oxygénation sont étudiés, et les résultats concernant notamment la nécessité de l'adaptation du taux d'oxygène à la température sont détaillés.

La microstructure des Coated Conductors (CC), et en particulier leur granularité, conditionne en grande partie leur J_c . Les images MO réalisées sur différents échantillons mettent en évidence des défauts spécifiques aux CC et de grandes disparités dans la pénétration du champ magnétique. La pénétration du champ magnétique a lieu sur des échelles différentes selon les procédés de fabrication.

4.1 L'imagerie magnéto optique pour l'optimisation du procédé d'élaboration de massifs YBCO

4.1.1 Les objectifs

Notre but est ici d'optimiser les propriétés supraconductrices des massifs YBCO supraconducteurs élaborés au CNRS-CRETA par X. Chaud [1]. Ces massifs sont élaborés en deux étapes :

1. La texturation à haute température, à partir d'un mélange de poudres de précurseurs.
2. Le traitement d'oxygénation, à plus basse température (entre 400 et 600°C sous pression atmosphérique).

Ces étapes et les principales difficultés d'élaboration sont détaillées dans ce chapitre. Le traitement d'oxygénation est notamment détaillé car il détermine le dopage en oxygène, et donc influe sur les propriétés supraconductrices du matériau. Par ailleurs, X. Chaud a montré que le perçage d'un réseau de trous dans la poudre frittée avant l'étape de texturation améliore de 40% la quantité de flux piégée à 77K [1].

Nos objectifs sont les suivants :

- Utiliser l'imagerie MO pour déterminer la qualité et l'homogénéité des matériaux troués par rapport aux non-troués. Nous espérons ainsi observer localement l'effet du réseau hexagonal de trous de diamètre 1mm et espacés de 2,4mm sur la prise d'oxygène de l'échantillon. Cette étude est essentiellement réalisée à l'aide d'échantillons troués postérieurement à l'étape de texturation.
- Une étude est également menée sur des échantillons troués avant l'étape de texturation (i.e. dans la poudre de précurseurs compactée) afin d'estimer l'effet du réseau de trous sur la qualité de la texture.
- Enfin l'imagerie MO est utilisée pour l'optimisation des paramètres de l'oxygénation. Nous utilisons ici des matériaux troués avant texturation, qui présentent une porosité très faible. Notre étude porte essentiellement sur l'influence du taux d'oxygène en fonction de la température au cours de l'étape d'oxygénation. Le but est ici d'obtenir un échantillon uniformément dopé, avec une température critique qui correspond au dopage optimal en oxygène.

4.1.2 Le matériau $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

L'objet de cette section est de présenter le matériau $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. De nombreuses propriétés de la céramique $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ sont dues à la structure même du matériau. Par exemple, l'anisotropie entre les deux directions principales du matériau (plan-ab, axe-c) rend compte du passage préférentiel du courant dans les plans ab.

4.1.2.1 Structure cristallographique

La structure cristalline du matériau $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, comme la plupart de celles des oxydes supraconducteurs à haute température critique, montre une anisotropie importante [2]. La maille élémentaire est constituée d'un empilement de couches de type pérovskite en direction c, comme indiqué sur la figure 4.1.

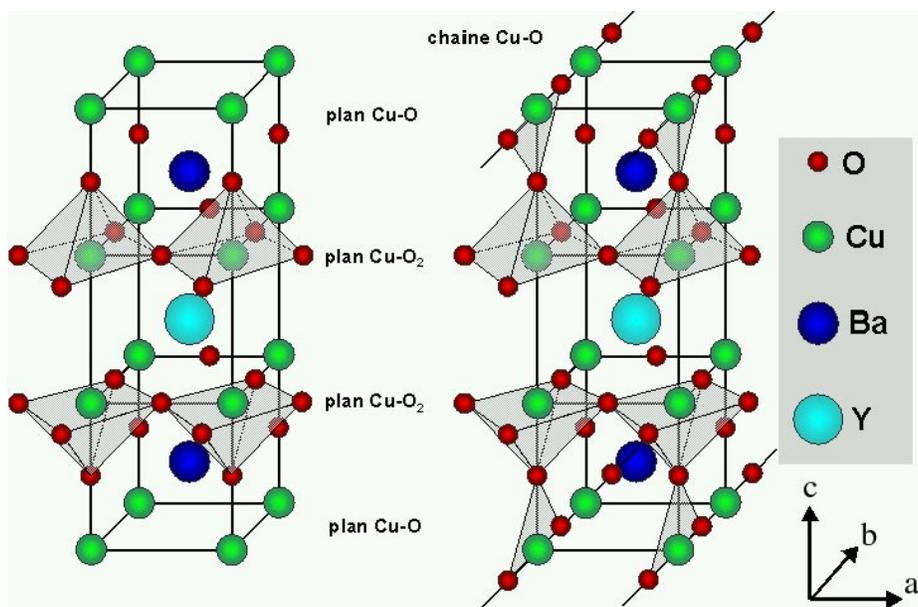


FIG. 4.1: structure cristallographique des composés $YBa_2Cu_3O_6$ (à gauche, maille tétragonale) et $YBa_2Cu_3O_7$ (à droite, structure orthorhombique).

La caractéristique dominante de ces composés est la présence de deux familles de plans, parallèles à (a,b) :

Plan Cu-O : Ce plan est constitué d'atomes de cuivre Cu(1), entourés de 2 à 4 atomes d'oxygène selon la stoechiométrie. Ce plan est déficient de 2 atomes d'oxygène par rapport à une "pérovskite oxygénée". Pour une composition $YBa_2Cu_3O_7$, les plans Cu-O sont

organisés en chaînes selon la direction b du cristal.

Plan Cu-O₂ : Ce plan, appelé plan ab, est constitué d'atomes de cuivre Cu(2) entourés de cinq atomes d'oxygène agencés en pyramide (polyèdre). Dans le composé YBa₂Cu₃O₆, les atomes de cuivre ont une configuration électronique d⁹, le plan est isolant.

La stoechiométrie en oxygène peut varier continuellement de O₆ à O₇, l'ajout d'oxygène entraînant la création de porteurs de charges dans les plans CuO₂ : les trous ainsi formés sont très délocalisés [3]. La structure exacte et les propriétés physiques dépendent donc fortement du taux d'oxygène.

4.1.2.2 Physico-Chimie

Le diagramme de phase d'YBCO est relativement complexe, mais on peut se contenter d'utiliser un diagramme pseudo-binaire pour décrire les transformations de phase qui se produisent dans le système riche en yttrium $YBa_2Cu_3O_x$ (Y123) + Y_2BaCuO_5 (Y211) : on fait croître des cristaux de Y123 avec des inclusions de Y211 pour former des échantillons monodomains texturés en suivant le chemin indiqué par les flèches rouges sur la figure 4.2.

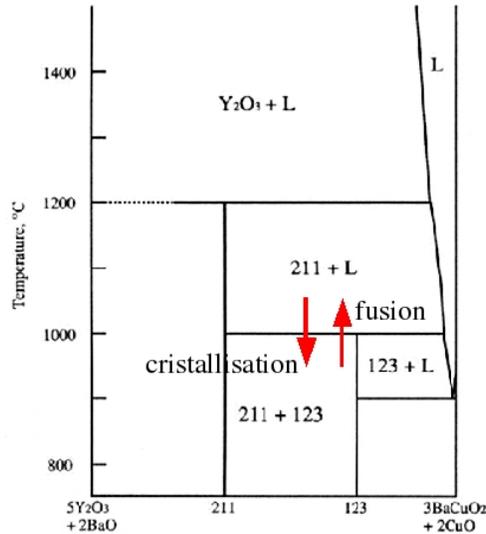


FIG. 4.2: diagramme de phase "pseudo-péritectique" du système Y123/Y211. Les flèches indiquent la composition et le cycle thermique lors de la croissance d'un monodomaine. [4].

Il est à noter que seule la phase d'Y123 est supraconductrice, la phase de Y211 étant isolante. Elle permet cependant une augmentation du courant critique car l'interface entre

les particules de Y211 et la matrice de Y123 est source de défauts (dislocations) dont la taille caractéristique est de l'ordre de ξ et qui peuvent piéger les vortex [5].

Au point péritectique, $T_p = 1010^\circ\text{C}$ pour le système YBCO, il y a équilibre entre les phases solides et liquides : $S1(\text{Y211}) + L \rightleftharpoons S2(\text{Y123})$. Pour une progression de la solidification, il faut que la variation d'énergie libre du système soit négative : $\Delta G = (GS1 + L - GS2) < 0$. C'est le phénomène de surfusion. On peut schématiser ce qui se passe lors d'un refroidissement par la figure 4.3.

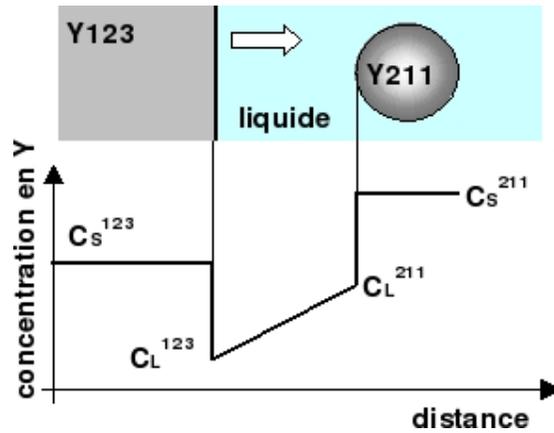


FIG. 4.3: gradient de concentration en yttrium entre le front de solidification et une particule d'Y211 dans le liquide.

Les particules d'Y211 se dissolvent en avant du front de croissance, et leur taille critique diminue avec une augmentation de la température. Ceci permet une diffusion constante de l'yttrium dans le liquide et l'établissement d'un front de croissance stable. La solidification n'a donc pas lieu à partir du grain de Y211, mais à partir du liquide enrichi en yttrium. Cette réaction est différente d'une réaction péritectique classique où il peut y avoir contact entre la phase solide et le liquide lors de la croissance, avec diffusion du soluté non homogène (formation de dendrites). Il est ainsi possible de texturer de grands monodomaines, en prenant soin de conserver une température la plus uniforme possible.

4.1.2.3 Les propriétés supraconductrices du matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

L'anisotropie structurale d'YBCO conduit à une anisotropie des propriétés supraconductrices. Les paramètres ξ et λ sont, comme dans le cas du Bi2212, anisotropes. De même,

les champs critiques B_{c1} et B_{c2} ainsi que les densités de courant critique maximales, J_c , dépendent de l'orientation du champ et du courant par rapport aux axes cristallographiques (Tableau 4.1).

Toutefois le modèle de Gingsburg-Landau anisotrope peut s'appliquer à YBCO, ce qui n'est que rarement la cas pour le Bi2212. Le courant peut en effet circuler selon l'axe c , et certains dispositifs de limitation du courant reposent sur une injection du courant selon cet axe.

	λ (Å), 0K	ξ (Å), 0K	B_{c1} (T), 10K	B_{c2} (T), 10K	J_c (A/cm ²) à 77K
plans (a,b)	1500	15	$250 \cdot 10^{-4}$	150	10^6
axe c	6000	4	$900 \cdot 10^{-4}$	40	$6 \cdot 10^3$

TAB. 4.1: valeur de différentes propriétés supraconductrices mesurées selon les plans (a,b) et selon l'axe c . [6], [7]

4.1.3 Élaboration de matériaux massifs YBCO supraconducteurs

4.1.3.1 La technique de top-seeding melt-texturing

Dans la méthode de "top-seeding", on utilise une pastille frittée d'une composition riche en yttrium (par exemple : 0.7Y123 + 0.3Y211). Un germe $SmBa_2Cu_3O_x$ monocristallin est placé sur la pastille avant la texturation, avec une surface plan-ab parallèle à la surface de la pastille afin d'induire la croissance. Le matériau $SmBa_2Cu_3O_x$ fait partie de la même famille de céramiques pérovskites que Y123 avec une structure cristalline identique où l'atome d'yttrium est remplacé par un atome de samarium.

Une différence importante du matériau $SmBa_2Cu_3O_x$ est son point de fusion (point péritectique) qui est environ 50°C plus élevé que celui d' $YBa_2Cu_3O_x$. Ceci permet une surchauffe assez importante de la pastille YBCO pour une fusion complète du matériau en présence de ce germe. Après la surchauffe, la pastille est refroidie jusqu'à T_P^{Y123} où un refroidissement très lent commence ($0.1^\circ/h - 0.5^\circ/h$) pour permettre la croissance d'un seul grain d'YBCO à partir du germe de SmBaCuO (figure 4.4).

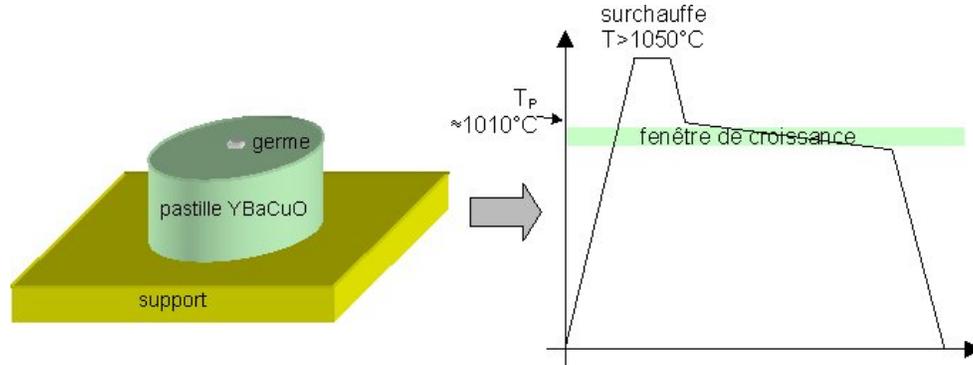


FIG. 4.4: la technique de "top-seeding-melt-texturing". Un germe de SmBaCuO est posé sur une pastille Y123 + Y211. L'ensemble est soumis au traitement thermique indiqué. Pendant la surchauffe, la pastille est fondue et le germe reste intact. La croissance d'un seul grain d'YBCO a lieu en dessous de T_P dans la fenêtre de croissance.

En réalité plusieurs facteurs rendent la croissance de gros monodomains difficiles :

- La fenêtre de croissance est très étroite, la vitesse de croissance optimale (vitesse maximale à une température relativement basse sans germination parasite dans le liquide) est obtenue dans un intervalle $\leq 5^\circ\text{C}$ [8].
- La composition de la pastille change lentement à cause de la perte de phase liquide absorbée par le support et parce que la phase verte croît dans le liquide ("Ostwald-Ripening" [9]), le temps disponible pour la croissance est alors limité.
- Les vitesses de croissance obtenues sont très faibles ($\leq 1\text{mm/h}$) : il faut rester longtemps dans l'état liquide.
- Les particules de phase verte sont rejetées par le front de solidification et peuvent s'accumuler en avant du front. Ceci semble empêcher la croissance quand un taux de 60% de Y211 en volume est atteint.

4.1.3.2 Les défauts d'homogénéité à l'issue de la croissance

Les principaux problèmes relatifs à la croissance de gros monodomains d'YBCO peuvent avoir une grande influence sur le comportement supraconducteur du matériau. Les inhomogénéités à l'issue du processus de texturation sont listées ci-dessous :

1. Homogénéité de la répartition de la phase Y211 :

Avant texturation, la pastille est constituée d'un mélange homogène de Y123 et

de Y211. On observe cependant des inhomogénéités importantes de cette phase après la texturation d'une pastille YBCO. En effet, la texturation se fait de façon pyramidale, avec pour point de départ le germe de SmBaCuO (croissance c-SC), avant de se propager selon les plans ab (a-SC) [10]. Dans la pyramide, le taux de phase verte augmente vers le bas (figure 4.5).

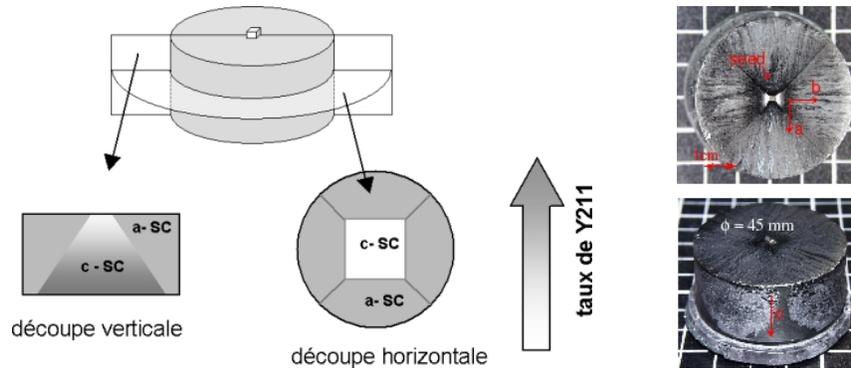


FIG. 4.5: **à Gauche** : dispersion macroscopique de la phase Y211 après la texturation d'une pastille YBCO : la concentration en Y211 n'augmente pas dans les secteurs de croissance ab (a-SC) et augmente continuellement dans les secteurs de croissance c (c-SC). **A droite** : exemple de pastille obtenue (diamètre 20mm, hauteur 10mm). La pyramide est bien visible.

La dispersion de la phase Y211 se traduit en MO par une pénétration marquée du champ magnétique extérieur au niveau de la phase Y211 (figure 4.6).

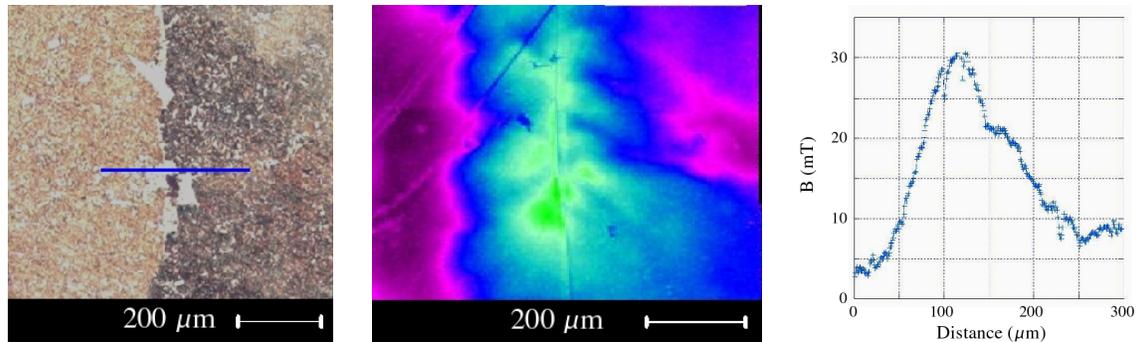


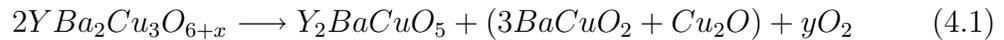
FIG. 4.6: **à gauche** : image optique d'un échantillon massif : une zone d'accumulation de phase verte est visible au centre de cette image. **Au milieu** : image MO en fausses couleurs de la même zone. L'image est réalisée en Zero Field Cooled, à 77K, sous 55mT. **A droite** : coupe correspondante à la ligne bleue de l'image optique : la pénétration du champ est importante au niveau de la phase verte.

Cette dispersion peut être expliquée par le phénomène appelé "pushing-trapping"

[11]. L'approche théorique, faite par Uhlmann et al. [12], explique le comportement d'une particule solide face à l'avancée d'une interface solide/liquide.

2. La porosité :

Elle représente une deuxième source d'inhomogénéité possible. Dans toutes les pastilles texturées, une zone très dense, sans porosité, d'une épaisseur de 2 à 5 mm se trouve en périphérie de l'échantillon. L'intérieur des pastilles montre une porosité constante entre 8 et 11%. L'existence de cette porosité est attribuée à la libération d'oxygène au moment de la décomposition péritectique [13], selon l'équation 4.1 :



L'oxygène est libéré dans le matériau au moment de la fusion. Dans l'incapacité de s'échapper par diffusion, il forme des pores au sein du matériau. Cette porosité est source de fortes inhomogénéités, car elle crée des trous dans le matériau, modifiant la pénétration du flux magnétique, comme cela est indiqué sur la figure 4.7. De plus la répartition et la taille de ces trous de porosité sont aléatoires.

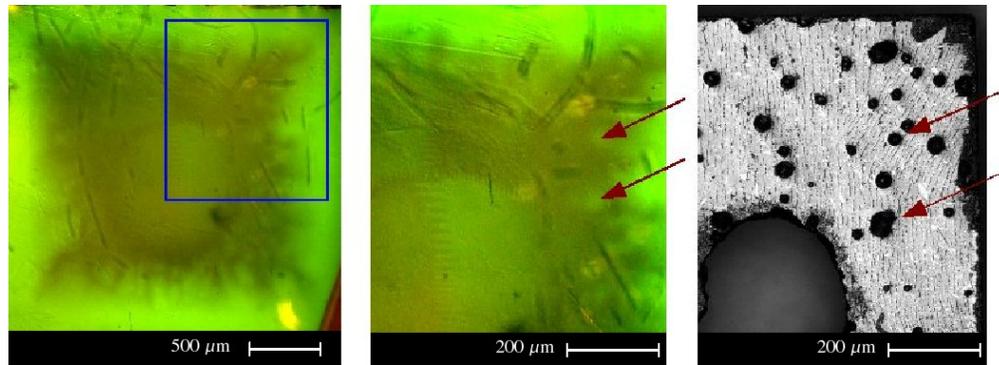


FIG. 4.7: **A gauche** : image MO en Zero Field Cooled, prise à 55mT et 77K dans un échantillon carré post-troué. **Au milieu** : zoom sur un coin. **A droite** : image optique correspondante : il existe des trous qui coïncident avec certaines zones de fort champ de l'image MO.

3. Les fissures :

Les défauts les plus apparents dans les grosses pastilles YBCO texturées sont les macrofissures plan-ab. On distingue les macrofissures, visibles à l'échelle macroscopique, des microfissures. Les premières sont engendrées par des contraintes mécaniques globales [14], tandis que les secondes sont dues à la dilatation différente entre les

particules Y211 et la matrice Y123 [15]. Des failles apparaissent, parallèles aux plans (a,b) qui sont des plans de clivage préférentiels d'YBCO [16].

Les fissures vont considérablement influencer sur le courant critique si le courant est appliqué perpendiculairement à la fissure. L'objectif est donc de s'affranchir des fissures de grandes tailles, qui suppriment la supraconductivité, et de limiter les plus petites. Les pastilles standards montrent quelques fissures après l'étape de texturation. La plupart de ces fissures se trouve dans les plans-ab. Ces fissures sont essentiellement dues à la contraction selon l'axe **c** et à la dilatation différente des phases Y211 et Y123. Il me semble quand même important de les présenter comme cause possible d'inhomogénéité des propriétés macroscopiques : les propriétés supraconductrices macroscopiques d'un échantillon, dont notamment son courant critique, vont varier si une telle fissure n'est pas tout à fait parallèle à la direction de courant. De plus ces fissures ont déjà été observées par le groupe de Schuster et al. [17].

4. L'orientation des plans (a,b) :

Nous avons constaté dans quelques pastilles texturées une variation de l'orientation des plans-ab de plus de 10° en fonction de l'endroit observé. L'orientation des plans-ab peut être observée à travers les microfissures.

5. Influence du germe :

Le germe SmBaCuO représente un facteur important pour la qualité de croissance. L'orientation du monograin est directement liée à l'orientation du germe : il est donc impératif d'avoir une bonne orientation plan-ab de la surface du germe.

6. Les joints de grain :

Les monodomains texturés se distinguent des monocristaux par la présence de régions légèrement désorientées l'une par rapport à l'autre, appelées "sousgrains" [14], [5]. Un sousgrain est plus précisément une zone de même orientation cristalline, allongée dans la direction de croissance et connectée avec les sousgrains voisins par des joints de grains de faible désorientation. Cette désorientation est en général inférieure à 8°, ce qui n'induit pas une diminution de J_c . Un faible pourcentage de ces joints de grains montre cependant une désorientation supérieure à 10°, ce qui pourrait détériorer le courant critique du joint [18]. La formation de sousgrains est attribuée à l'accumulation "d'accidents de croissance". Le mécanisme le plus pro-

nable pour la création d'un tel accident est la formation de dislocations pendant le contournement d'une particule de phase verte [19], [15].

Ces sousgrains constituent une limitation importante pour des applications en transport de courant. En effet la densité de courant critique inter-grains, notée $J_{c_{inter}}$ est le plus souvent inférieure à la densité de courant critique à l'intérieur du grain, $J_{c_{intra}}$ [20]. Dans le cas d'un échantillon multidomaine où l'axe c est commun à tous les grains, le groupe d'Uspenskaya et al a observé en imagerie MO que la pénétration du champ magnétique suivait les frontières inter-grains [21]. Ceci traduit la grande variation de J_c à l'interface entre deux grains. Pour une forte désorientation, typiquement une dizaine de degrés, le courant critique intergrains chute rapidement, de la même manière que dans les couches minces YBCO [18].

4.1.3.3 L'oxygénation des pastilles YBCO

L'oxygénation est un des points cruciaux dans l'élaboration du composé YBCO. La majorité de ses caractéristiques physiques dépend en effet du taux d'oxygène, en particulier la température critique T_c , le courant critique J_c , et la résistivité ρ (figure 4.8).

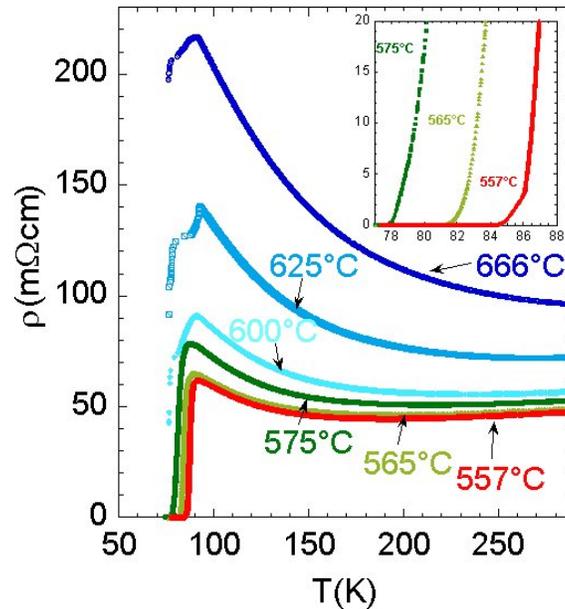


FIG. 4.8: courbes de résistivité en fonction de la température de recuit d'un échantillon axe- c de section $2,5mm^2$. Les recuits durent 150h, et sont consécutifs de $666^\circ C$ à $557^\circ C$. L'échantillon devient supraconducteur à $77K$ pour $T \leq 575^\circ C$ [22].

On cherche à la fois à adapter le taux d'oxygène en fonction de la densité de courant que l'on désire obtenir, et à avoir un dopage la plus uniforme possible. Pour cela certaines caractéristiques du matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sont à observer :

- **Le taux d'oxygène x du matériau** dans l'équilibre thermodynamique dépend de la température et de la pression partielle en oxygène. Il diminue avec la température pour une pression d'oxygène donnée et avec la pression partielle d'oxygène pour une température donnée (figure 4.9).

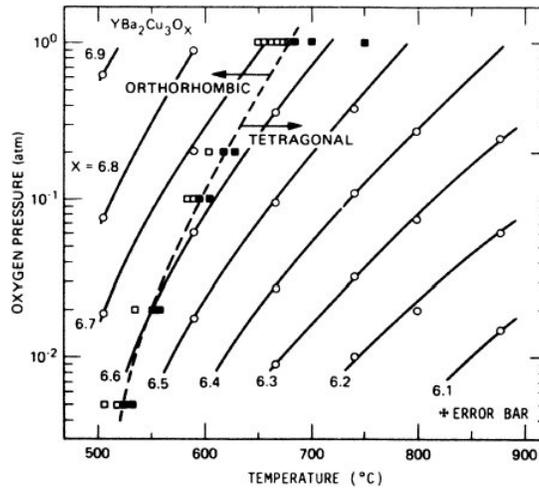


FIG. 4.9: diagramme de phase $x(p\text{O}_2, T)$ de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [23], [24].

A 1000°C et sous air, donc dans les conditions de texturation d'une pastille YBCO, le taux d'oxygène x est confiné entre 6,1 et 6,2. Le dopage optimal de 6,93, correspondant à un fort J_c , est obtenu pour une température située autour de 450°C sous 1 bar d'oxygène.

- **La transition de phase tétragonale-orthorombique** se produit pour un taux d'oxygène autour de $\text{O}_{6.6}$ (figure 4.9). Sous 1 bar d'oxygène, ce changement de structure a lieu à 680°C . Sous air, la température de transition diminue à 630°C ; elle se situe encore à 520°C sous une pression de 5 mbar d'oxygène. Le diagramme de phase structural est donné sur la figure 4.10.

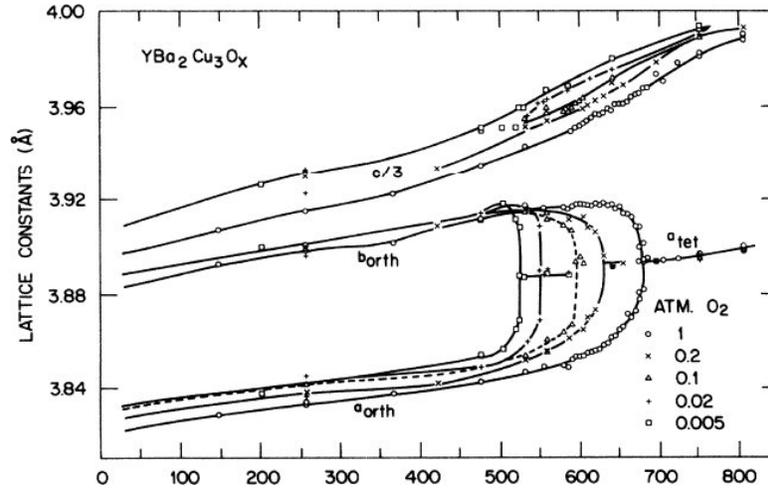


FIG. 4.10: paramètres de mailles et transition tétragonale-orthorhombique en fonction de la température pour différentes pressions partielles d'oxygène [23].

Le paramètre de maille a_{tetra} de la cellule tétragonale se sépare en deux paramètres (a et b) qui décrivent la cellule orthorhombique. On constate qu'il n'y a pas de rupture dans l'évolution du paramètre c au moment de la transition, celui-ci diminue continuellement entre 900°C et 20°C. Les contraintes liées à la séparation des paramètres a et b peuvent être relâchées, au moins partiellement, par la création des macles. Suivant l'axe-c, un tel mécanisme n'existe pas. On peut démacler des monocristaux Y123 en appliquant des contraintes autour de 100MPa selon les directions-ab ; il est alors très probable qu'une contrainte du même ordre de grandeur suffit pour créer des macles dans le matériau.

Par contre la compression de l'axe c lors de la descente en température est plus marquée que la compression des axes a et b, ce qui induit de très fortes contraintes dans le matériau.

- **L'oxygénation du matériau YBCO se fait essentiellement par diffusion** à l'état solide. Ceci implique des problèmes d'homogénéité, au moins dans des échantillons de grande dimension, où la longueur de diffusion augmente comme la racine carrée du temps de diffusion. Pour des oxygénations de quelques jours à des températures entre 400 et 600°C, cette longueur de diffusion est de l'ordre du millimètre.

En conclusion, on peut dire que, pour des raisons cinétiques, la prise d'oxygène doit

commencer à haute température : par exemple, à 900°C, la diffusion est 150 fois plus rapide qu'à 570°C. Ensuite la température doit être abaissée pour augmenter la proportion x d'oxygène dans le matériau et éviter des contraintes mécaniques trop importantes. Des paliers de température tous les 50°C devraient permettre de garder les contraintes mécaniques en dessous de la valeur maximale.

Le palier d'oxygénation final, déterminant la T_c de l'échantillon, est choisi en fonction du taux x en oxygène et donc du J_c que l'on désire obtenir. Pendant la montée en température à 900°C, au début du traitement, la pression partielle d' O_2 est augmentée suivant la courbe $x = 6.2 = f(pO_2, T)$ donnée dans le diagramme de phase $x(pO_2, T)$ [24] pour éviter un changement de la concentration d'oxygène. Pendant la descente à l'ambiante, la pression partielle d'oxygène est diminuée pour garder le taux de $x = 6.82$ ($T_c \approx 80K$) obtenu au cours du traitement. Un exemple de cycle avec adaptation du taux d'oxygène lors des montées et descentes en température est donné en figure 4.11, pour un palier simple et un cycle à plusieurs paliers.

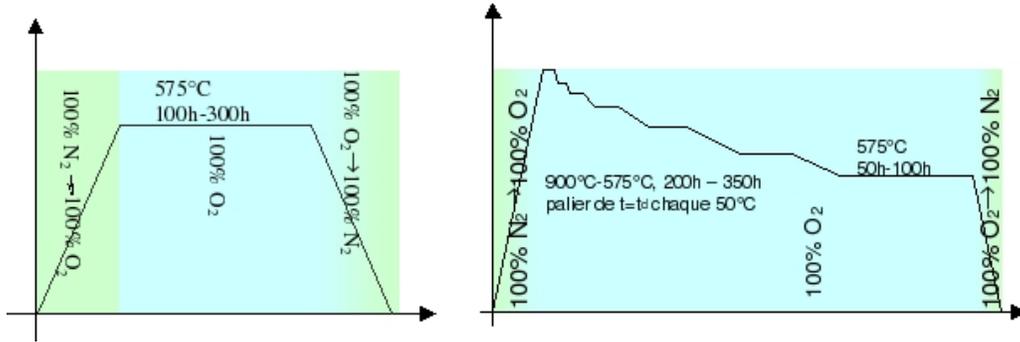


FIG. 4.11: **à gauche** : traitement thermique appelé recuit direct : les prises d'oxygène entre 20 et 575°C sont évitées par adaptation de la pression partielle d'oxygène. **A droite** : traitement thermique appelé recuit long : l'oxygénation de l'échantillon texturé commence à 900°C. Les vitesses de refroidissement et les temps de paliers sont adaptés au coefficient de diffusion. Ils sont alors de plus en plus lents et longs pour une température décroissante.

Malgré ces précautions, il subsiste quelques inhomogénéités dans les massifs monodomaines de grande taille (plus de quelques mm) :

- la porosité issue du processus de texturation reste importante.
- le dopage en oxygène révélé par des images en lumière polarisé et en MO semble plus important sur les bords de l'échantillon.
- les failles induites par l'oxygénation ne sont pas complètement évitées.

4.1.3.4 Élaboration de larges monodomains troués

Nous cherchons ici à diminuer le chemin de diffusion de l'oxygène en perçant un réseau de trous. Le matériau de départ reste un mélange de poudres Y123 (70%) et Y211 (30%), et 0.15% de PtO_2 en excès, comme dans le cas des pastilles évoquées précédemment. Les poudres sont compactées dans un cylindre de 25mm de diamètre et 20mm de haut sous une pression uniaxiale de 80MPa, puis frittées à 910°C pendant 6 heures [1].

Un réseau triangulaire de trous de 1 mm de diamètre est ensuite percé, les trous étant espacés de 2,4mm. Les traitements thermiques pour la texturation et l'oxygénation restent ensuite les mêmes que pour les pastilles pleines.

On constate que la texturation n'est que très peu perturbée par la présence de trous : les croissances c et (a,b) sont bien observées. De faibles distorsions peuvent toutefois apparaître quand le front de croissance se reconstitue après le passage sur un trou [1].

La porosité, source d'inhomogénéités, est notablement réduite (figure 4.12), car lors de la texturation, le dégazage d'oxygène est facilité par la présence du réseau de trous.

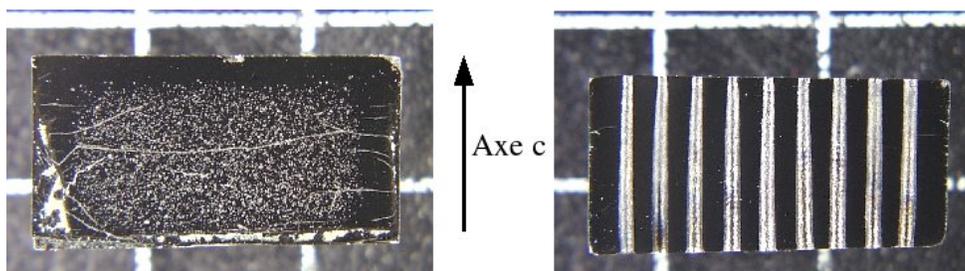


FIG. 4.12: comparaison de la porosité d'un massif YBCO non troué (à gauche) et d'un massif YBCO troué avant l'étape de texturation (à droite). Les pastilles ont un diamètre de 20mm pour une hauteur de 10mm.

Les mesures de flux piégé en sonde de Hall réalisées par X. Chaud montrent une amélioration de l'ordre de 40% du flux piégé à 77K par rapport à un matériau texturé sans trou, avec une meilleure homogénéité du flux piégé. Ceci laisse penser que l'oxygène a bien diffusé depuis le réseau de trou vers l'intérieur de l'échantillon de façon régulière.

4.1.4 Amélioration de l'homogénéité du dopage en oxygène par le réseau de trous

Nous avons vu précédemment que le perçage d'un réseau de trous est susceptible d'améliorer l'uniformité du dopage en oxygène [1], [25]. Cette partie a donc pour objet l'étude de l'influence d'un réseau de trous sur la texturation et sur l'oxygénation par rapport à des échantillons pleins. Nous étudions ici l'influence d'un réseau de trous sur la qualité du dopage en oxygène.

Dans cette étude, nous utilisons une famille d'échantillons sur laquelle le réseau de trous a été percé postérieurement à l'étape de texturation, et préalablement au traitement d'oxygénation. Nous avons réalisé sur ces échantillons un réseau de trous de diamètre 1mm, distants de 2,4mm. Ces échantillons seront appelés échantillons "post-troués". Leurs dimensions sont : hauteur 1mm, largeur 2mm, longueur 2mm.

L'imagerie constitue un moyen de caractérisation efficace, permettant par la suite une optimisation des process en vue d'une utilisation pour des applications industrielles comme la lévitation ou la limitation du courant. Dans ce cadre, la densité locale de courant critique, l'homogénéité du matériau, ainsi que la température critique doivent être impérativement maîtrisées [8].

4.1.4.1 Répartition du flux magnétique dans un échantillon de référence

La pénétration du flux magnétique dans les échantillons massifs supraconducteurs s'effectue de manière régulière si ceux-ci sont uniformément oxygénés. Dans une expérience MO réalisée en Zero Field Cooled, avec un échantillon oxygéné de manière optimale (traitement d'oxygénation progressif, avec palier à 900°C, comme indiqué en figure 4.11, et palier final à 420°C), le flux magnétique pénètre d'abord l'échantillon par les côtés, et non pas par les coins [26]. Ce procédé d'oxygénation est très long (plus de 5 semaines au total), mais il présente l'avantage de donner des échantillons de très bonne qualité. Un exemple est donné sur la figure 4.13 : la pénétration du flux magnétique est ici fixée prioritairement par la forme carrée de l'échantillon [27]. Sur cette figure, un profil de champ est également donné : il suit approximativement le modèle de Bean.

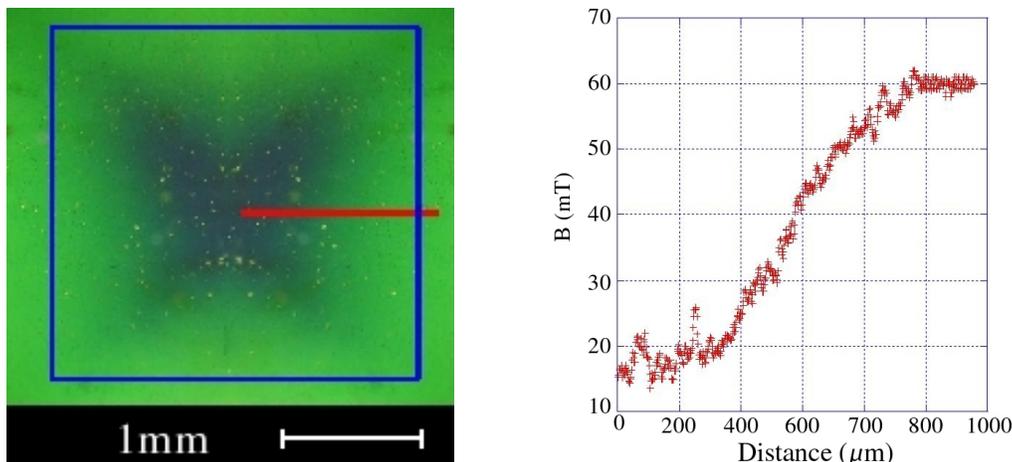


FIG. 4.13: à gauche : image MO en Zero Field Cooled, prise à 55mT et 77K dans un échantillon carré (2*2mm, hauteur 1mm). Les bords sont visualisés par le carré bleu. La répartition du flux est régulière. A droite : coupe correspondant au champ magnétique mesuré le long de la ligne figurée en rouge sur l'image MO.

En réalité, la pénétration du flux magnétique dans les massifs est le plus souvent inhomogène [28] [29] : le flux ne pénètre pas de la même manière sur les différents bords de l'échantillon. Ces inhomogénéités sont à associer avec les défauts structuraux des massifs.

4.1.4.2 Comparaison d'un échantillon plein et d'un échantillon troué après texturation ("post-troué")

Les échantillons post-troués étudiés dans ce paragraphe sont tous issus d'une même pastille. Ils sont découpés dans la partie basse de cette pastille (diamètre 20mm, hauteur 10mm). Le traitement d'oxygénation est le même pour tous les post-troués. Il s'agit d'un traitement thermique constitué d'un palier de température à 420°C, pendant 72 heures, sous atmosphère à 100% d'oxygène, à la pression atmosphérique.

Nous choisissons cette température, relativement peu élevée pour un traitement thermique d'oxygénation, car nous souhaitons obtenir une température critique T_c de 90K environ [24]. A cette température, la cinétique est assez lente, et l'équilibre sur tout l'échantillon est atteint au bout d'un temps plus long que pour une oxygénation à 500 ou 575°C. Toutefois la faible taille des échantillons entraîne une réduction du chemin de diffusion de l'oxygène, ce qui contrebalance les effets cinétiques [22].

Notre objectif est ici d'étudier l'influence de la présence des trous sur l'homogénéité

du dopage en oxygène ainsi que sur le nombre et la taille des fissures liées à la transition tétragonale/orthorhombique lors du processus d'oxygénation [23].

Le processus d'oxygénation est très délicat : en effet, des microfissures peuvent apparaître, principalement en raison des contraintes qui s'exercent lors de la transition tétragonale/orthorhombique. De plus, le dopage en oxygène n'est pas uniforme : à 420°C, l'équilibre n'est pas atteint, et les régions proches des bords ou des trous de porosités sont à priori mieux oxygénées.

Un exemple est donné sur la figure 4.14 : sur cette image, la répartition du champ est irrégulière : on aperçoit très clairement une zone à forte J_c où la pénétration du champ est quasiment nulle. Cette zone apparaît d'une couleur différente en lumière polarisée sur l'image optique associée.

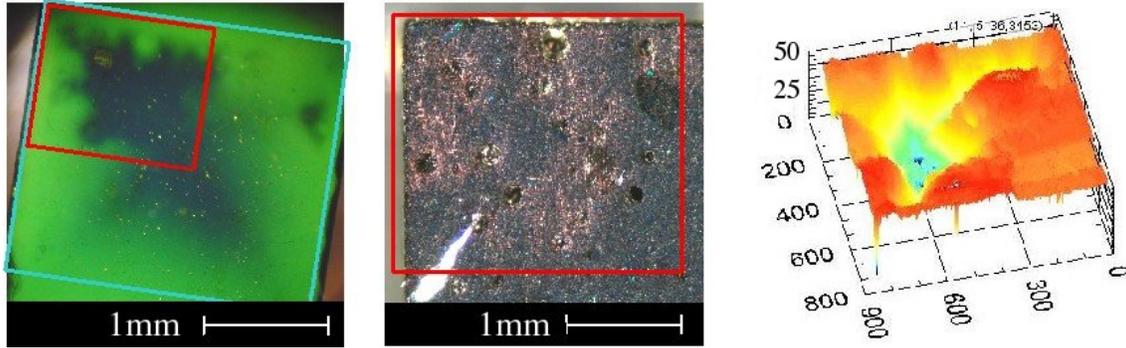


FIG. 4.14: **à gauche** : image MO prise à 80K, en Zero Field Cooled, 50mT. Les bords de l'échantillon sont repérés par le carré bleu. Un grain à forte J_c est visible, repéré par le rectangle rouge. **Au milieu** : image optique prise en lumière polarisée de la zone de forte J_c . La zone rosée correspond au grain à forte J_c . **A droite** : carte de champ (mT/micromètre), en fausses couleurs de la même zone.

A l'opposé, l'échantillon troué représenté sur la figure 4.15 semble davantage homogène : la pénétration y est assez régulière à partir du trou central et des bords de l'échantillon.

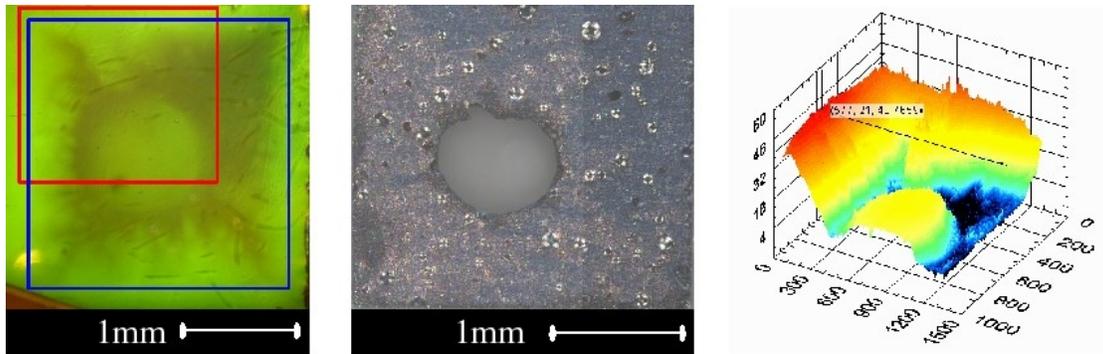


FIG. 4.15: **à gauche** : image MO prise à 80K, en Zero Field Cooled, 50mT. Les bords de l'échantillon sont repérés par le carré bleu. **Au milieu** : image optique prise en lumière polarisée du même échantillon. **A droite** : carte de champ (mT/micromètre), en fausses couleurs de la zone représentée par le rectangle rouge sur l'image MO.

La différence entre les deux échantillons est confirmée par des mesures d'aimantation, réalisées au CRTBT par A. Sulpice. L'échantillon sans trou possède deux températures critiques, à 77K et 91K, tandis que l'échantillon troué ne présente qu'un faible saut dans la courbe d'aimantation à 77K, comme indiqué sur la figure 4.16.

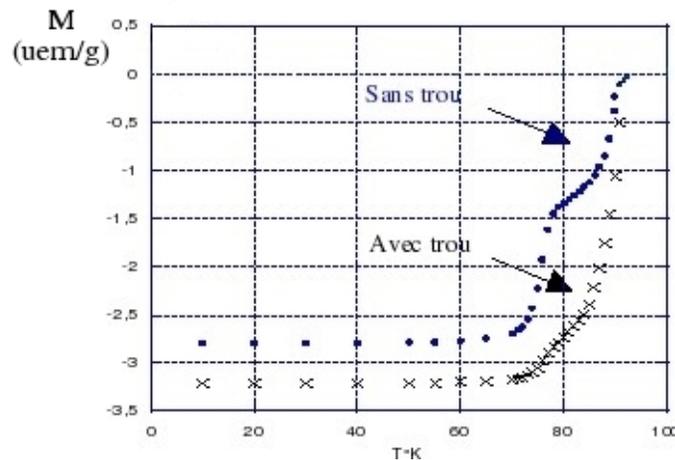


FIG. 4.16: courbe d'aimantation des échantillons troué et non troué : l'échantillon non troué présente deux températures critiques, en accord avec les observations MO.

Concernant l'échantillon non troué, on constate que la zone à forte J_c est visible en lumière polarisée. Le contraste de polarisation est vraisemblablement dû à l'existence de sous réseaux de macles. Dans la zone à forte densité de courant critique, peu pénétrée par le flux magnétique extérieur, seules existent des macles à 45° , caractéristiques de la

maille orthorhombique. Dans les zones à faible dopage en oxygène, pénétrées par le flux magnétique, il existe un sous réseau de macles à 60° . Ceci traduit l'existence de lacunes en oxygène dans la maille d'YBCO, comme indiqué en figure 4.17 [3], [30], [31].

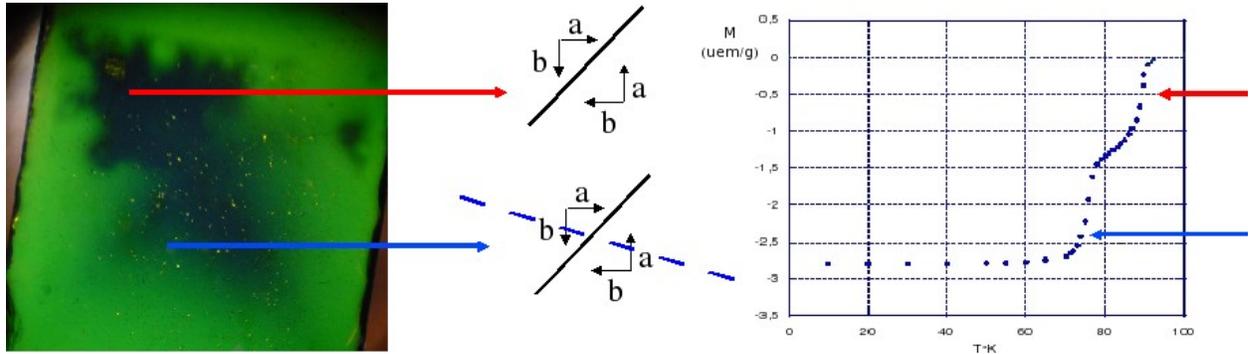


FIG. 4.17: **à gauche** : image MO prise à 80K, en Zero Field Cooled, 50mT de l'échantillon sans trou. **Au milieu** : schéma des macles : une famille supplémentaire de macles est représentée pour la partie à faible J_c . **A droite** : sauts correspondants sur la courbe d'aimantation.

Ces résultats montrent une certaine amélioration de l'uniformité du dopage en oxygène due à la présence des trous. Ces études MO ne sont toutefois qu'indicatives, car il faut tenir compte de la présence de trous liés à la porosité, qui modifient la pénétration de l'oxygène, et donc le dopage local en O_2 .

4.1.5 Influence des trous sur la texturation et optimisation du processus d'oxygénation

Dans cette partie, nous cherchons à nous affranchir des inhomogénéités dues à la texturation. Nous utilisons donc une seconde famille d'échantillons, qui est trouée préalablement à l'étape de texturation. Nous parlons dans ce cas d'échantillons "pré-troués". Le diamètre et l'espacement des trous restent identiques. Les dimensions de ces échantillons sont : hauteur : 1mm, largeur : 5mm, longueur : 6mm. Notre objectif est ici double :

1. Quantifier l'influence des trous sur la qualité de la texture.
2. Optimiser l'oxygénation du matériau en comparant les images MO d'échantillons pré-troués ayant subi des traitements d'oxygénation divers.

L'imagerie MO est un outil déterminant puisqu'elle permet une caractérisation globale et rapide de la pénétration du champ magnétique pour différentes températures. En fonction de la répartition du flux magnétique, nous pouvons évaluer la qualité de l'oxygénation, et donc optimiser le procédé.

4.1.5.1 Influence du réseau de trous sur l'homogénéité des massifs :

Dans un premier temps, nous comparons deux échantillons, appelés N8 et N9, oxygénés de la même manière. L'échantillon N8 est prétroué, alors que l'échantillon N9 ne l'est pas. Ils sont observés en imagerie MO en Zero Field Cooled, sous 56mT. La figure 4.18 montre ces images MO, et la figure 4.19 donne les images optiques en lumière polarisée correspondantes.

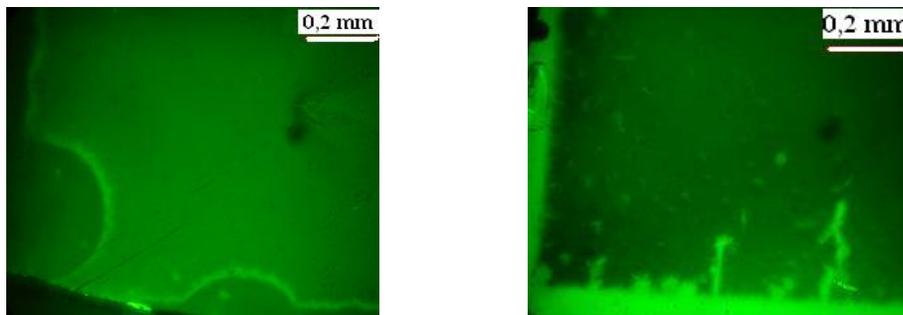


FIG. 4.18: à gauche : image MO prise en Zero Field Cooled, à 50K, 56mT d'un coin de l'échantillon N8. A droite : image MO prise dans les mêmes conditions pour l'échantillon N9. La principale différence réside dans la présence de fissures sur le bord de l'échantillon N9.

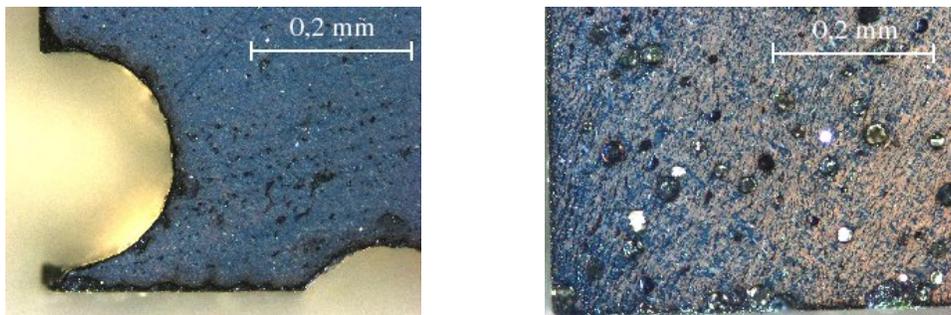


FIG. 4.19: à gauche : image optique, prise en lumière polarisée, d'un coin de l'échantillon N8. A droite : image optique de l'échantillon N9. De forts contrastes sont visibles sur cet échantillon.

La porosité induite lors de la texturation est quasiment inexistante sur l'échantillon prétroué (N8), alors qu'elle est importante sur l'échantillon non troué (N9). De plus, de forts contrastes apparaissent en lumière polarisée pour l'échantillon N9, ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon N8. Ces forts contrastes peuvent signifier qu'il existe un réseau de macles supplémentaire, comme décrit précédemment. Le dopage en oxygène semble donc fortement inhomogène.

On note l'absence de fissures pour l'échantillon N8, ce qui signifie qu'à priori, la présence de trous permet un relâchement des contraintes induites lors de l'oxygénation car la distance de diffusion est suffisamment petite pour que l'oxygénation se produise à l'équilibre. Enfin des mesures de température critique en transport ont révélé des T_c proches pour les échantillons N8 et N9, respectivement 79 et 77K, ce qui correspond à la température critique attendue.

4.1.5.2 Optimisation du procédé d'oxygénation

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'oxygénation est un point clé de l'élaboration des massifs YBCO. Nous étudions ici différents traitements thermiques d'oxygénation effectués sur des échantillons pré-troués. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus pour des échantillons pleins et de même taille.

Notre but est ici double. D'une part déterminer l'influence d'une adaptation progressive du taux d'oxygène avec la température lors des phases de montées et descente en température. D'autre part voir l'effet d'une adaptation du profil thermique pour optimiser la prise en oxygène du matériau (cf figure 3.23 du chapitre 3). Nous soumettons donc les échantillons, troués ou non, à trois types de cycles thermiques :

1. Traitement 1 (échantillons nommés N8 et N9) : un palier à 575°C, avec adaptation progressive du taux d'oxygène en fonction de la température lors des phases de montée et descente, en suivant les courbes de Assmuss et al. (figure 4.9), [24].
2. Traitement 2 (échantillons nommés N2 et N6) : idem, mais sans adaptation du taux d'oxygène, qui est maintenu à 100%O₂ tout au long du traitement.
3. Traitement 3 (échantillon nommé N1) : une suite de paliers, de 900 à 575°C, avec un taux d'oxygène de 100%O₂ tout au long du traitement.

La figure 4.20 donne un aperçu de ces profils thermiques.

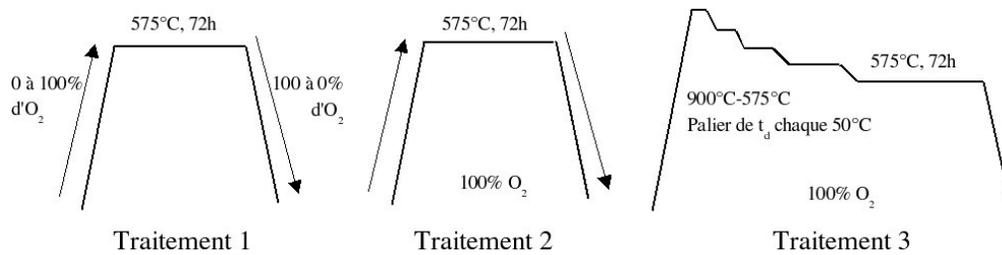


FIG. 4.20: les trois traitements d'oxygénation utilisés.

Influence d'une adaptation progressive du taux d'oxygène lors des cycles de montée descente :

Pour étudier l'influence d'une adaptation progressive du taux d'oxygène lors des rampes de températures, nous utilisons des échantillons prétroués, et oxygénés avec les traitements N°1 (échantillon N8) et N°2 (échantillon N6). Les cartes MO en fausses couleurs pour ces échantillons sont présentées en figure 4.21. La figure 4.22 donne les images optiques correspondantes.

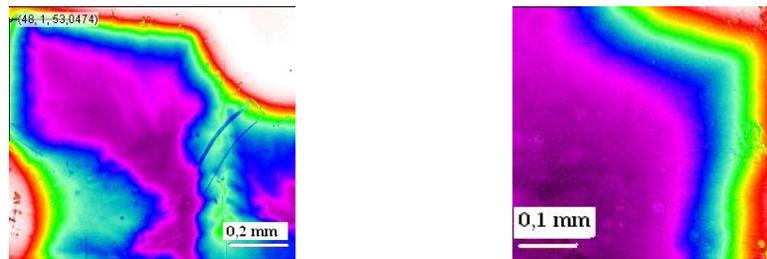


FIG. 4.21: **à gauche** : image MO prise en Zero Field Cooled, à 77K, 56mT de l'échantillon N6. **A droite** : image MO prise dans les mêmes conditions de l'échantillon N8.

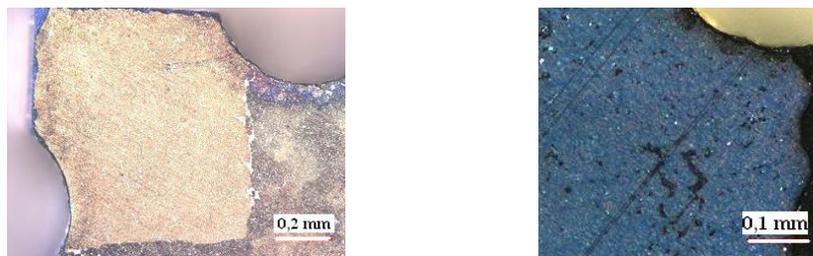


FIG. 4.22: **à gauche** : image optique, prise en lumière polarisée, de l'échantillon N6. Les régions fortement dopées en oxygène apparaissent en rose clair, les régions peu dopées en foncé. **A droite** : image optique de l'échantillon N8. La prise d'oxygène semble être régulière.

Il apparaît clairement des inhomogénéités de dopage sur l'échantillon N6. Ces inhomogénéités sont visibles en lumière polarisée. Des zones faiblement dopées sont présentes, et la pénétration du flux y est d'ailleurs moins importante sur l'image MO. Il est important de remarquer que le contraste de polarisation observé ne correspond pas à des sousgrains, mais bien à un dopage différent en oxygène.

A contrario, le traitement N°2 (échantillon N8) conduit à un dopage uniforme : peu de contraste en lumière polarisée, et une pénétration régulière du flux magnétique. La mesure des températures critiques en transport (1mA) donne une T_c de 92K pour l'échantillon N6 et de 79K pour l'échantillon N8. Ceci s'explique par le fort taux d'oxygène dans le cas du traitement N°2, qui est lié à la formation de fissures dans l'échantillon. Dans ce cas, une percolation des zones fortement dopées en oxygène est possible. L'échantillon n'est pas dopé uniformément, mais sa T_c est celle attendue pour un échantillon parfaitement oxygéné.

L'échantillon N8, possède une température critique moins élevée, mais le taux d'oxygène est constant sur toute la surface de l'échantillon. Ceci a été confirmé par des mesures d'aimantation en fonction de la température : l'échantillon N8 présente une T_c de 79K alors que la courbe de l'échantillon N6 présente deux sauts à 80 et 92K.

Ces éléments montrent l'importance de l'adaptation du taux d'oxygène avec la température lors des phases de montée et descente : cet impératif a été mis en évidence grâce aux études MO, et confirmé par des mesures d'aimantation et de résistivité.

Cas d'un recuit long avec adaptation du palier :

Pour des raisons thermodynamiques, la prise d'oxygène se fait plus rapidement à haute température [32]. Par contre le taux x d'oxygène dans $YBa_2Cu_3O_x$ diminue quand la température augmente [24]. L'idée est donc d'appliquer le traitement N°3, où des paliers permettent une oxygénation rapide, la valeur de x finale étant principalement déterminée par le dernier palier. Notre but est donc de comparer les traitements d'oxygénation N° 2 et N°3 afin d'observer l'influence de cette oxygénation progressive en température. Les images MO des échantillons N1 (traitement d'oxygénation N°3) et N2 (traitement d'oxygénation N°2) sont données sur la figure 4.23. Les observations en lumière polarisée sont données sur les images 4.24.

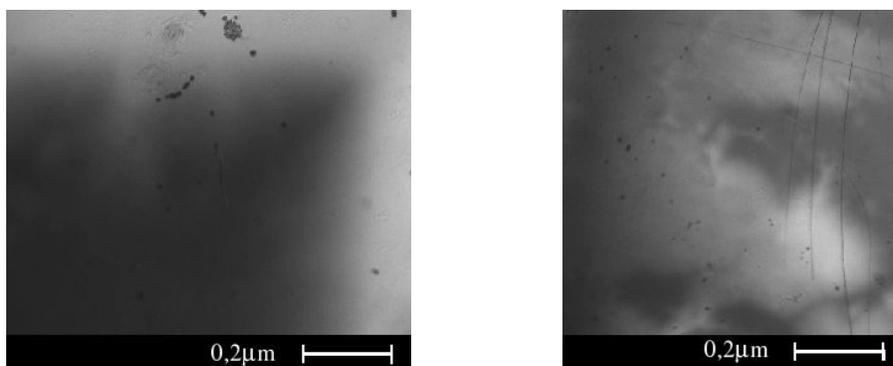


FIG. 4.23: **à gauche** : image MO prise à 65K, Zero Field Cooled, 55mT, d'un coin de l'échantillon N1. La répartition du flux est régulière sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. **A droite** : image MO prise dans les mêmes conditions au centre de l'échantillon N2.

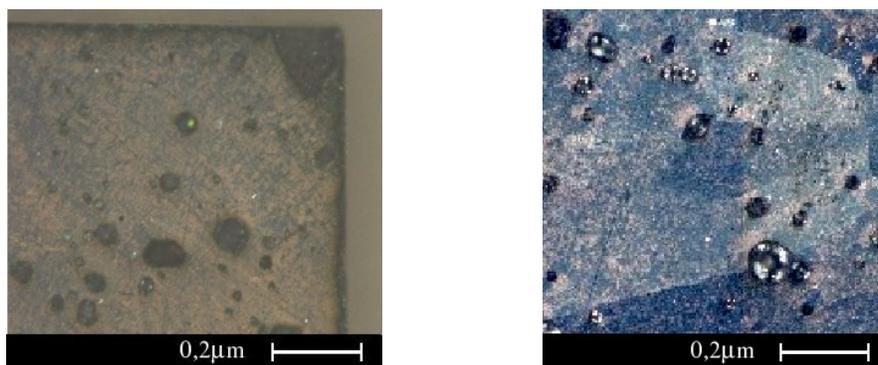


FIG. 4.24: **à gauche** : image en lumière polarisée de l'échantillon N1. La porosité est importante. Les contrastes liés au taux d'oxygène sont peu marqués. **A droite** : image optique de l'échantillon N2. Il apparaît de fortes différences et un sous dopage en oxygène dans certaines zones de l'échantillon. Ces zones semblent coïncider avec une pénétration plus importante du champ magnétique observée en MO.

Expérimentalement, on constate que l'échantillon N1 n'est visible en MO qu'en dessous de 70K. Le dopage en oxygène est donc partiel. A l'opposé, certaines zones à fort piégeage (donc à forte J_c) de l'échantillon N2 sont visibles jusqu'à 88K. Il est possible qu'une percolation des zones fortement dopées en oxygène existe, de manière analogue à celle rencontrée pour l'échantillon N6. Ces observations sont confirmées par des mesures de T_c en transport : la température critique de N1 est de 75K, contre 91K pour N2.

4.1.6 Bilan : amélioration des propriétés physiques des massifs YBCO

Cette étude a mis en évidence une amélioration de la qualité de la texture et de l'homogénéité du dopage en oxygène du fait de la présence d'un réseau de trous. La porosité est largement réduite, et le dopage lors de l'étape de texturation est nettement plus homogène. Ceci est révélé de manière nette grâce à l'imagerie MO. Nous avons ainsi déterminé localement, à l'échelle de quelques micromètres, la quantité de flux magnétique piégée et donc la densité de courant critique.

L'optimisation du procédé d'oxygénation a porté sur l'influence de l'adaptation du taux d'oxygène avec la température dans les phases de montée et descente en température. Il est apparu clairement et pour la première fois en MO, que les échantillons oxygénés progressivement, en suivant les courbes de Assmuss et al. [24], présentent une pénétration régulière du flux.

Dans cette étude, l'outil MO a été déterminant car il est le seul parmi les dispositifs dont nous disposons à donner une image directe et instantanée des propriétés supraconductrices des matériaux.

En conclusion, nous pouvons dire que le matériau massif idéal doit être percé d'un réseau régulier de trous avant texturation, que le taux d'oxygène doit suivre l'évolution de la température, et enfin que l'oxygénation par palier donne des résultats optimum. Dans cette étape, le palier de température final fixe la stoechiométrie en oxygène, et donc la température critique. Pour obtenir un échantillon "idéal", à savoir homogène et dont la température critique est de 92K, il est impératif de terminer par un palier final à 420°C. Comme la cinétique est plus lente à 420°C, ce palier est beaucoup plus long : au total, pour obtenir cet échantillon "idéal", le traitement d'oxygénation complet des pastilles de diamètre 20mm dure 5 semaines.

4.2 Imagerie MO de Coated Conductors YBCO et DyBCO

4.2.1 La problématique des matériaux polycristallins

Les Coated Conductors (CC) sont des matériaux polycristallins. Dans le cas simple d'un échantillon polycristallin YBCO, la densité de courant inter-grains, $J_{c_{inter}}$ est largement inférieure à la densité intra-grains, $J_{c_{intra}}$. Un exemple d'image MO réalisée sur un échantillon YBCO polycristallin oxygéné pendant 3 jours à 575°C est donné sur la figure 4.25.

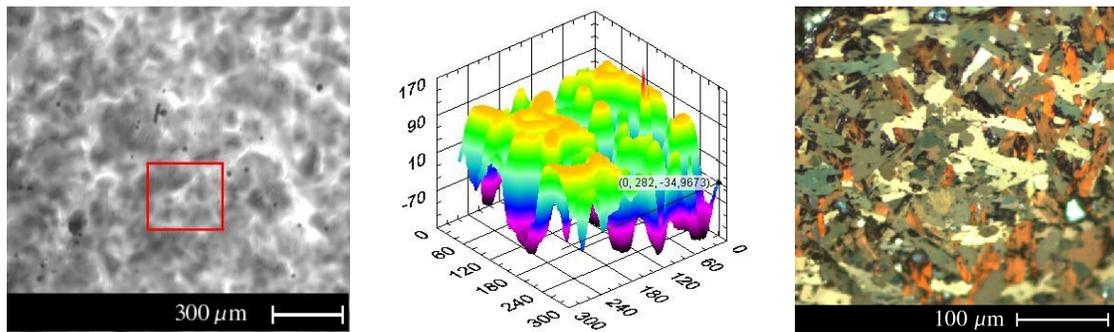


FIG. 4.25: **à gauche** : image MO réalisée à 15K, Zero Field Cooled, 55mT d'un échantillon massif polycristallin de forme cylindrique (3mm de hauteur, diamètre 15mm). Des zones de forte pénétration du champ magnétique apparaissent. **Au milieu** : carte de champ réalisée sur un carré de $300\mu\text{m}$ indiqué en rouge sur l'image MO. **A droite** : image optique en lumière polarisée de la même zone. Les grains d'orientations cristallographiques différentes apparaissent.

Le contour des grains apparaît en MO dès lors que $J_{c_{inter}} \leq J_{c_{intra}}$ car le champ magnétique pénètre préférentiellement au niveau des joints de grains quand le champ extérieur appliqué est suffisamment grand. A partir de l'image 4.25, il est possible d'estimer les densités de courant $J_{c_{intra}}$ et $J_{c_{inter}}$ en utilisant la méthode d'inversion du courant décrite au chapitre 2 [33]. Ceci permet ensuite d'optimiser les procédés de fabrication des pastilles polycristallines.

Pour les applications industrielles des CC (limitation du courant, transport, câbles, etc...), il est essentiel d'avoir une homogénéité optimale, et donc $J_{c_{inter}}$ maximale. Dans cette optique, plusieurs conditions doivent être réunies :

- la désorientation entre les grains doit être la plus faible possible, car au delà de quelques degrés, $J_{c_{inter}}$ chute rapidement, comme montré par l'équipe de Dimos et al. sur des couches minces [18]. La figure 4.26 montre la variation de la densité de courant critique en fonction de l'angle de désorientation dans le plan basal pour deux grains désorientés d'un angle Θ .

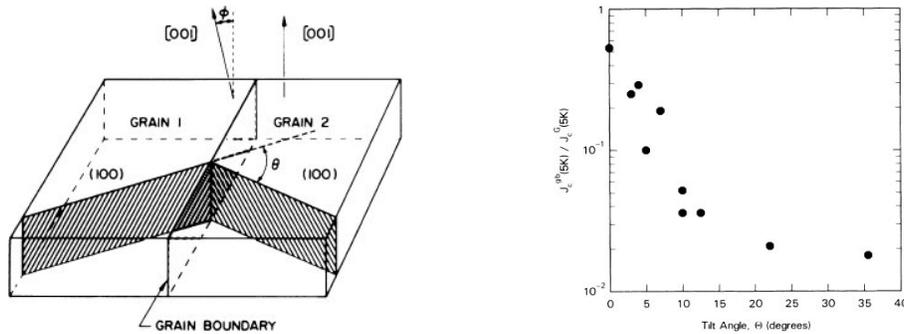


FIG. 4.26: **à gauche** : schéma de la désorientation considérée : les axes c des deux grains sont alignés, mais il existe une désorientation Θ entre les axes a et b des deux grains. **À droite** : dépendance de la densité de courant critique inter-grains ($J_{c_{inter}}$) en fonction de Θ .

- la connectivité entre les grains doit être très bonne : dans le cas contraire, on a formation d'une "mini-jonction Josephson", comme le prévoit le modèle de Schneider et al [34] [35], qui décrit le joint de grain comme une zone d'écrantage de longueur caractéristique l_c . Ceci conduit à une courbure des bandes électroniques à proximité des joints de grains et à une diminution de T_c au voisinage du joint de grain [36], [37].
- enfin le dopage doit être optimisé, une augmentation de J_c est notamment possible par ajout de calcium, qui dope préférentiellement les joints de grains. Ceci a été observé par plusieurs groupes [38], [39], [40].

Les caractéristiques granulaires des CC doivent donc être parfaitement maîtrisées en vue d'une utilisation industrielle de routine. Or la granularité dépend principalement de la voie d'élaboration utilisée. Les différents procédés de fabrication des CC sont décrits ci-dessous.

4.2.2 Structure et élaboration des Coated Conductors

Les CC sont constitués d'un substrat métallique souple, d'une ou plusieurs couches tampon isolantes, d'une couche supraconductrice, et enfin d'une couche d'or ou d'argent, assurant le shunt thermique et électrique. Un exemple de couche étudiée au cours de cette thèse, fabriquée par Theva[©] est donné en figure 4.27.

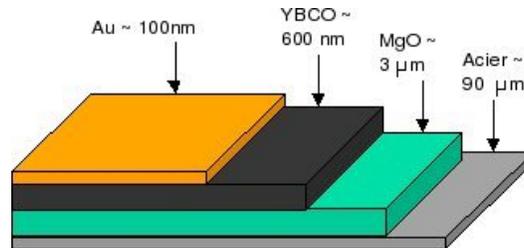


FIG. 4.27: schéma de l'empilement constitutif d'un Coated Conductor. Les épaisseurs et la nature des couches sont indicatives, et peuvent varier d'un procédé à l'autre.

Le substrat métallique souple rend possible la fabrication de câbles supraconducteurs en vue d'applications en transport de courant. Le substrat employé est donc un élément essentiel de la fabrication des CC. Il doit répondre aux caractéristiques suivantes :

- pas d'interaction chimique avec le supraconducteur ou la couche tampon
- bonne flexibilité
- bon état de surface pour le dépôt de la couche tampon
- faible magnétisme
- coefficient de dilatation thermique très proche de celui de la couche supraconductrice de la température ambiante à la température de déposition.

A l'heure actuelle, il existe deux techniques d'élaboration pour les CC : la première utilise un substrat texturé sur lequel la couche tampon peut être déposée par voie chimique ou physique. La seconde est basée sur un substrat métallique polycristallin, sur lequel une couche tampon texturée est déposée par voie physique.

1. Méthode N°1 : substrat texturé

Pour l'élaboration de CC, il peut être intéressant d'induire la texture dans le substrat lui-même. Le traitement RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) permet une bonne texturation des substrats : il s'agit d'un procédé inventé par Goyal et al [41] en 1996. Le substrat est laminé puis recuit avant le dépôt d'une

ou de plusieurs couches tampons appropriées (CeO_2 , YSZ, LaNiO_3 ...). Les métaux les plus utilisés comme substrat sont le cuivre [42], l'argent [43], ou encore les substrats au nickel [44], [45]. Ces métaux sont de bons candidats, car ils possèdent un paramètre de maille proche de celui du supraconducteur. Par la suite, la couche tampon et la couche supraconductrice peuvent être déposées par voie physique ou chimique. La couche supraconductrice est le plus souvent déposée par voie chimique. Ces techniques sont généralement plus facile à mettre en oeuvre, ce qui peut s'avérer intéressant pour une utilisation à grande échelle. Il existe différents procédés de dépôt par voie chimique. Les principaux sont listés ci-dessous avec quelques détails pour ceux qui correspondent à des échantillons étudiés au laboratoire.

– **Le dépôt par CVD (Chemical Vapor Deposition) ou MOCVD (Metal Organic Vapor Deposition) :**

Le dépôt se fait en une seule étape : des précurseurs chimiques sont utilisés in situ, et la réaction a lieu en phase gazeuse. La phase supraconductrice est formée directement sur la surface de l'échantillon [46], [47].

– **Le dépôt par Spray-Pyrolise :**

Ce procédé permet un dépôt rapide par voie aérosol de films supraconducteurs [48]. Le dépôt a lieu en deux temps : tout d'abord les précurseurs sont injectés sous forme liquide et se déposent sur l'échantillon. Ensuite un traitement de recuit permet la formation de la phase supraconductrice.

– **Le dépôt par méthode Sol-Gel [48].**

Le tableau 4.2 donne un aperçu des densités de courant critiques à 77K (critère $1\mu\text{V}/\text{cm}$) pour ces procédés.

	CVD-MOCVD	Spray pyrolise	Sol-Gel
Jc à 77K	$1,6.10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$	$1,1.10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$	$1,0.10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$

TAB. 4.2: densités de courants critiques pour trois procédés de dépôt par voie chimique, utilisés sur des substrats texturés. Références : CVD-MOCVD : [49], Spray-Pyrolise : [50], Sol-Gel : [51]

2. Méthode N°2 : substrat polycristallin

Le substrat utilisé est le plus souvent en acier commercial. Dans le cas des échantillons Theva[©] que nous utilisons, il s'agit d'hastelloy C276 (Ni 57%, Cr 16%, Mo 16%, Fe 5%, W 4%) [52]. Les couches tampons sont ensuite texturées par un procédé phy-

sique. Il s'agit essentiellement de MgO ou de zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) [50], [53]. Ces matériaux présentent en effet des paramètres de maille extrêmement proches de ceux d'YBCO. Les principales techniques de dépôt par voie physique sont décrites ci-dessous, avec quelques détails pour celles correspondant à des échantillons étudiés au cours de cette thèse.

– **La technique IBAD (Ion Beam Assisted Method) :**

il s'agit d'un mode de dépôt classique, avec une source d'ions et une cible en YSZ ou MgO. La particularité vient de la présence d'un second faisceau d'ions qui fixe l'orientation de croissance de la couche tampon [50], [54].

– **La technique MBS (Modified Bias Sputtering) [55].**

– **La technique ITEX (Ion-Beam nanoTExturing) [56].**

– **La technique ISD (Inclined Substrate Deposition) :**

la bitexturation est ici obtenue grâce à un laser pulsé. Le substrat est incliné d'un angle d'environ 30° durant la phase de dépôt de manière à favoriser la croissance selon la direction la plus favorable, par exemple (110) pour YSZ [57]. Du fait de la forte vitesse de croissance dans cette direction, seuls les grains orientés (110) vont se développer. Une fine couche de quelques centaines de nm de la même couche tampon est ensuite déposée par épitaxie à 720°C , de manière à optimiser la surface de contact avec le supraconducteur. Cette technique permet un abaissement des coûts de production par rapport à la technique IBAD, tout en assurant des densités de courant critique élevées [52], [58], [59]. Nos échantillons, fournis par Theva[©] sont fabriqués à l'aide de ce procédé.

Le tableau 4.3 donne un aperçu des densités de courant critique à 77K obtenues pour ces différents procédés.

	IBAD	MBS	ITEX	ISD
YSZ	$1,7 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	$1,8 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$	$2,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$	$4,3 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$
MgO	$0,8 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$	$1,4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$	$1,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$	$7,9 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$

TAB. 4.3: densités de courant critique à 77K pour les procédés physiques utilisant des substrats polycristallins (liste non exhaustive). Références : IBAD : [50], [60], MBS : [61], ITEX : [56], ISD : [52], [57], [58], [59]

4.2.3 Microstructure et caractérisation MO

Cette section traite de la caractérisation MO des CC. Le piégeage est notamment corrélé aux observations optiques, MEB, ainsi qu'à des mesures globales en transport.

4.2.3.1 Préparation des échantillons pour l'imagerie MO et précautions expérimentales

Les CC sont préalablement nettoyés à l'acétone avec du papier de salle blanche, exempt de poussière, sous une loupe binoculaire. Leur surface doit être exempte d'impuretés afin d'optimiser le contact avec le grenat MO. Pour la même raison, la surface des CC doit être bien plane : le CC peut donc être collé à la laque argent sur le porte échantillon.

Par ailleurs, il s'avère que les CC sont très sensibles à la découpe, qui peut être indispensable pour des raisons d'encombrement et de place disponible sur le porte échantillon : même en prenant de grandes précautions de découpage, l'image MO d'un bord coupé à la pince et très différent des bords "naturels" de l'échantillon, alors que les images optiques ou celles réalisées au MEB ne montrent pas de modification profonde. L'image 4.28 réalisée sur un CC élaboré par IBAD illustre bien ce phénomène.

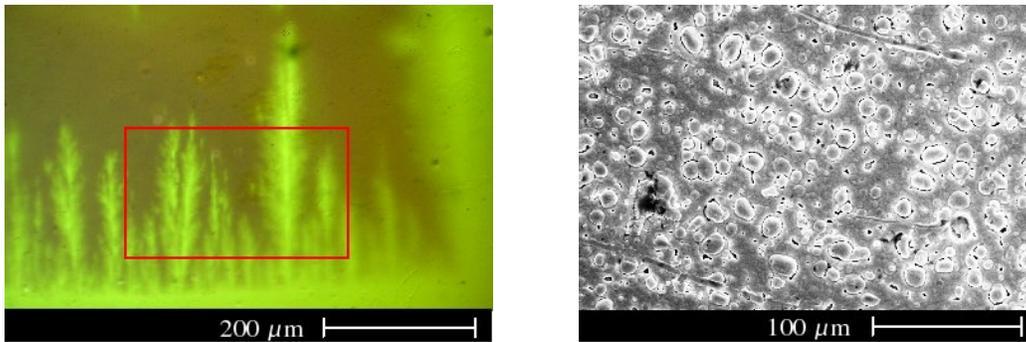


FIG. 4.28: **à gauche** : image MO réalisée en Zero Field Cooled, 55mT à 15K, d'un CC. Le bord droit est un bord "naturel", tandis que le bord inférieur est découpé à la pince coupante. Des dendrites apparaissent perpendiculairement à la direction de découpe. **A droite** : image MEB centrée sur le rectangle rouge de l'image de gauche.

En conséquence, nous avons restreint les coupures longitudinales des CC étudiés, et les images MO sont réalisées loin (plus de 2mm) de ces coupures non "naturelles". Un procédé de gravure par photolithographie a également été utilisé pour préparer certains échantillons. Ce procédé a l'avantage de ne pas induire de contrainte mécanique et de ne

pas détériorer le CC. Il est principalement utilisé pour les études MO en transport des couches minces et des CC et est détaillé dans le chapitre 5.

4.2.3.2 Le piégeage et la granularité dans les Coated Conductors

L'étude du comportement sous champ des CC est un moyen direct pour évaluer la valeur locale de J_c . Les défauts locaux qui peuvent être à l'origine de fortes différences de potentiel en transport apparaissent de façon nette [62]. La structure granulaire des CC modifie de manière significative la répartition du flux magnétique par rapport à des échantillons monocristallins, notamment les couches minces [63], [64], [65]. La figure 4.29 donne une comparaison du comportement sous champ d'un CC élaboré par ISD et d'une couche mince d'YBCO monocristalline. Les deux échantillons ont une même largeur de $500\ \mu\text{m}$. Le CC est un DyBCO, et possède les caractéristiques indiquées sur la figure 4.27. La couche mince est réalisée sur saphir, avec une épaisseur d'YBCO de 500nm , et un shunt en or d'épaisseur 100nm . Le graphique de droite donne le profil de champ du CC, avec le profil théorique attendu pour une couche mince [66], [67].

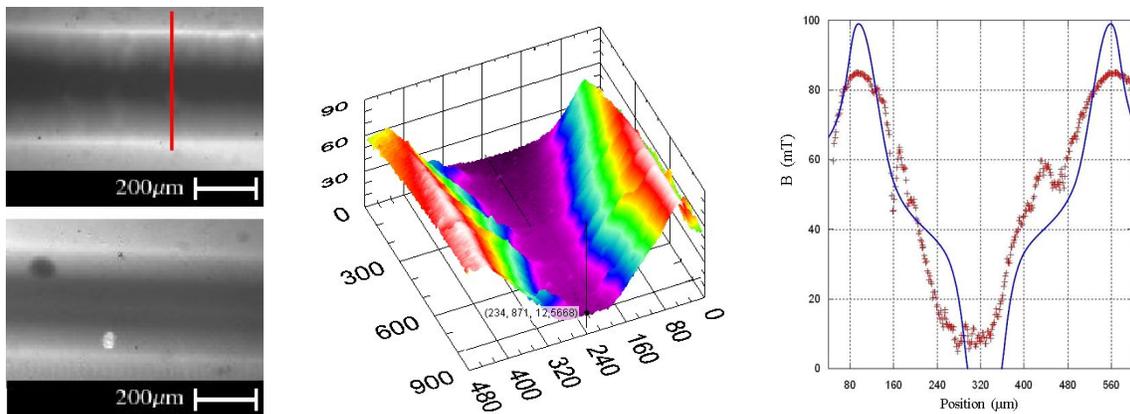


FIG. 4.29: **à gauche** : images MO réalisée en Zero Field Cooled, 55mT à 20K , d'un CC (en haut), et d'une couche mince YBCO (en bas). Les caractéristiques du CC sont celles de la figure 4.27, la couche mince possède une largeur de $500\ \mu\text{m}$, et une épaisseur de 500nm d'YBCO. **Au milieu** : carte de champ MO, mêmes conditions, en fausses couleurs du CC : des irrégularités dans la pénétration du champs sont visibles. **A droite** : comparaison entre le profil de champ expérimental du CC, réalisé selon la droite rouge indiquée sur l'image MO, et le résultat attendu pour une couche mince YBCO de même épaisseur.

Il apparaît sur la carte de champ en fausses couleurs que la pénétration du champ est

granulaire pour le CC, alors qu'elle est relativement régulière pour la couche mince étudiée ici. La répartition granulaire du flux magnétique se retrouve par ailleurs sur de nombreux types d'échantillons [62], mais il peut prendre des formes très variées. Par exemple entre deux séries d'échantillons successives, nous avons constaté de très fortes modifications de la répartition du flux magnétique. Cette répartition est relativement régulière pour la seconde, suite à d'importants progrès. La figure 4.30 montre une image MO de ces deux séries de CC YBCO élaborées par ISD chez **Theva**®.

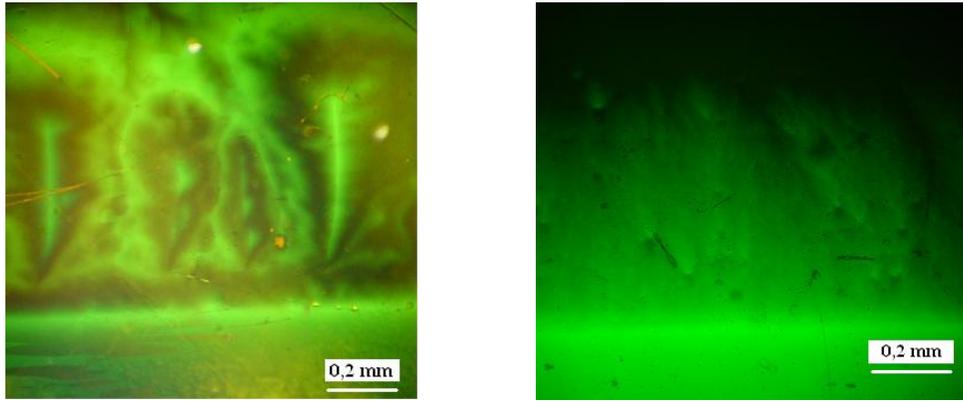


FIG. 4.30: **à gauche** : image MO réalisée en Zero Field Cooled, 55mT à 20K, d'un CC de la première série : la pénétration du flux est très irrégulière **A droite** : image MO (mêmes conditions) d'un échantillon de la seconde série.

Ces observations sont à corréliser avec les mesures de J_c en transport, ainsi qu'avec les observations MEB. En effet, les paramètres de recuit ont été optimisés entre ces deux séries, et la taille des grains a évolué. Le tableau 4.4 donne les valeurs des densités de courant critiques mesurées sur les échantillons observés ci-dessus, et la taille moyenne des grains YBCO est déterminée par observation au MEB (figure 4.31).

	Échantillon de la série N°1	Échantillon de la série N°2
J_c à 77K	1,25 MA/cm ²	2,2 MA/cm ²
Diamètre moyen des grains	300 nm	1,0 μm

TAB. 4.4: densités de courant critique à 77K et diamètre moyen des grains pour les deux séries de CC imagés en MO sur la figure 4.30.

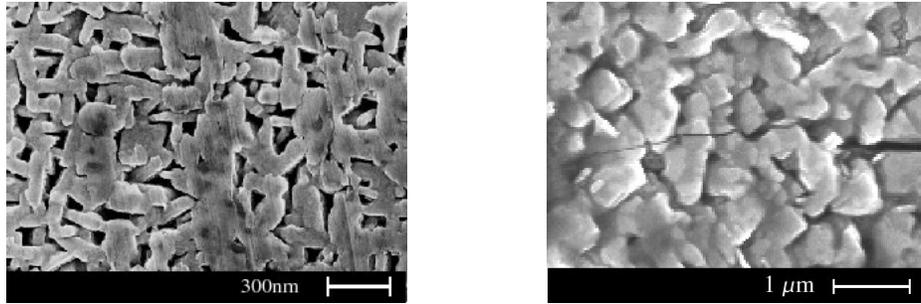


FIG. 4.31: **à gauche** : image MEB d'un échantillon de la série N°1 La taille moyenne des grains est de 350nm. **A droite** : image MEB d'un échantillon de la série N°2. Taille moyenne des grains : 1,05 μm .

4.2.3.3 Défauts liés à la couche de MgO

L'explication de cette différence de comportement entre les deux séries est probablement liée à la modification du procédé de dépôt de MgO. Le procédé ISD utilisé pour la réalisation de ces CC favorise la croissance de la première couche de MgO selon une inclinaison de 30° par rapport à la normale au substrat. Or des figures de pôle réalisées ont révélé que cette croissance ne se fait pas que dans une direction : la tache à 32° possède une largeur intrinsèque à mi-hauteur de 15° selon φ pour la première série d'échantillons, contre 10° pour la seconde (figure 4.32). Ceci pourrait expliquer la pénétration inhomogène constatée sur l'image 4.30 pour l'échantillon de la première série. L'amélioration du procédé semble avoir diminué le nombre de grains parasites de MgO pour la série N°2.

Ces défauts de croissance de la couche de MgO peuvent induire des germes parasites dans la couche d'YBCO. Ces germes sont désorientés par rapport au reste de la couche, ce qui peut induire localement une modification de la densité de courant critique [18], [35]. C'est ce que semblent indiquer les images MO ainsi que les cartes de champ réalisées en flux piégé (Zero Field Cooled) à 10K de l'image 4.33. Sur l'image MO, on distingue des petits défauts, (de l'ordre de 50 à 80 μm), qui se traduisent par des zones à faible J_c .

Le caractère polycristallin des CC est à l'origine du caractère granulaire de la pénétration du champ magnétique. Pour augmenter la densité de courant critique inter-grains, $J_{c_{inter}}$, il est impératif de diminuer la désorientation entre grains.

Ces échantillons CC YBCO présentent d'autres types de défauts liés à la couche MgO : les images de la figure 4.34 montrent qu'il existe des failles longitudinales bien marquées.

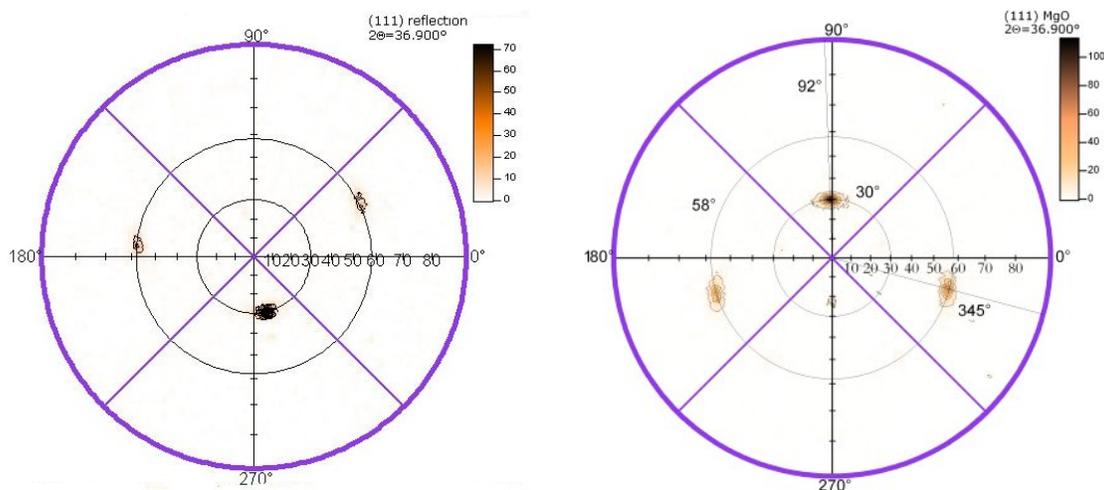


FIG. 4.32: **à gauche** : figure de pôles réalisée selon la direction (111) pour un échantillon de la série N°1. La tache à 30° est celle de MgO. On note la présence de deux autres familles de grains, orientées à 58° qui sont dues à la couche d'YBCO **A droite** : figure de pôles réalisée selon la même direction pour un échantillon de la série N°2. La largeur à mi-hauteur de la tache à 30° est moindre.

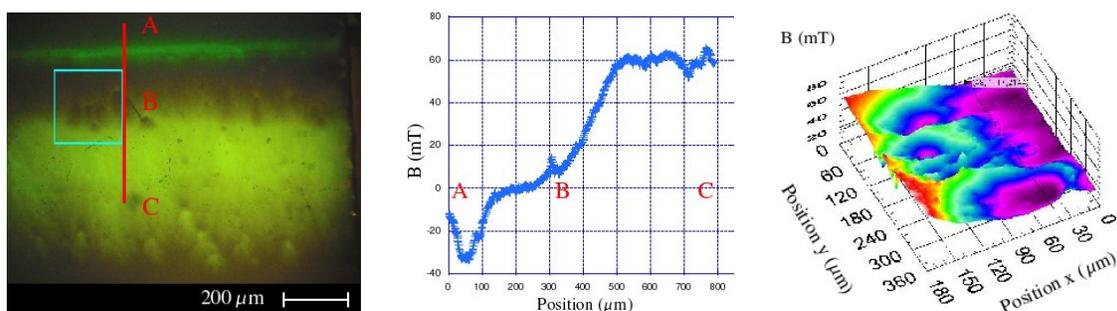


FIG. 4.33: **à gauche** : image MO à 15K, en Zero Field Cooled, flux piégé après application d'un champ de 55mT. Des irrégularités apparaissent, qui peuvent traduire la présence de germes parasites. **Au milieu** : coupe selon la droite ABC de la première image : en A, le champ magnétique est opposé à celui appliqué. En B, on distingue une zone à fort J_c (pic), suivi d'un creux dans la courbe $B = f(\text{position})$. **A droite** : zoom sur la zone délimitée par un carré bleu sur l'image MO : une granularité mésoscopique (50 à 100 μm) apparaît de manière nette.

Ces failles indiquent un début de délamination de la couche de MgO. Cette délamination prend une forme en étoile, qui provient de l'arrachage de macro-grains de MgO. Ces défauts ont pour origine les fractures entre les lignes de grains MgO, comme indiqué sur le zoom de la figure 4.34.

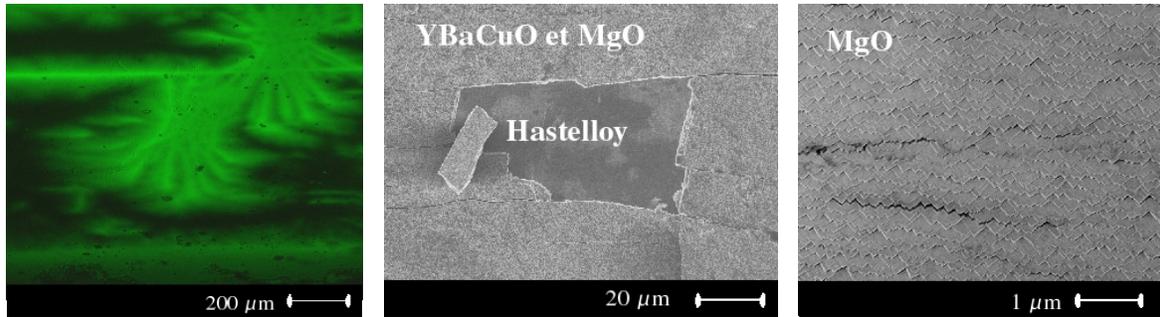


FIG. 4.34: **à gauche** : image MO à 15K, Zero Field Cooled, 55mT, d'un échantillon CC YBCO gravé (largeur 1mm). Une faille longitudinale, ainsi que deux défauts en forme d'étoile sont visibles. **Au milieu** : image MEB du coeur d'une des étoiles : les fractures parallèles des différentes lignes de MgO sont à l'origine de l'arrachage de la couche de MgO : l'hastelloy se retrouve à nu. **A droite** : zoom sur les lignes de fracture du MgO, à l'origine de la faille longitudinale observée en MO.

Ces défauts doivent impérativement être évités pour les applications industrielles. L'imagerie MO est utilisée pour les révéler, et choisir les zones exemptes de défauts pour les tests en transport ou sous contrainte, réalisés par A. Antonevici.

4.2.3.4 Variation de J_c en fonction de la longueur des CC

L'imagerie MO utilisé comme sonde locale sur des CC DyBCO élaborés chez Theva[©] nous a permis d'observer des inhomogénéités de la pénétration du champ magnétique. Ces CC possèdent un substrat et une couche tampon identiques aux CC YBCO. Pour ces CC, la profondeur de pénétration du champ magnétique varie selon la grande dimension du CC. Sur l'image 4.35, cette profondeur de pénétration varie de manière significative entre les deux coupes réalisées. Ceci se traduit par des pentes différentes de la courbe $B = f(x)$, impliquant des variations de la densité de courant critique.

Ces images illustrent la variation de la longueur de pénétration du champ magnétique, et donc de J_c , en fonction de la grande dimension des CC. Pour cette raison, il est difficile d'obtenir de grandes dimensions de CC possédant une bonne J_c , car les zones de faible J_c vont limiter le courant admissible. Le tableau 4.5 montre la variation de I_c en fonction de la longueur des échantillons CC DyBCO.

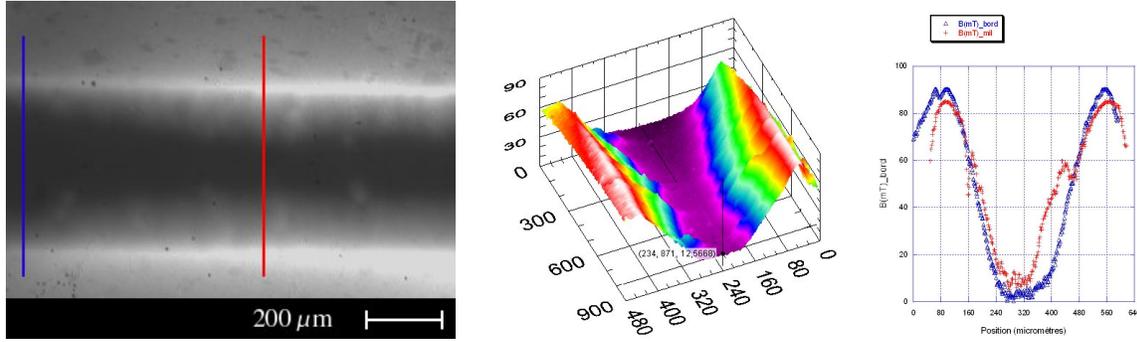


FIG. 4.35: **à gauche** : image MO à 15K, Zero Field Cooled, 55mT, d'un échantillon CC DyBCO gravé (largeur 500 μm , épaisseur de la couche DyBCO : 600nm). La longueur de pénétration est plus faible sur la partie gauche de l'échantillon **Au milieu** : carte en fausses couleur correspondante. **A droite** : coupe correspondant au lignes bleue et rouge de l'image MO : des défauts sont visibles sur la courbe rouge, la pente et donc la densité de courant critique sont plus forts sur la courbe bleue.

Longueur(m)	$\overline{I_c}(A)$	$I_{max}(A)$	$I_{min}(A)$
1	455	486	227
5	337	370	240
10	332	381	200
40	158	371	0

TAB. 4.5: courant critique moyen, maximal et minimal pour des échantillons DyBCO (600nm) de longueurs différentes. Ils sont élaborés sur hastelloy C276 par ISD. Source : **Theva**®.

4.2.3.5 Caractérisations MO de CC élaborés par un procédé autre que l'ISD

L'image 4.29 montre les différences de comportement sous champ entre les CC élaborés par ISD et les couches minces, et notamment le caractère granuleux, qui n'apparaît pas dans les couches minces. L'image 4.28 montre un CC élaboré par IBAD par A.I. Usoskin et al. : on s'aperçoit que la pénétration du champ est régulière, et suit approximativement le modèle de Bean le long du bord "naturel". Ceci indique que la granularité de cet échantillon est faible, tout comme celle de la série N°2 de Theva®.

Nous avons également pu imager deux autres types d'échantillons, élaborés par L. Vergnières et S. Donnet au LMGP [68] [69]. Il s'agit de CC élaborés respectivement par spray-pyrolise et de couches LAO, sur substrat métallique. La figure 4.36 montre les différences de comportement sous champ magnétique, observées en MO.

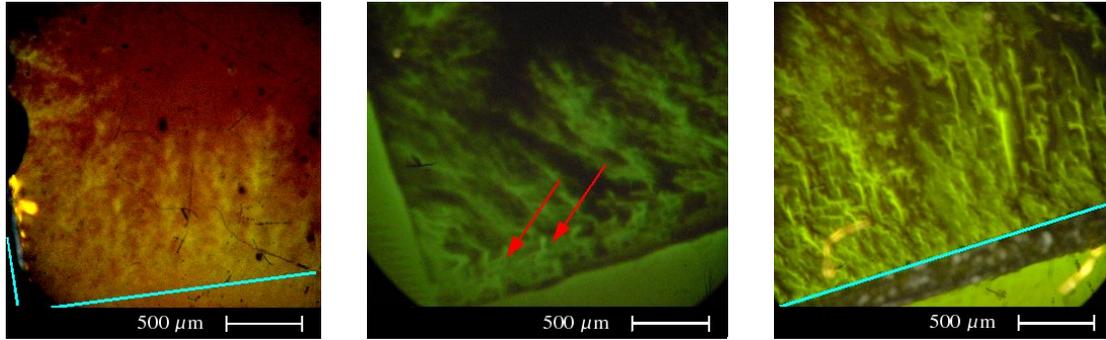


FIG. 4.36: **à gauche** : image MO à 15K, Zero Field Cooled, 55mT, d'un échantillon CC YBCO (1mm) élaboré par spray pyrolyse par L. Vergnières. Les bords de l'échantillon sont indiqués par les lignes bleues. **Au milieu** : images MO (mêmes conditions) d'un échantillon LAO de S. Donnet (épaisseur YBCO : 500nm, Couche argent : 200nm) Une pénétration à 90° et parallèle au bord (i.e. selon les axes **a** et **b**) semble se produire (flèches rouges). **A droite** : image MO (mêmes conditions, 25K) de l'échantillon LAO après attaque de la couche argent. L'attaque étant inadaptée au matériau, nous avons révélé des joints de grains, et la pénétration selon les axes **a** et **b** est davantage visible.

L'échantillon élaboré par spray pyrolyse présente une pénétration du flux magnétique relativement inhomogène et granulaire. De plus, il possède une faible densité de courant critique ($5 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ à 77K). La voie de la spray pyrolyse reste cependant prometteuse car les images MO semblent indiquer une pénétration plus régulière que celle constatée pour la première série de CC ISD présentée plus haut. De plus l'épaisseur d'YBCO est plus importante (de l'ordre du micromètre) que dans le cas du procédé ISD, ce qui permet d'être un peu moins sensible à une mauvaise orientation inter-grains.

L'échantillon LAO présente une pénétration du champ sous forme de dendrites. Sa densité de courant critique à 77K est de $1,2 \text{ MA/cm}^2$. La pénétration du flux entre les grains, selon les axes **a** et **b** est visible sur l'image 4.36. On peut constater que le flux magnétique semble suivre davantage ces axes **a** et **b** après attaque chimique du shunt en argent.

4.2.4 Bilan : apport de l'imagerie MO pour l'étude des Coated Conductors

L'imagerie MO a été utilisée pour la caractérisation de CC. La forte dégradation des CC après découpe à la scie à fil a été mise en évidence, et nous a conduit à favoriser le procédé de gravure pour l'obtention d'échantillons de faibles dimensions

Les images MO ont également été utilisées comme sonde de la qualité des CC : nous avons observé une pénétration granulaire du champ magnétique. Cette pénétration varie fortement selon la grande dimension des CC, ce qui est cohérent avec les courbes de courant critique en fonction de la longueur fournies par Theva[©].

Les images MO ont montré l'existence de défauts de la couche MgO (les "étoiles" précédemment évoquées). Ces défauts sont fortement indésirables pour les mesures de J_c sous traction réalisées par A. Antonevici. Les CC sont donc préalablement passés en MO, afin de choisir une zone dépourvue de défaut. Il est à noter que seule l'imagerie MO permet de voir ces zones faibles sans destruction de l'échantillon.

Conclusion du chapitre 4

L'imagerie MO a été utilisée pour l'étude de l'optimisation du procédé d'élaboration des massifs YBCO. Nous avons pu observer une amélioration de l'homogénéité du dopage en oxygène grâce à la présence du réseau de trous. La réduction de la porosité lors de l'étape de texturation permet une pénétration plus régulière du flux magnétique, et donc une densité de courant critique uniforme. Ceci a pu être mis en évidence par des mesures MO en Zero Field Cooled et sous champ magnétique. Le traitement thermique d'oxygénation est un point clef de l'élaboration des massifs car il détermine les propriétés supraconductrices du matériau. Les images MO ont révélé la nécessité d'une adaptation du taux d'oxygène avec la température lors des phases de montée.

Les Coated Conductors, essentiellement ceux produit par Theva[©] et élaborés par voie ISD, ont été imagés en MO. Nous avons observé pour la première fois la délamination de la couche de MgO, qui se traduit par l'apparition de fissures en forme d'étoiles. L'aspect granulaire de la pénétration du flux magnétique dans les CC a été mis en évidence grâce à l'imagerie MO : nous pouvons ainsi estimer la qualité du supraconducteur selon la grande dimension des CC, et corrélérer les images avec les données de courant critique en fonction de la longueur fournies par le fabricant. Enfin la granularité varie de façon significative selon les échantillons. Elle semble être corrélée à une variation de la taille des grains d'YBCO et à une amélioration de la texture de la couche de MgO.

Bibliographie

- [1] X. Chaud S. Meslin J. Noudem C. Harnois L. Porcar D. Chateigner and R. Tournier. Isothermal growth of large YBaCuO single domains through an artificial array of holes. *J. of Crist. Growth*, 275 :855–860, 2005.
- [2] H. Zhang and H. Sato. Universal relationship between T_c and the hole content in p-type cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett*, 70(11) :1697–1699, 1993.
- [3] J.E. Greedan A.H. O'Reilly and C.V. Stager. Oxygen ordering in the crystal structure of the 93-K superconductor YBa₂Cu₃O₇ using powder neutron diffraction a 298K and 79.5K. *Phys. Rev. B*, 35(16) :8770–8773, 1987.
- [4] T. Aselage and K. Keefer. *J. Of Mater. Res.*, 3(5) :1279, 1988.
- [5] F. Sandiumenge B. Martinez and X. Obradors. Tailoring of microstructure and critical currents in directionally solidified YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Sup. Sc. and Technol.*, 10(7A) :93–119, 1997.
- [6] T.R. Dinger T.K. Worthington W.J. Gallagher and R.L. Sandstrom. Direct observation of electronic anisotropy in single-crystal Y1Ba2Cu3O7-x. *Phys. Rev. Lett.*, 58(25) :2687–2690, 1987.
- [7] V. Selvamanickam and K. Salama. Anisotropy and intergrain current density in oriented grained bulk YBa₂Cu₃O_x superconductor. *Appl. Phys. Lett.*, 57(15) :1575–1577, 1990.
- [8] R. Tournier E. Beaugnon O. Belmont X. Chaud D. Bourgault D. Isfort L. Porcar and P. Tixador. Processing of large YBa₂Cu₃O_{7-x} single domains for current-limiting applications. *Sup. Sc. and Technol.*, 13(6) :886–895, 2000.
- [9] Chan-Joong Kim and Gye-Won Hong. Defect formation, distribution and size reduction of Y₂BaCuO₅ in melt-processed ybco superconductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 12(3) :27–41, 1999.
- [10] P. Diko V.R. Todt D.J. Miller and K.C. Goretta. Subgrain formation, 211 particle segregation and high-angle 90 deg boundaries in melt-grown YBaCuO. *Physica C*, 278(1) :192–200, 1997.
- [11] M.P. Delamare H. Walter B. Bringmann A. Leenders and H.C. Freyhardt. Macro-segregation of Y₂BaCuO₅ particles in top-seeded melt textured monoliths. *Physica C*, 323(3) :107–114, 1999.
- [12] D.R. Uhlmann B. Chalmers and K.A. Jackson. *J. Appl. Phys.*, 35 :2986, 1964.
- [13] C.J. Kim K.B. Kim G.W. Hong and H.Y. Lee. Non uniform distribution of second phase particles in melt-textured Y-Ba-Cu-O oxide with metal oxide (CeO₂, SnO₂, and ZrO₂) addition. *J. Mater. Res.*, 10(7) :1605–1610, 1995.
- [14] P. Diko. Growth-related microstructure of melt-grown REBa₂Cu₃O_y bulk superconductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 13(8) :1202–1213, 2000.
- [15] P. Diko. Cracking in melt-processed RE-Ba-Cu-O superconductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 11(1) :68–72, 1998.

- [16] F. Yu K.W. White and R. Meng. Mechanical characterization of top-seeded melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ single crystal. *Physica C*, 276(3) :295–308, 1996.
- [17] Th. Schuster M.R. Koblishka H. Kuhn M. Glucker B. Ludescher and H. Kronmüller. Flux penetration of melt-processed $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: Direct observation of anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 74(5) :3307–3311, 1993.
- [18] D. Dimos P. Chaudhari J. Mannhart and F. K. LeGoues. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bicrystals. *Phys. Rev. Lett.*, 61 :219–222, 1988.
- [19] Y. Nakamura A. Endo and Y. Shiohara. The relation between the undercooling and the growth rate of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ superconductive oxide. *J. Mater. Res.*, 11(5) :1094–1100, 1996.
- [20] H. Hilgenkamp J. Mannhart and B. Mayer. Implications of $d_{x^2-y^2}$ symmetry and faceting for the transport properties of grain boundaries in high-*tc* superconductors. *Phys. Rev. B*, 53(21) :14586–14593, 1996.
- [21] L.S. Uspenskaya V.K. Vlasko-Vlasov V.I. Nikitenko and T.H. Johansen. Magneto-optical studies of magnetization of melt-processed $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, 56(18) :11979–11988, 1997.
- [22] D. Isfort. *Croissance de grands monodomaines d'YBa₂Cu₃O_x et limitation du courant*. PhD thesis, UJF, 2002.
- [23] E.D. Specht C.J. Sparks A.G. Dhery J. Brynstad O.B. Cavin and D.M. Kroeger. Effect of oxygen pressure on the orthorhombic-tetragonal transition in the high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_x$. *Phys. Rev. B*, pages 7426–7434, 1988.
- [24] W. Assmus and W. Schmidbauer. Crystal growth of htsc materials. *Sup. Sc. and Technol.*, 6(8) :555–566, 1993.
- [25] X. Chaud S. Meslin J. Noudem C. Harnois L. Porcar D. Chateigner and R. Tournier. Isothermal growth of large $YBaCuO$ single domains through an artificial array of holes. *J. of Crys. Growth*, 27 :855–860, 2005.
- [26] R. Warthmann J. Albrecht H. Kronmüller and Ch. Jooss. Spectral distribution of activation energies in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B*, 62(22) :15226–15229, 2000.
- [27] Y.B. Kim C.F. Hempstead and A.R. Strnad. Critical persistent currents in hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 9 :306–309, 1962.
- [28] L.A. Dorosinski M.V. Indenbom V.I. Nikitenko Yu.A. Ossip'yan A.A. Polyanski and V.K. Vlasko-Vlasov. Studies of htsc crystal magnetization features using indicator magneto-optic films with in-plane anisotropy. *Physica C*, 203 :149–156, 1992.
- [29] A.A. Polyanski V.K. Vlasko-Vlasov M.V. Indenbom and V.I. Nikitenko. *Sov. Tech. Phys. Lett.*, 15 :872, 1989.
- [30] B. Martinez V. Gomis S. Pinol I. Catalan J. Fontcuberta and X. Obradors. Field induced decoupling of superconducting bands in oxygen deficient melt-textured $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *Appl. Phys. Lett.*, 63(22) :3081–3083, 1993.

- [31] R.J. Cava A.W. Hewat E.A. Hewat B. Batlogg M. Marezio K.M. Rabe J.J. Krajewski W.F. Peck Jr. and L.W. Rupp Jr. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *Physica C*, 165 :419–433, 1990.
- [32] M. Klaser J. Kaiser F. Stock G. Muller-Vogt and A. Erb. Comparative study of oxygen diffusion in rare earth $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ single crystals (RE=Y, Er, Dy) with different impurity levels. *Physica C*, 306(3-4) :188–198, 1998.
- [33] J. Albrecht C. Jooss R. Warthmann A. Forkl and H. Kronmuller. Observation of microscopic currents in superconducting ceramics. *Phys. Rev. B.*, 57(17) :10332–10335, 1998.
- [34] A. Schmehl B. Goetz R.R. Schulz C.W. Schneider H. Bielefeldt H. Hilgenkamp and J. Mannhart. Doping-induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$. *Europhys. Lett*, 47(1) :110–115, 1999.
- [35] J. Mannhart H. Bielefeldt B. Goetz H. Hilgenkamp A. Schmehl C.W. Schneider and R.R. Schulz. Grain boundaries in high-Tc superconductors : insights and improvements. *Phil. Mag B*, 80(5) :827–834, 2000.
- [36] J. Mannhart and H. Hilgenkamp. Wavefunction symmetry and its influence on superconducting devices. *Sup. Sc. and Technol.*, 10(12) :880–883, 1997.
- [37] A. Gurevich and E.A. Pashitskii. Current transport through low-angle grain boundaries in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 57(21) :13878–13893, 1998.
- [38] G. Hammerl A. Schmehl R.R. Schulz B. Goetz H. Bielefeldt C.W. Schneider H. Hilgenkamp and J. Mannhart. Enhanced supercurrent density in polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ at 77 K from calcium doping of grain boundaries. *Nature*, 407(6801) :162–164, 2000.
- [39] A. Berenov C. Farvacque X. Qi J.L. MacManus-Driscoll D. MacPhail and S. Foltyn. Ca doping of YBCO grain boundaries. *Physica C*, 372-376(2) :1059–1062, 2002.
- [40] J. Mannhart H. Bielefeldt B. Goetz H. Hilgenkamp A. Schmehl C.W. Schneider and R.R. Schulz. Doping induced enhancement of the critical currents of grain boundaries in high-Tc superconductors. *Physica C*, 341-348 :1393–1396, 2000.
- [41] A. Goyal D.P. Norton J.D. Budai M. Paranthaman E.D. Specht D.M. Kroeger D.K. Christen Q. He B. Saffian F.A. List D.F. Lee P.M. Martin C.E. Klabunde E. Hartfield and V.K. Sikka. High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals. *Appl. Phys. Lett.*, 69(12) :1795–1797, 1996.
- [42] S. Pinol J. Diaz M. Segarran and F. Espiell. Preparation of biaxially cube textured cu substrate tapes for HT coated conductor applications. *Sup. Sc. and Technol.*, 14(1) :11–15, 2001.
- [43] M. Yamazaki T.D. Thanh H. Kubota Y. Kubo H. Yoshino and H. Nagamura. Continuous preparation of superconducting YBCO tape on ag tape. *Adv. in Sup.*, 11(2) :789–792, 1999.
- [44] J. Knauf R. Semerad W. Prusseit B. DeBoer and J. Eickemeyer. Ybco deposition on metal tape substrates. *presented at ASC 2000, Virginia Beach*, 2000.

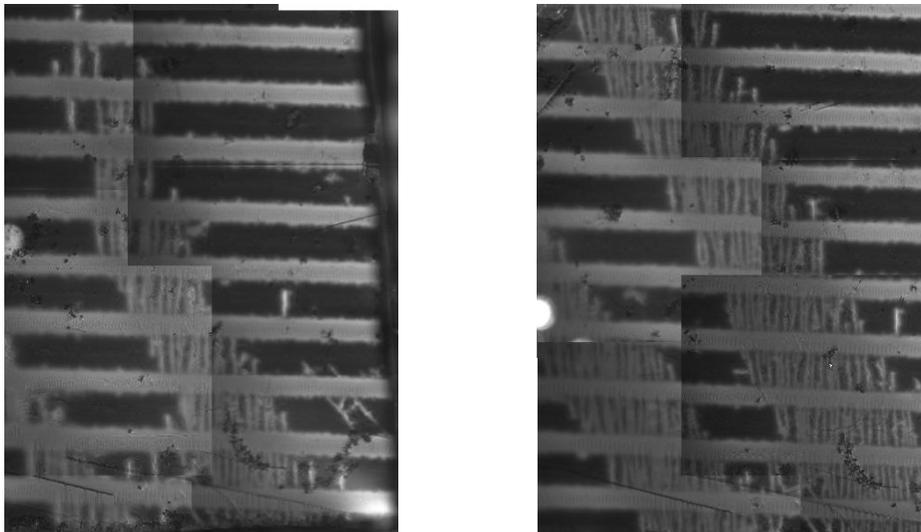
- [45] J.E. Mathis A. Goyal D.F. Lee F.A. List M. Paranthaman and D.K. Christen. Biaxially textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ conductors on rolling assisted biaxially textured substrates with critical current densities of 2-3 mA/cm². *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(11B) :1379–1382, 1998.
- [46] T. Kumagai W. Kondo H. Yokota H. Minamiue and S. Mizuta. Preparation of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ films by the dipping-pyrolysis process using metal acetylacetonates. *Chem. Lett.*, 3 :551–552, 1988.
- [47] K. Yamagiwa and I. Hirabayashi. Structural and superconducting properties of biaxially aligned Y123 films prepared by chemical solution deposition. *Physica C*, 304(1-2), 1998.
- [48] M. Jergel. Synthesis of high-T_c superconducting films by deposition from an aerosol. *Sup. Sc. and Technol.*, 8(2) :67–78, 1995.
- [49] Y. Xu A. Goyal N.A. Rutter D. Shi M. Paranthaman S. Sathyamurthy P.M. Martin and D.M. Kroeger. Fabrication of high-critical current density $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ films using a fluorine-free sol gel approach. *J. Mater. Res.*, 18(3) :667–681, 2003.
- [50] S. Beauquis C. Jimenez and F. weiss. *Coated Conductors and HTS materials by chemical deposition processes*. Springer, 2005.
- [51] I.H. Mutlu E. Celik M.K. Ramazanoglu Y. Akin and Y.S. Hascicek. Non-vacuum films on buffer layered ni tapes : processing, growth and properties. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 10(1) :1154–1157, 2000.
- [52] W. Prusseit G. Sigl R. Nemetschek C. Hoffmann J. Handke A. Lumkemann and H. Kinder. Commercial coated conductor fabrication based on inclined substrate deposition. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15(2) :2608–2610, 2005.
- [53] Y. Lijima and K. Matsumoto. High-temperature-superconductor coated conductor : technical progress in Japan. *Sup. Sc. and Technol.*, 13 :68–81, 2000.
- [54] H. Jarzina S. Sievers Ch. Jooss H. C. Freyhardt P. Lobinger H. W. Roesky. Epitaxial MOD-YSZ buffer layers on IBAD-YSZ substrates. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(3) :260–263, 2005.
- [55] M. Fukutomi S. Aoki K. Komori R. Chatterjee and H. Maeda. Laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering. *Physica C*, 219(3-4) :186–292, 1994.
- [56] R.P. Reade P. Berdahl and R.E. Russo. Ion-beam nanotexturing of buffer layers for near-single-crystal thin-film deposition : application to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ superconducting films. *Appl. Phys. Lett.*, 80(8) :1352–1354, 2002.
- [57] K. Hasegawa N. Yoshida K. Fujino H. Mukai K. Hayashi K. Sato S. Honjo Y. Sato T. Ohkuma H. Ishii Y. Iwata and T. Hara. In-plane aligned YBCO thin film tape fabricated by pulsed laser deposition. *Adv. in Sup.*, 1997.
- [58] W. Prusseit C. Hoffmann R. Nemetschek G. Sigl J. Handke A. Lumkemann and H. Kinder. Reel to reel coated conductor fabrication by evaporation. *Presented at MT-19*, Genoa, Italy, 2005.
- [59] W. Prusseit R. Nemetschek C. Hoffmann G. Sigl A. Lumkemann and H. Kinder. ISD process development for coated conductors. *Physica C*, 426-431(2) :866–871, 2005.

- [60] K. Kakimoto Y. Iijima and T. Saitoh. Fabrication of long-Y123 coated conductors by combination of IBAD and PLD. *Physica C*, 392-396(2) :783–789, 2003.
- [61] M. Bauer R. Semerad and H. Kinder. YBCO films on metal substrates with biaxially aligned MgO buffer layers. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 9(2), 1999.
- [62] D.M. Feldmann. *Current flow in YBCO Deformation Textured Coated Conductors*. PhD thesis, University of Wisconsin-Madison, 2001.
- [63] D. Abraimov D.M. Feldmann A.A. Polyanskii A. Gurevich G. Daniels D.C. Larba-lestier A.P. Zhuravel and A.V. Ustinov. Scanning laser imaging of dissipation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ -coated conductors. *Appl. Phys. Lett.*, 85(13) :2568–2570, 2004.
- [64] D.C. van der Laan M. Dhalle H.J.N. van Eck A. Metz B. ten Haken H.H.J. ten Kate L.M. Naveira M.W. Davidson and J. Schwartz. Two- and three-dimensional connectivity and current distribution in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -coated conductors. *Appl. Phys. Lett.*, 86(3) :32512, 2005.
- [65] D.C. van der Laan M. Dhalle L.M. Naveira H.J.N. van Eck A. Metz J. Schwartz M.W. Davidson B. ten Haken and H.H.J. ten Kate. Direct experimental analysis of the relation between the grain structure and the distribution of critical current density in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ coated conductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(3) :299–306, 2005.
- [66] E. Zeldov J.R. Clem M. McElfresh and M. Darwin. Magnetization and transport currents in thin superconducting films. *Phys. Rev. B*, 49(14) :9802, 1994.
- [67] C. Jooss A. Forkl R. Warthmann H.U. Habermeier B. Leibold and H. Kronmuller. Thickness and roughness dependence of magnetic flux penetration and critical current densities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_d$ thin films. *Physica C*, 266 :235–252, 1996.
- [68] L. Vergnières. *Synthèse de films supraconducteurs par pyrolyse d'aérosols de nitrates : dépôt d'YBaCuO sur monocristaux et rubans métalliques*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2005.
- [69] S. Donnet. *Obtention de supraconducteurs texturés sur des substrats flexibles par MOCVD : optimisation de l'architecture du conducteur pour de grandes longueur*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2004.

Chapitre 5

Transport de courant dans les
couches minces et Coated

Conductors sous contrainte en
imagerie MO



Images MO d'un Coated Conducteur (45K, Zero Field Cooled, 30mT) sous contrainte.

Sommaire

5.1 Couches minces YBCO en champ propre	158
5.1.1 Le transport de courant en imagerie MO	158
5.1.2 Études MO en champ propre : corrélation avec les courbes in- tensité/potentiel	161
5.1.3 Bilan : l'imagerie MO pour les couches minces en transport . .	168
5.2 Imagerie MO de Coated Conductors sous contrainte axiale .	170
5.2.1 Les propriétés mécaniques du substrat : la présence des bandes de Lüders	170
5.2.2 Comportement sous contrainte des coated conductors	174
5.2.3 Images MO in situ de CC sous contrainte	178
5.2.4 Bilan : les CC sous contrainte	183

Introduction

Ce chapitre a pour objet l'étude en transport et/ou sous contrainte de matériaux supraconducteurs YBCO. Les amenées de courant ainsi que le dispositif de traction intégrés au cryostat sont les deux principales originalités de notre dispositif car ils permettent les études in situ. Ceci nous permet d'avoir l'image MO instantanée d'un échantillon pour un courant et/ou une contrainte établie.

Les couches minces d'YBCO déposées sur saphir sont étudiées en champ propre dans une première partie. Le résultat des investigations MO est comparé avec un modèle théorique décrivant la pénétration du champ propre dans l'échantillon, afin de valider notre procédé d'obtention de cartes de champ. L'influence des défauts sur les distributions de courant est ensuite étudiée. La pénétration locale du champ propre est corrélée à la mesure du courant critique au niveau de ces défauts.

Dans une seconde partie, l'effet d'une contrainte axiale sur des matériaux Coated Conductors (CC) élaborés par ISD est traité. L'imagerie MO permet ici un suivi en temps réel de l'apparition des failles de relâchement de la contrainte, avec mesure en parallèle de la résistivité en transport. L'effet de l'apparition des fractures sur le chemin de percolation du courant est ensuite discuté, ainsi que la dynamique d'apparition des failles

5.1 Couches minces YBCO en champ propre

5.1.1 Le transport de courant en imagerie MO

Les couches minces sont utilisées ici en transport de courant car ce sont des échantillons de référence : celles que nous utilisons sont produites par Theva[©]. Ces couches sont déposées sur un substrat de saphir ($500\mu\text{m}$). Elles sont très homogènes ($J_c = 3,3\text{MA}/\text{cm}^2 \pm 3\%$ à 77K), et recouvertes d'un shunt en or ou en argent de quelques centaines de nanomètres. Il existe de plus de nombreux modèles décrivant le comportement en champ propre des couches minces [1], [2], [3], [4], [5]. Nous avons utilisé ces modèles dans le but de vérifier la concordance entre nos mesures et les prédictions théoriques données par le modèle de Zeldov et al. [6].

5.1.1.1 Préparation des échantillons

Afin d'augmenter la valeur du champ propre, il est nécessaire de diminuer la section supraconductrice : comme le stipule la loi d'Ampère, la valeur du champ magnétique créé par un courant est inversement proportionnelle au périmètre du conducteur. Les couches minces doivent donc être préalablement gravées : le pont ne doit pas être trop large (au maximum 500 microns) pour que le champ propre soit de l'ordre de 10 à 20mT. Un masque de gravure adapté est donc réalisé pour chaque type d'échantillon souhaité. Ce masque est ensuite utilisé pour la gravure par photo-lithographie UV classique, qui se décompose en quatre étapes :

1. l'échantillon est tout d'abord recouvert par une résine photosensible à insoler. Il s'agit d'une résine positive (S1818), qui est étalée par spin-coating à 4000 tours/min pendant 30 secondes.
2. la couche de résine est ensuite recuite à 115°C pendant une minute.
3. la photo-lithographie est réalisée par insolation UV, en prenant bien soin de placer le masque face imprimée contre l'échantillon. Le temps d'insolation est de 40s pour un faisceau UV de $35\text{mJ}/\text{cm}^2$.
4. l'échantillon est ensuite placé dans un bain développeur de marque Microposit[©] pendant 30 à 60s : la zone cachée par le masque s'assombrit, tandis que le reste de

la surface rosit, signe de la destruction de la résine.

5. enfin les couches d'or et d'YBCO sont attaquées respectivement par des solutions diluées d'iodure de potassium et d'acide orthophosphorique. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau désionisée.

5.1.1.2 Observations MO et comparaison avec un modèle théorique

Les échantillons sont tout d'abord imagés une première fois à 15K sous 55mT, afin de s'assurer qu'aucun défaut (gravure, zone faible...) n'est présent sur la zone considérée. Ensuite la densité de courant critique est mesurée à l'intérieur du cryostat à l'aide d'un dispositif connexe autorisant des vitesses de rampe élevées, notre dispositif MO ne permettant pas encore les manipulations en temps réel. A 20K, on trouve $I_c = 39,5A$, ce qui correspond à $J_c = 13,2MA/cm^2$.

Les images sont ensuite réalisées en parallèle avec les rampes de courant, qui se font à des vitesses de l'ordre de 10A/s, en s'assurant de garder un courant de transport, I_T , inférieur à I_c . La figure 5.1 donne une image MO réalisée en transport, ainsi qu'un profil du champ propre qui rentre dans l'échantillon.

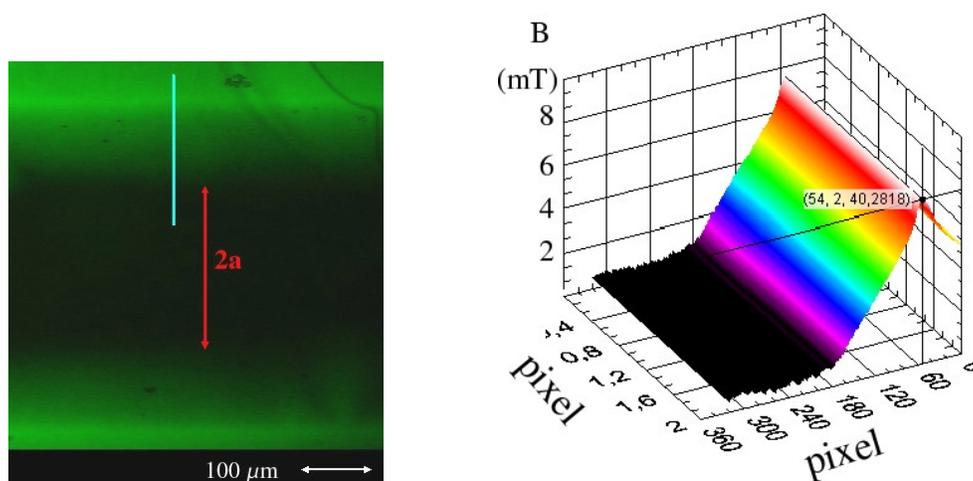


FIG. 5.1: **à gauche** : image MO (20K, Zero Field Cooled), pour un courant de transport de 27,5A. **à droite** : coupe de l'échantillon, réalisée selon la ligne bleue représentée sur l'image MO.

La largeur de la zone non pénétrée par le champ propre est évaluée expérimentalement à $2a_{exp} = 340\mu m$. Cette longueur de pénétration est par ailleurs calculable à l'aide du

modèle développé par Zeldov et al. [6]. Ce modèle donne une bonne estimation de la longueur de pénétration, tant que I_T est suffisamment faible devant I_c [2], [7]. En pratique, nous nous plaçons à $I_T/I_c \leq 0,7$, de manière à augmenter le champ propre, et donc le signal récupéré. La figure 5.2 donne la géométrie considérée dans le cadre de ce modèle.

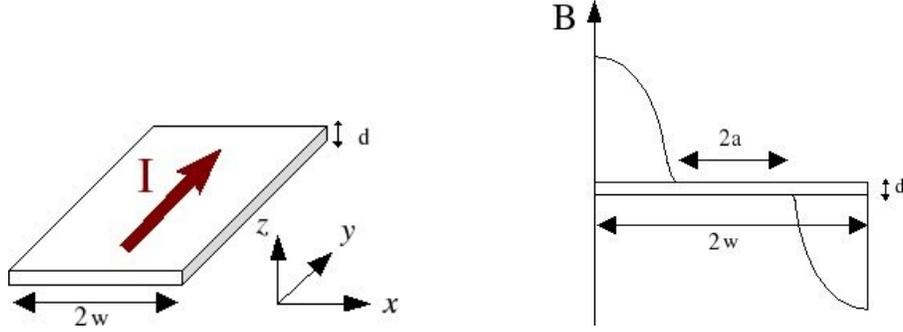


FIG. 5.2: **à gauche** : vue en perspective des dimensions de la couche mince. **A droite** : coupe transverse : le profil de flux magnétique est indiqué, ainsi que la largeur de la zone non pénétrée par le champ propre, $2a$.

La couche mince que nous avons utilisée possède une largeur de $2w = 500\mu m$, une épaisseur d'YBCO $d = 600nm$ et une longueur très grande devant ces deux dimensions (2cm environ). Le courant de transport injecté, I_T , vaut 27,5A, et nous supposons que le courant n'a pas de composante verticale.

En prenant l'origine de l'axe x au centre de la largeur, et en supposant que l'on s'intéresse à des régions comprises dans l'intervalle $-w \leq x \leq w$, la largeur théorique de la zone non pénétrée par le flux, $2a_{th}$, sera donnée par l'équation 5.1 :

$$a_{th} = w \sqrt{1 - \left(\frac{I_T}{I_c}\right)^2} \quad (5.1)$$

On trouve numériquement $2a_{th} = 355nm$, ce qui est en bon accord avec l'expérience MO. La valeur du champ magnétique a également été mesurée à la moitié de la longueur de pénétration ($x \simeq 210nm$ à partir de $x = 0$) : $B_{210nm} \simeq 7,2mT$, alors que l'on attend $13mT$. Cette différence vient du fait que l'on ne mesure pas le flux magnétique directement à la surface de l'échantillon, mais à quelques centaines de nanomètres au dessus, du fait de l'existence du shunt en or (100nm), et de la présence de micro-poussières, ou de la non planéité de l'échantillon. La valeur est toutefois du bon ordre de grandeur, et la longueur

caractéristique de pénétration du champ propre à l'intérieur de l'échantillon n'est que peu affectée par l'atténuation du signal.

En conclusion, on peut dire que la longueur de pénétration est bien celle attendue pour un courant critique donné. Une variation de 5 micromètres de cette longueur de pénétration conduit à une variation relative de I_T , et donc du flux magnétique, de 2%. Ceci montre que notre dispositif est sensible à des différences locales de champ de moins de 0,2mT : il est possible d'estimer I_c connaissant la longueur de pénétration dans le cas des couches minces supraconductrices. Pour valider définitivement le procédé d'obtention de cartes de champ, il faudrait tenir compte de l'atténuation verticale [8], [9].

5.1.2 Études MO en champ propre : corrélation avec les courbes intensité/potentiel

5.1.2.1 Effet d'un défaut sur la redistribution locale du courant

Notre objectif est ici de quantifier l'effet d'un défaut artificiel relativement grossier sur la distribution locale du courant. Ce défaut a été réalisé mécaniquement après la gravure UV, et ses dimensions sont mal connues. L'imagerie MO est ici utilisée pour visualiser la pénétration du champ propre au niveau de ce défaut. La couche mince d'YBCO utilisée possède une épaisseur de 600nm et est recouverte d'une couche d'or de 300nm. Les caractéristiques de l'échantillon sont données en figure 5.3 : il s'agit d'un pont de largeur 150 μm et de 2cm de longueur. Huit prises de potentiel ont été placées à 500 μm d'intervalle suivant la grande dimension de ce pont, afin de mesurer le champ électrique local. Aucun défaut significatif autre que celui réalisé mécaniquement n'a été observé sur le reste de l'échantillon. Les mesures du champ électrique local en différents endroits de l'échantillon sont également indiquées sur la figure 5.3.

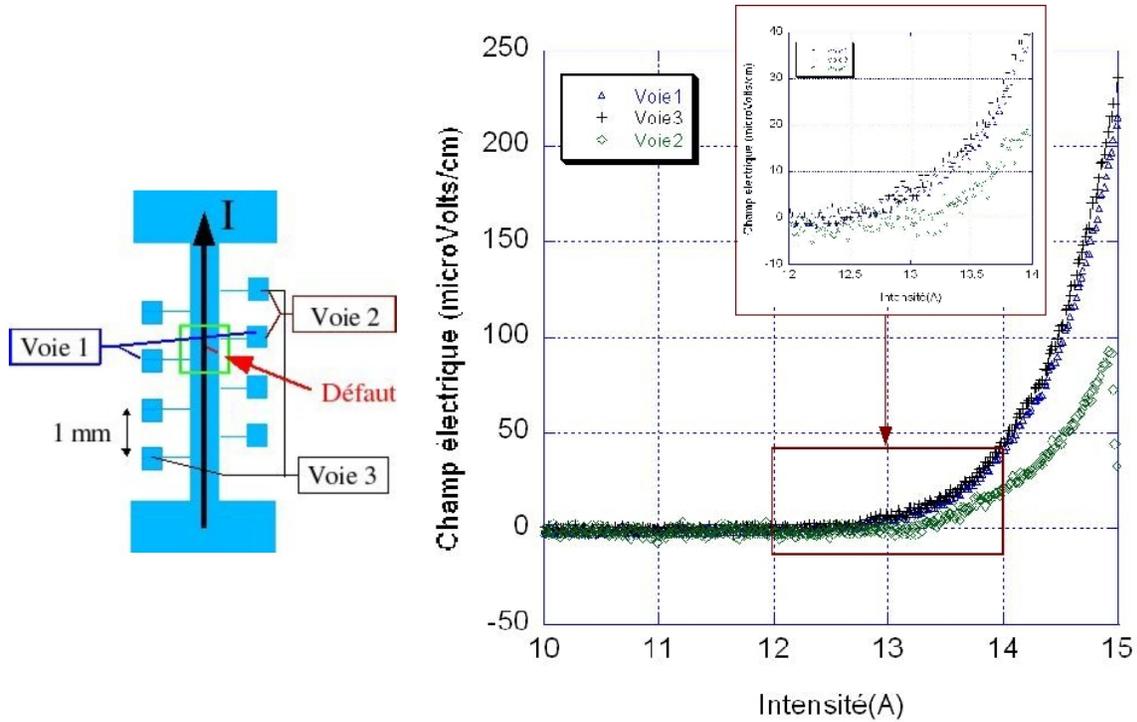


FIG. 5.3: **à gauche** : schéma du pont réalisé : le champ électrique est mesuré aux bornes d'un défaut d'environ $90\mu m$ de longueur sur la voie N°1. La voie N°2 donne le champ électrique sur une portion exempte de défaut, et la voie N°3 donne le champ électrique total. **A droite** : courbes donnant le champ électrique E , en $\mu V/cm$ pour les voies n°1, n°2 et n°3 à 35K, avec un zoom pour la détermination du courant critique (critère de $10\mu V/cm$).

Pour un critère de $10\mu V/cm$, les courants critiques à 35K pour les trois voies de l'image 5.3 sont répertoriés dans le tableau 5.1 :

	Voie N°1	Voie N°2	Voie N°3
I_c à 35K (critère de $10\mu V/cm$)	13,3A	13,7A	13,3A

TAB. 5.1: courants critiques à 35K pour les voies N°1 à 3.

Des images MO ont par ailleurs été réalisées en parallèle avec les mesures de courant critique. La figure 5.4 montre l'image MO prise à 35K pour un courant de transport de 12A.

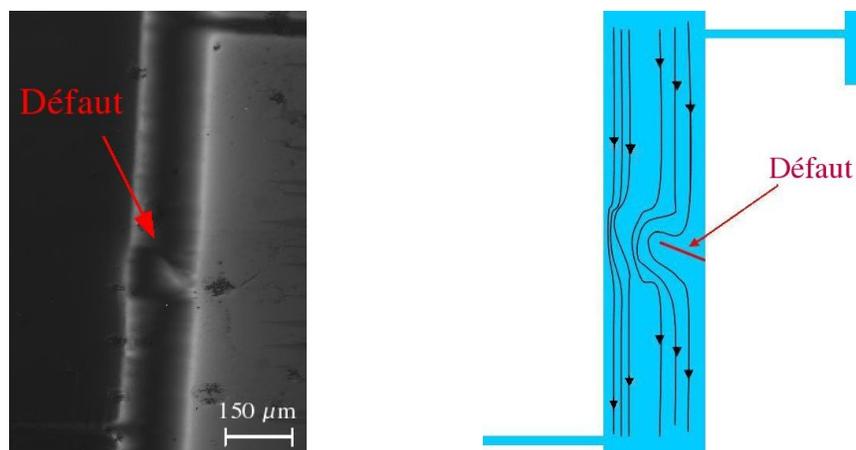


FIG. 5.4: **à gauche** : image MO en champ propre (12A), à 35K, de la zone repérée en vert sur le schéma. Le défaut artificiel est bien visible. **A droite** : schéma des lignes de courant, qui se resserrent à proximité du défaut.

On constate sur cette figure 5.4 que le défaut artificiel est bien visible, car le champ propre a tendance à pénétrer l'échantillon au niveau de ce défaut : on observe une région très foncée à côté du défaut artificiel. Cette région possède donc une forte densité de courant. Ceci est dû à une redistribution locale du courant : les lignes de courant sont resserrées autour du défaut, comme indiqué en figure 5.4. Cet effet a tendance à augmenter le contraste entre la zone pénétrée par le flux (le défaut) et le reste de l'échantillon [10].

En conclusion, nous pouvons dire que l'écart de courant critique entre les portions avec ou sans défaut est relativement faible pour un critère à $10\mu\text{V}/\text{cm}$ (champ électrique quasiment identique), alors que la différence est flagrante pour un critère de $100\mu\text{V}/\text{cm}$. Les mesures de courant critique avec un critère de quelques $\mu\text{V}/\text{cm}$ ne permettent donc pas de quantifier de manière fiable l'homogénéité du matériau. Il est même possible de déduire des mesures de courant critique que le matériau est homogène, alors qu'en réalité il ne l'est pas. Ceci est problématique pour les applications industrielles qui nécessitent un dépassement du courant critique, comme par exemple la limitation du courant. L'outil MO fournit ici une information utile en révélant de manière nette la présence des défauts.

5.1.2.2 Corrélation avec les mesures locales de courant critique

Sur l'échantillon précédent, le défaut est grossier : nous ne maîtrisons pas ses dimensions exactes (longueur et largeur). Afin de réaliser une étude plus approfondie, un

nouveau pont a été gravé. La largeur du pont est toujours de $150\mu m$, et de longueur 20mm. Il est gravé à partir de la même série de couche mince, et comporte des défauts en forme d'entailles, toutes de $50\mu m$ de profondeur. La répartition de ces entailles le long de l'échantillon est indiqué sur la figure 5.5. Les mesures de courant critique à 50K pour un courant maximum de 5A sont réalisées sur une zone de défaut, sur une zone saine, et sur la totalité de l'échantillon. Nous avons choisi le défaut le plus étendu pour la mesure sur une zone faible.

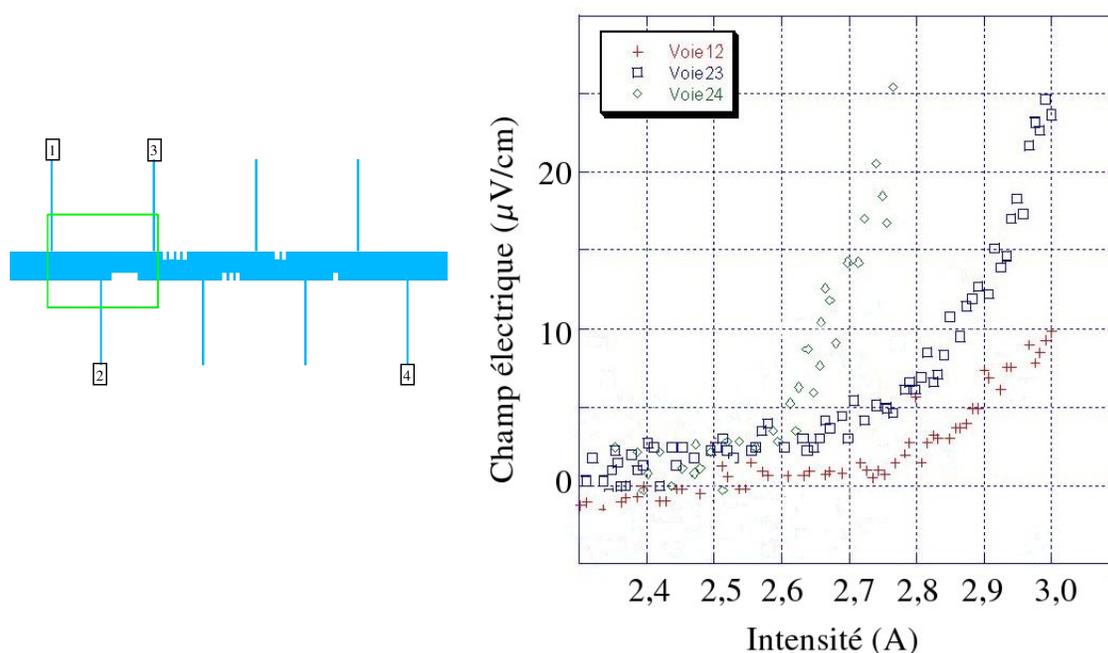


FIG. 5.5: **à gauche** : schéma de l'échantillon. Les entailles ont toutes une profondeur de $50\mu m$. L'entaille entre les bornes 2 et 3 a une largeur de $150\mu m$, les autres une largeur de $30\mu m$. Les images MO sont réalisées sur la zone délimitée par le rectangle vert. **A droite** : courbe donnant le champ électrique E , en $\mu V/cm$ pour les différentes voies.

Pour un critère de $10\mu V/cm$, les courants critiques mesurés sont donnés dans le tableau 5.2 :

	Plots 1 et 2	Plots 2 et 3	Plots 3 et 4
I_c (critère de $10\mu V/cm$)	3,0A	2,85A	2,65A

TAB. 5.2: courants critiques à 50K mesurés entre les prises de potentiel de la figure 5.5.

On constate comme précédemment que le courant critique est quasiment constant, quelle que soit la position de mesure. L'effet est d'autant plus marqué que le critère choisi est faible, et cela malgré la taille relativement importante du défaut artificiel.

La figure 5.6 donne les images MO pour différents courants de transport. Ces images ont été réalisées in situ, avec une mesure préalable du courant critique. La situation de départ est celle d'un champ piégé correspondant à un courant maximum de 2,9A. Le courant de consigne est injecté à une valeur donnée, et l'image MO est prise au début du palier de courant. Ce palier dure 500ms.

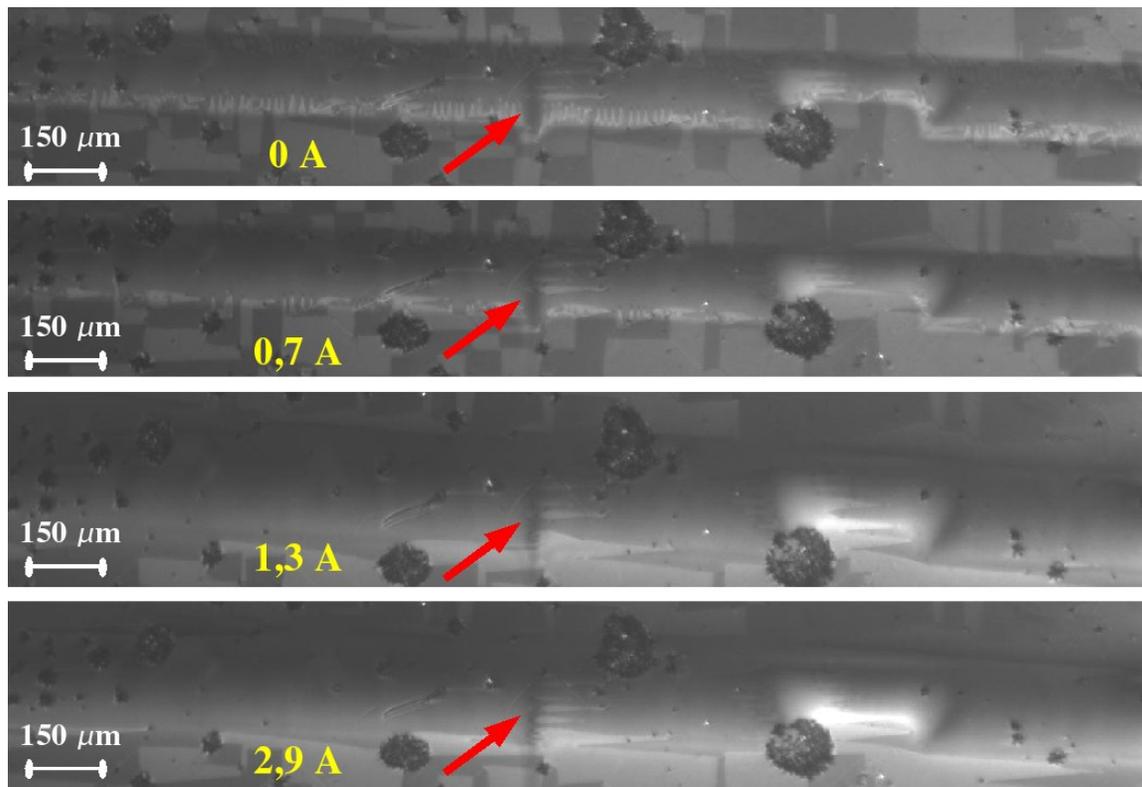


FIG. 5.6: images MO réalisées à 50K, en champ propre uniquement, pour un courant maximal de 2,9A. La situation de départ (0A) correspond à une situation de champ propre piégé, du fait de la mesure préalable du courant critique. La position d'une des prises de potentiel est indiquée par les flèches rouges.

Sur la figure 5.6, le contraste a été optimisé pour le bord comportant le défaut. Le champ propre apparaît donc plus clairement de ce côté. Ceci vient du fait que le polariseur et l'analyseur ne sont pas exactement croisés. Comme le sens du champ est différent sur les deux bords de l'échantillon, la rotation Faraday se fait elle aussi dans un sens différent

de part et d'autre de l'échantillon.

La répartition du flux correspond qualitativement à celle prévue par le modèle de Zeldov [6] au niveau de l'entaille, en particulier dans les coins du défaut [11]. Par ailleurs, on constate sur les images MO que le champ propre rentre préférentiellement au niveau de l'entaille, et pour un courant de 2,9A, le flux a pénétré jusqu'au centre de l'échantillon. Cette zone semble donc limiter le courant critique. Ceci est confirmé par une mesure de courant critique à 42K, qui a mené à la destruction de l'échantillon. Celui-ci s'est détruit par échauffement local au niveau de cette entaille de $150\mu\text{m}$ de longueur, ce qui confirme que nous avons bien observé la zone la plus faible de l'échantillon.

Enfin les prises de potentiel gravées, qui sont supraconductrices, sont visibles sur les images MO (flèche rouge). La pénétration du champ propre suit ici aussi le modèle de Bean, et une redistribution locale des courants a lieu, car la section supraconductrice est accrue au niveau des prises de potentiel.

5.1.2.3 Évolution de la résistivité flux-creep / flux-flow

Lorsque le courant critique local est atteint et dépassé, les vortex se mettent en mouvement. Ce mouvement est dissipatif, et corrélé à l'apparition d'une résistivité [12], [13]. Cette résistivité est proportionnelle au champ magnétique local [14]. L'imagerie MO permet de suivre l'évolution de cette résistivité en mesurant le champ magnétique qui a pénétré le supraconducteur. Pour cela, nous nous concentrons sur le défaut de plus grande taille (largeur $50\mu\text{m}$, longueur $150\mu\text{m}$) de la figure 5.6. Une carte en fausses couleurs d'une partie de ce défaut est donné en figure 5.7.

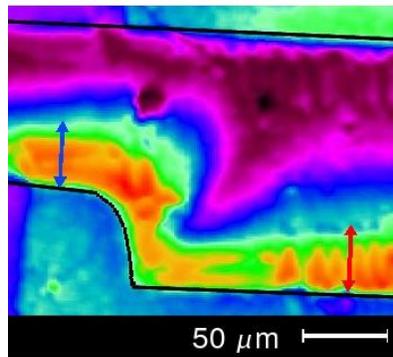


FIG. 5.7: carte MO en fausses couleurs à 50K après injection d'un courant de 2,7A.

On peut constater sur l'image 5.7 que le champ propre piégé a atteint le centre de l'échantillon au niveau du défaut, alors que ce n'est pas le cas sur le reste du pont, de largeur $150 \mu\text{m}$. Ceci peut être schématisé grossièrement par la figure 5.8, qui représente le profil de champ propre piégé à la fois au niveau de l'entaille, et sur une partie saine : comme les images MO le montrent, il semble que ce soit bien cette entaille qui limite le courant critique total.

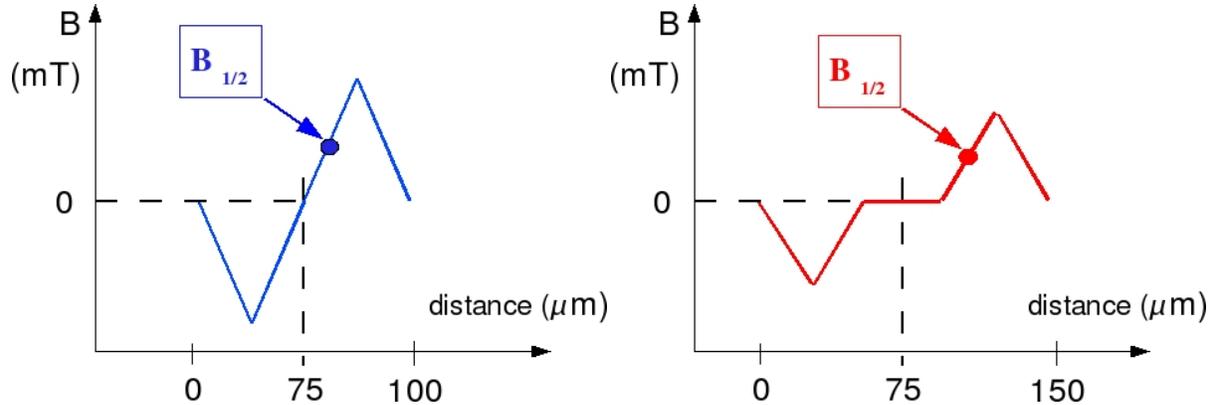


FIG. 5.8: **à gauche** : schéma du champ propre piégé au niveau de l'entaille après application d'un courant de 2,8A : le flux a atteint le centre de l'échantillon. **A droite** : schéma identique, mais au niveau d'une zone exempte de défaut. $B_{\frac{1}{2}}$ indique la valeur du champ magnétique à la moitié de la longueur de pénétration.

Pour estimer l'évolution de la résistivité flux-creep / flux-flow, nous mesurons le champ magnétique à la moitié de la longueur de pénétration, appelé $B_{\frac{1}{2}}$, comme indiqué sur la figure 5.8. Cette mesure a été faite à la fois au niveau du défaut et sur une zone saine. Le résultat est donné en figure 5.9.

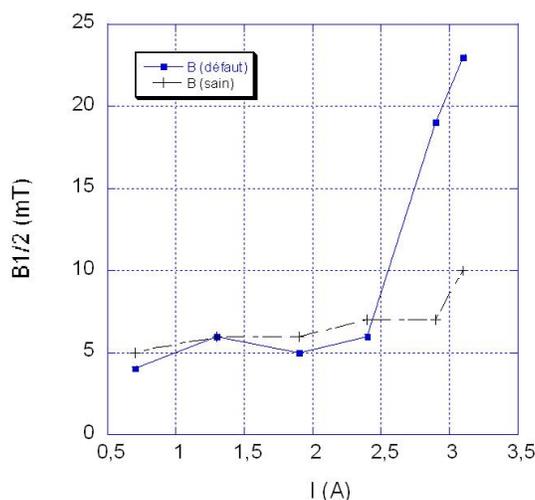


FIG. 5.9: courbe donnant le champ magnétique, mesuré à la moitié de la distance de pénétration, en fonction du courant de transport au niveau du défaut et sur une zone saine.

Il apparaît nettement que la résistivité augmente considérablement au niveau du défaut pour un courant de plus de 2,8A. La puissance locale dissipée est donc beaucoup plus importante au niveau de ce défaut que sur les zones sans défaut : ceci explique la destruction locale de l'échantillon évoquée plus haut, et montre l'utilité de l'imagerie MO pour les études à proximité de la transition. Ces premières études MO sont encourageantes pour les caractérisations des phénomènes de dissipation au delà du courant critique et pour mieux cerner les problèmes liés aux applications telles que la limitation du courant.

5.1.3 Bilan : l'imagerie MO pour les couches minces en transport

Les couche minces ont été observées en imagerie MO. La distance de pénétration du champ propre a été mesurée et comparée à celle calculée à l'aide du modèle de Zeldov et al. [6]. Ceci nous a permis de calibrer notre dispositif.

Les image MO nous ont fourni une estimation locale de la densité de courant critique en fonction de la pénétration du champ. Ceci donne une indication précieuse sur la localisation du défaut limitant le courant critique, qui n'est généralement pas connu dans les mesures globales de transport.

Enfin des mesures in situ de courant critique ont été réalisées en parallèle avec des images MO en champ propre. Il apparaît clairement que la densité de courant critique est limitée au niveau des défauts artificiels que nous avons gravés. Là encore les images MO sont déterminantes, car l'écart entre les potentiels mesurés aux bornes et en dehors des zones de défaut est très faible. Des mesures et observations MO de tous les autres défauts de gravure de l'échantillon n'ont pas été possibles lors de ces premiers tests. Toutefois, on montre que le moindre défaut est préjudiciable, davantage sur la résistivité de flux-flow / flux-creep que sur la détermination du courant critique. Ceci s'avère être un problème crucial pour l'utilisation en limitation du courant, où l'échantillon peut être brûlé. C'est d'ailleurs ce qui s'est produit.

5.2 Imagerie MO de Coated Conductors sous contrainte axiale

Le comportement sous contrainte des CC est d'une grande importance pour les applications à grande échelle, et notamment la fabrication de câbles. L'imagerie MO est ici mise à profit pour étudier in situ les propriétés supraconductrices des CC sous une contrainte axiale. La contrainte maximale exercée sur les CC est de 80kg environ. Nous nous intéressons en particulier à l'apparition et à la propagation des fissures, qui correspondent à la fissuration de la couche de céramique supraconductrice. Les effets de la contrainte sur la pénétration du champ, ou la variation de la température critique sont abordés dans cette section.

5.2.1 Les propriétés mécaniques du substrat : la présence des bandes de Lüders

5.2.1.1 Rappel de mécanique des solides

Dans un essai de traction, la courbe donnant la contrainte σ en fonction de l'allongement ε a l'allure indiquée en figure 5.10.

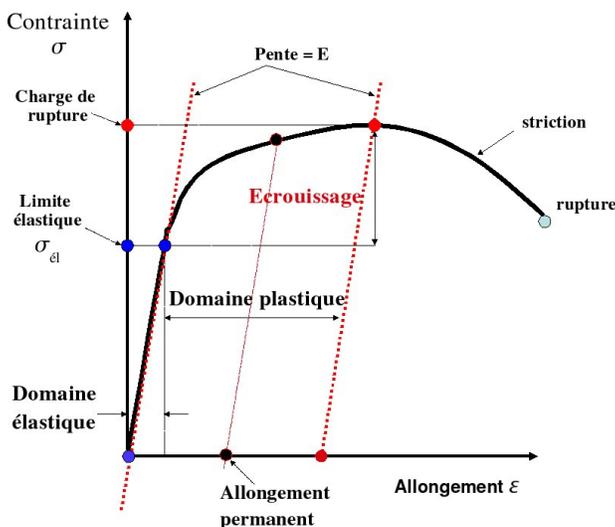


FIG. 5.10: allure générale d'une courbe de traction pour un métal.

Pour une contrainte inférieure à σ_{el} , appelée limite élastique, le matériau subit une contrainte purement réversible : l'éprouvette reprend sa forme initiale quand on cesse d'appliquer la contrainte. Dans ce domaine, le coefficient de proportionnalité entre la contrainte et l'allongement est le module d'Young, E . On peut considérer que dans ce cas, l'équation 5.2 s'écrit :

$$\frac{F}{S_0} = E * \frac{\Delta l}{l_0} \iff \sigma = E\varepsilon \quad (5.2)$$

où F est la force de traction, S_0 et l_0 sont respectivement la section et la longueur initiales de l'éprouvette, et Δl est la déformation absolue.

Pour une contrainte supérieure à σ_{el} , on passe dans le domaine plastique : l'éprouvette ne reprend pas sa forme initiale quand la contrainte est relâchée. Si on procède à un nouvel essai de traction, on s'aperçoit que la limite élastique est plus élevée (figure 5.10), tout en conservant le même module de Young : c'est le phénomène d'écrouissage.

Deux comportements classiques se distinguent. D'une part les métaux, qui sont assez ductiles, et qui peuvent subir une déformation importante pouvant prendre l'aspect de glissements orientés à 45° de l'axe d'application de la contrainte. D'autre part les matériaux fragiles, telles les céramiques, pour lesquels la rupture est proche de la fin du domaine plastique.

5.2.1.2 Comportement sous contrainte axiale

Le substrat de nos échantillons (Theva[©]) est en hastelloy C276 (Ni 57%, Cr 16%, Mo 16% Fe 5% et W 4%). Il présente une faible réactivité avec la couche tampon de MgO, et une bonne tenue à température élevée, ce qui est intéressant pour les phases de dépôt de MgO et d'YBCO, où la température maximale peut atteindre 700°C . Étant donnée la faible épaisseur des couches de MgO et d'YBCO par rapport à celle de l'hastelloy C276, on peut supposer que les propriétés mécaniques des CC sont fixées par le substrat [15].

Ces substrats sont polycristallins, mais présentent une texture de laminage. Ceci vient du fait que l'hastelloy a été fortement déformé pour obtenir un ruban de $90\mu\text{m}$ d'épaisseur. La figure de pôle 5.11 montre la texture de l'hastelloy C276 pour la raie (200) après dépôt des couches tampon, d'YBCO et d'or. Ces dépôts sont réalisés à 700°C , et leur durée totale n'excède pas 10min. Ces dépôts ne semblent pas avoir texturé l'hastelloy.

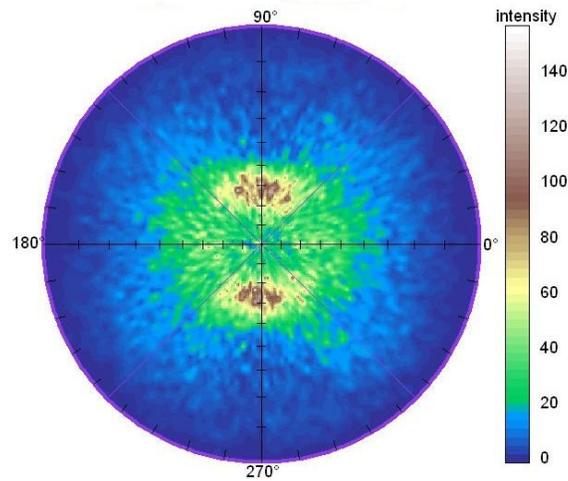


FIG. 5.11: figure de pôle pour la raie (200) de l'hastelloy C276.

Cet hastelloy polycristallin présente un comportement plastique particulier : au delà d'une certaine contrainte axiale, des zones de forte déformation, orientées à 45° environ de l'axe d'application de la contrainte apparaissent. Ces zones sont connues sous le nom de bandes de Lüders [16], [17], [18] [19]. Elles indiquent une déformation qui progresse de manière inhomogène et sont caractéristiques des matériaux polycristallins. La figure 5.12 donne la courbe de plasticité typique d'un matériau présentant des bandes de Lüders, qui se propagent pendant le palier de contrainte fixe.

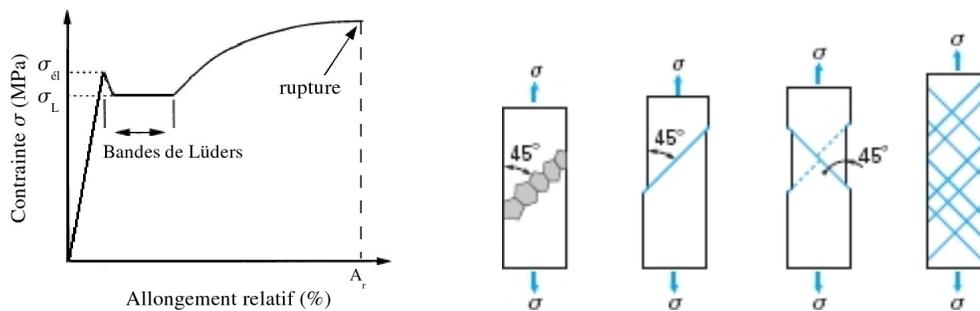


FIG. 5.12: **à gauche** : allure de la courbe de plasticité pour un acier polycristallin [19]. La limite élastique est fixée à σ_{el} . On note la présence d'un pic élastique puis d'un palier dans le régime plastique, qui sont propres aux aciers polycristallin. La plage de formation des bandes de Lüders correspond au plateau où σ reste constante et vaut σ_L . L'allongement à la rupture est noté A_r . **A droite** : la formation des bandes de Lüders, à 45° environ de l'axe d'application de la contrainte [20].

Ces bandes de Lüders engendrent de fortes déformations locales de l'hastelloy. Or la couche de céramique YBCO est beaucoup plus dure et moins souple que l'acier. Des fractures dans la couche YBCO sont donc envisageables au niveau des bandes de Lüders. Nous verrons par la suite comment l'imagerie MO nous renseigne sur l'apparition, la forme et la propagation de ces fractures.

5.2.1.3 Amélioration de la tenue du substrat hastelloy C276 et comparaison avec un substrat texturé

Pour être utilisés dans la fabrication de câbles supraconducteurs, les substrats des CC doivent posséder une limite élastique élevée, avec une faible déformation. Le durcissement peut être obtenu de différentes façons [20] :

- par effet de grain : il a été constaté expérimentalement que l'élasticité augmente quand la taille des grains diminue. Pratiquement, on gagne un facteur 3 entre des grains de $10\mu m$ et des grains de $500\mu m$ de diamètre.
- par écrouissage : la limite d'élasticité, σ_{el} , peut être améliorée d'environ 10%. La figure 5.13 donne les courbes de contrainte en fonction de l'allongement avant et après écrouissage.

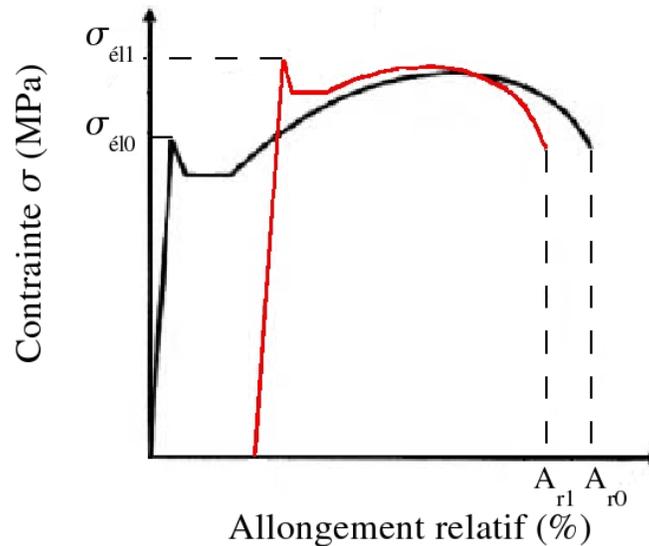


FIG. 5.13: courbe de contrainte en fonction de l'allongement avant et après écrouissage, respectivement les courbes noire et rouge. La limite d'élasticité après écrouissage, σ_{el1} , est plus élevée.

- enfin un dopage interstitiel modifie la microstructure, et donc la tenue mécanique du substrat. La nature des atomes interstitiels est à choisir avec précaution, car σ maximale peut varier d'un facteur 2 pour des variations de composition de moins de 1%. Ceci a été constaté dans NiAl par Weaver et al [21].

La plus grande difficulté vient en fait des traitements thermiques que subit le substrat lors du dépôt des couches MgO et YBCO : ces recuits modifient fortement les propriétés mécaniques et contribuent dans la grande majorité des cas à diminuer σ maximale ou à favoriser la formation de bandes de Lüders [21].

Pour éviter cela, il est envisageable de changer de type de substrat pour la fabrication des CC. Nous avons fait quelques tests avec des substrats au nickel, texturés par A. Girard au laboratoire [22]. Leur limite d'élasticité est plus faible : 0,1% d'élongation pour une contrainte de 130MPa, contre 0,3% et 500MPa pour l'hastelloy C276 à 300K. L'apparition de zones faibles lors de l'application d'une contrainte axiale est révélée par la présence d'une couche d'alumine, déposée préalablement par magnétron. Les fractures de la couche d'alumine indiquent les zones de forte déformation, de la même manière que la couche YBCO dans les CC. Dans le cas des texturés Ni, un réseau de faille apparaît progressivement au delà de la limite élastique. Mais aucun palier de contrainte n'a été observé, et la propagation des failles se fait perpendiculairement à l'axe de contrainte. Il n'y a donc pas de bandes de Lüders.

En conclusion, l'utilisation de substrats polycristallins semble prometteuse, puisque la limite élastique est relativement élevée. Le point clé réside dans la maîtrise des dépôts des couches tampons et supraconductrices qui doivent être les plus brefs possible, ce qui s'avère délicat.

5.2.2 Comportement sous contrainte des coated conductors

5.2.2.1 Courant critique en fonction de la contrainte et apparition des failles

Les propriétés de transport sous contrainte des CC ISD de chez Theva[®] ont été étudiées au laboratoire par A. Antonevici [23]. La contrainte axiale est exercée entre deux mors par un bras amovible actionné depuis l'extérieur du cryostat. Ce cryostat fonctionne à l'azote pressurisé et peut atteindre 92K. La mesure du courant critique se fait

in situ, et la contrainte est donnée par un capteur de force. L'allongement est mesuré par une jauge de contrainte (KFL-Kyowa[©]) préalablement collée sur l'échantillon.

Une mesure typique de courant critique en fonction de l'allongement des CC est donnée en figure 5.14. Cette mesure est réalisée à 77K par A. Antonevici. Pour chaque valeur de l'allongement, la force appliquée et le courant critique sont mesurés. Le critère de champ électrique est fixé à $1 \mu V/cm$.

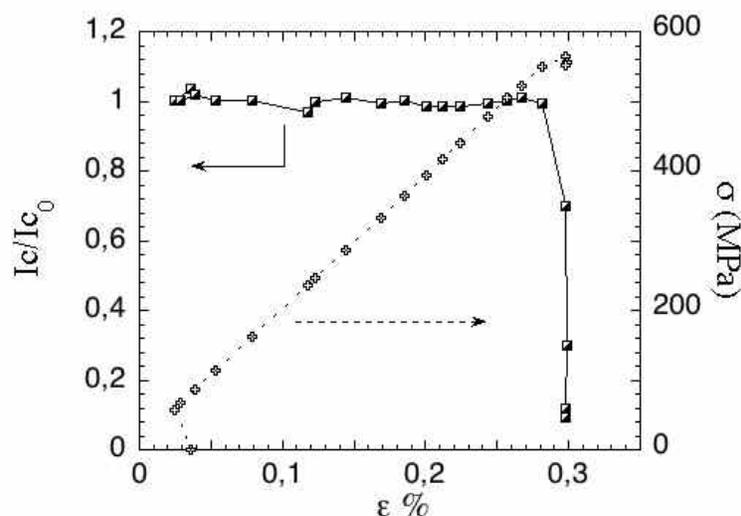


FIG. 5.14: courant critique normalisé et contrainte appliquée en fonction de l'allongement ϵ de l'échantillon. Cette mesure est réalisée in situ à 77K.

La figure 5.14 montre une quasi-constance du courant critique dans le domaine plastique (i.e. jusqu'à $\epsilon \simeq 0,28\%$) [24]. Au delà, une chute brutale est observée, cette chute étant plus marquée pour les CC Theva[©] que celle constatée pour certains CC élaborés par PLD et RABiTS [15], [25]. La chute brutale de I_c est attribuée à la formation de fissures au début du domaine plastique. Des observations MO et au MEB révèlent un réseau de failles quasiment équidistantes, larges de 200nm environ, et espacées d'une quinzaine de micromètres. Ces failles ne sont pas toutes débouchantes, comme cela est visible sur la figure 5.15, ce qui montre qu'une percolation du courant est possible : la supraconductivité est a priori préservée entre les failles.

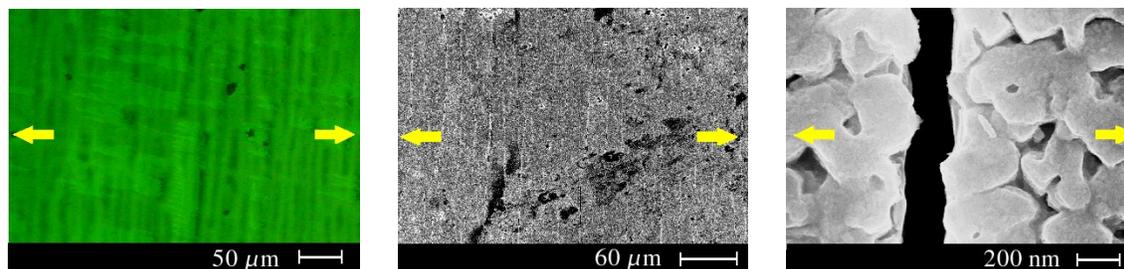


FIG. 5.15: **à gauche** : image MO en Zero Field Cooled, sous 55mT et à 15K d'un échantillon YBCO de la première série. Il a subi une élongation de 0,45%. Les flèches jaunes indiquent la direction d'application de la contrainte. **Au milieu** : image MEB en mode SE du même échantillon. Le réseau de faille apparaît clairement. **A droite** : zoom sur une fracture qui traverse les joints et les joints de grains.

On constate sur l'image MO de la figure 5.15 que les failles sont bien visibles : elles apparaissent en vert clair car le flux magnétique y pénètre facilement. A l'inverse, des zones fortement supraconductrices car non pénétrées par le flux magnétique sont présentes entre les failles. Enfin le zoom de la figure 5.15 montre que les failles peuvent traverser aussi bien les grains que les joints de grains, en restant perpendiculaires à l'axe d'application de la contrainte.

5.2.2.2 Effet d'un relâchement de la contrainte

La question est ici de déterminer l'effet d'un relâchement de la contrainte sur le courant critique, et particulièrement la réversibilité dans les domaines élastique et plastique. A. Antonevici a réalisé des tests sous traction, en relâchant la contrainte dans ces deux domaines. Le résultat est donné en figure 5.16, avec quelques points particuliers (A à E). La position sur la courbe donnant la contrainte en fonction de l'élongation est également indiquée pour chacun des points.

On constate que le courant de transport reste élevé et à peu près constant entre les points A et B. De plus le relâchement de la contrainte n'a pas d'influence sur I_c [24], [25]. Au point B, la limite élastique est atteinte, et la densité de courant critique commence à chuter. En C, elle est réduite d'environ 50%, car nous atteignons la zone plastique de formation des bandes de Lüders. Lorsque l'on relâche la contrainte, en suivant les flèches pointillées jusqu'à C', on constate que J_c reste constant à $7,2 \times 10^5$ A/cm². Si l'on revient en C pour poursuivre l'expérience, J_c ne baisse que très peu jusqu'en D, car le matériau

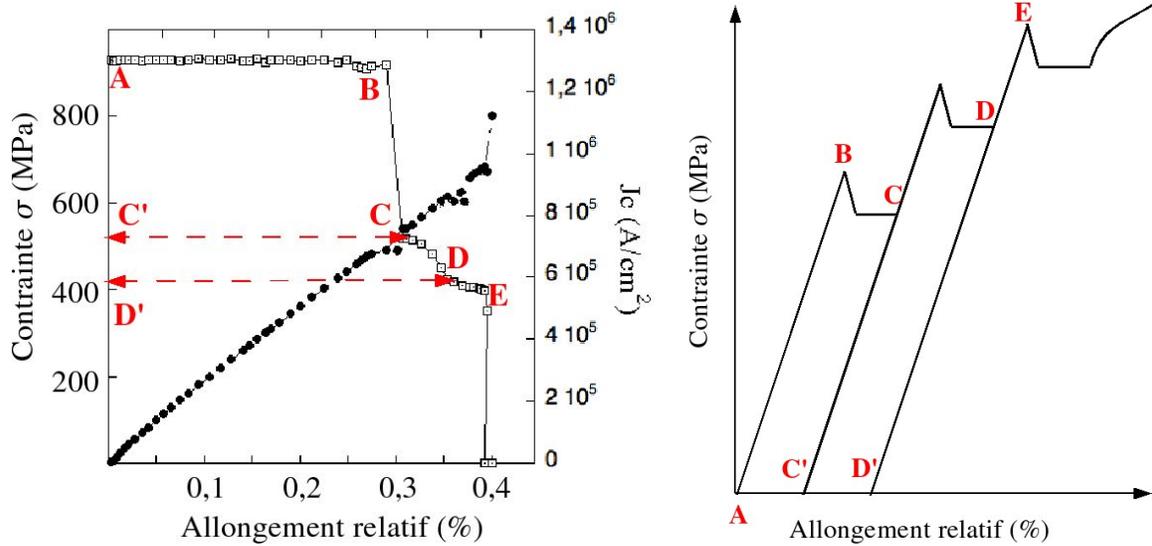


FIG. 5.16: à gauche : densité de courant critique en fonction de l'allongement relatif pour un CC YBCO contraint in situ à 77K. A droite : courbe de la contrainte en fonction de l'allongement avec quelques points caractéristiques de la mesure de J_c .

a été durci légèrement par écrouissage : la limite élastique est plus élevée, comme indiqué précédemment en figure 5.13. On retrouve une densité de courant fixe si la contrainte est relâchée au niveau du point D. Ce n'est qu'au point E, après un second durcissement par écrouissage, que J_c chute brutalement.

En résumé, nous pouvons dire que la chute de J_c intervient systématiquement au début du domaine plastique du substrat, et coïncide avec l'apparition des bandes de Lüders. Les déformations qui en résultent sont à l'origine de fissures dans YBCO. Dans la section suivante, l'imagerie MO est utilisée pour déterminer la dynamique d'apparition des failles, ainsi que l'influence de ces fissures sur la densité de courant critique locale. Comme le relâchement de la contrainte modifie les propriétés mécaniques et les courbes $I_c = f(\varepsilon)$, les tests MO en transport et en traction sont réalisés sans relâchement de la contrainte.

5.2.3 Images MO in situ de CC sous contrainte

5.2.3.1 Apparition des failles et résistivité en transport

L'imagerie MO est utilisée pour déterminer la pénétration du flux magnétique extérieur pour une élévation, et donc une contrainte donnée. L'imagerie MO est combinée à des mesures de température critique. L'échantillon est un CC DyBCO de 600nm d'épaisseur : il s'agit d'un pont de largeur $150\mu m$ et de longueur 20mm. Des prises de potentiels sont réparties tous les mm. La difficulté réside ici dans le faible espace disponible sur le porte échantillon : il est nécessaire de prévoir une place suffisante pour les prises de potentiel, les amenées de courant, et la jauge de contrainte qui donnera l'allongement relatif. De plus il est impératif de coller sur l'échantillon une sonde de température Pt100 pour la mesure de résistivité. Le dispositif de traction est présenté au chapitre 2.

La figure 5.17 donne les images MO du comportement sous un champ magnétique de 30mT pour différentes élévisions. Les deux prises de potentiel pour la mesure de résistivité sont visibles sur cette même figure.

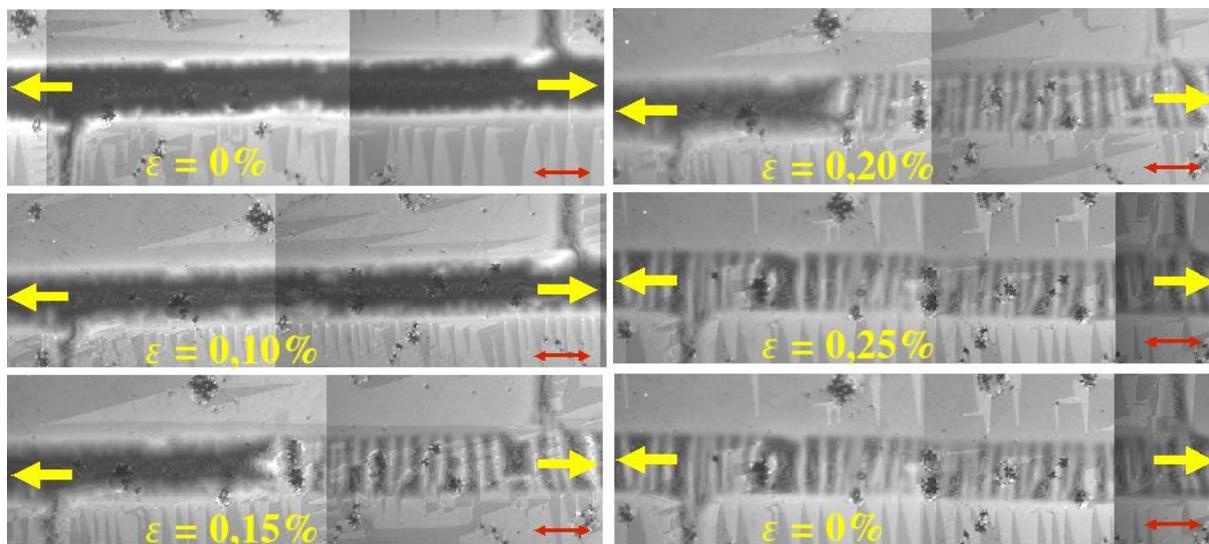


FIG. 5.17: images MO en Zero Field Cooled, sous 30mT, de l'échantillon DyBCO gravé pour différents allongements. Le trait rouge a une longueur de $150\mu m$. La direction de traction est indiquée par les flèches jaunes. Les deux prises de potentiel pour les mesures de résistivité sont visibles.

On constate que les failles de relâchement de la contrainte apparaissent brutalement pour une élévation légèrement inférieure à 0,20% (au lieu de 0,28%, comme indiqué

précédemment. Ces failles sont perpendiculaires à la direction de traction. Ceci correspond à un début de déformation plastique pour laquelle J_c commence à baisser. Dans notre dispositif MO, la taille des échantillons est limitée. Or une grande taille (plus de 6cm) favorise une bonne homogénéité de la contrainte au centre de l'échantillon. Ce n'est pas le cas sur notre chariot de contrainte qui n'accepte que des échantillons de moins de 2cm de longueur. La contrainte ressentie est donc légèrement plus forte car le centre est plus proche des mors [15].

On note également sur l'image 5.18 la présence de fissures horizontales, i.e. parallèles à l'axe d'application de la contrainte. Elles sont la conséquence d'une compression latérale due à la contrainte exercée. Cette contrainte de compression a tendance à former des fissures horizontales dans les couches de MgO et de DyBCO [26].



FIG. 5.18: image MO en Zero Field Cooled, sous 30mT, du même échantillon DyBCO, pour un allongement de 0,20%. Les flèches rouges indiquent les fissures horizontales de compression de la couche tampon de MgO.

En combinaison avec les images MO, des mesures de résistivité sous contrainte sont effectuées : après chaque image MO, le champ magnétique extérieur est coupé, et le champ électrique entre les deux prises de potentiel est mesuré. Le courant injecté est de 1mA. Cette mesure se fait pendant la montée en température du cryostat : le débit d'hélium est réduit et le doigt froid se réchauffe lentement (10K en 20 minutes environ). Ces mesures sont délicates à réaliser, car la thermalisation de l'ensemble du dispositif de traction est lente et délicate. De plus la sonde Pt100 n'est pas préalablement étalonnée : les mesures ne sont pas absolues mais relatives. Le résultat est donné sur la figure 5.19.

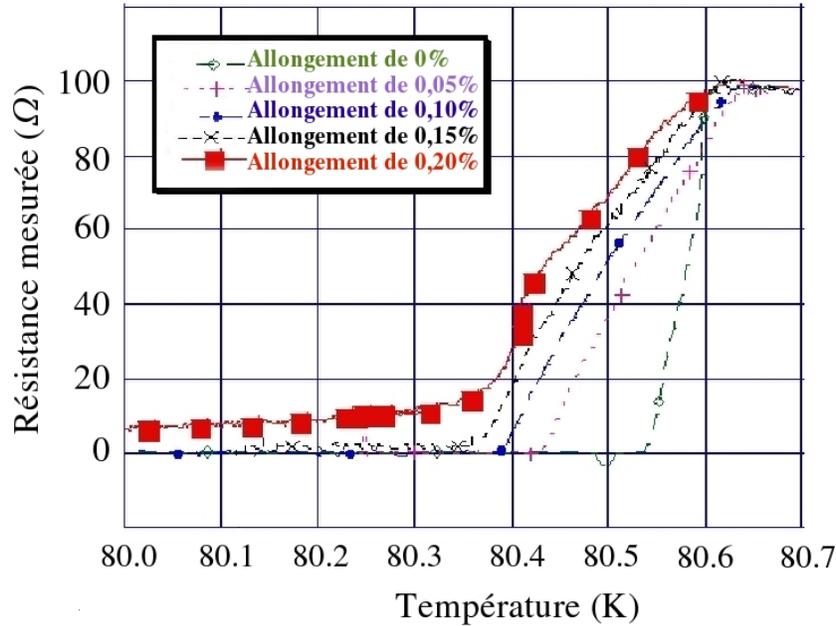


FIG. 5.19: courbes donnant la résistance mesurée entre les deux contacts de la figure 5.17 en fonction de la température pour un allongement de plus en plus important.

Il apparaît que la température critique varie avec la contrainte. Ceci a déjà été observé en contrainte hydrostatique par Fietz et al. [27], qui attribuent la variation de T_c à une modification du dopage en oxygène des plans CuO . Cet effet dépend fortement de la stoechiométrie x en oxygène dans $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$: pour $x \leq 6,7$, la température critique décroît avec la contrainte tandis qu'elle augmente pour $x \geq 6,75$.

De 0% à 0,10% d'allongement, la T_c diminue mais l'échantillon est supraconducteur en dessous de T_c . A partir de 0,15%, une résistivité résiduelle très faible apparaît : le courant passe majoritairement dans le supraconducteur, par percolation entre les failles non débouchantes, mais à priori, il traverse également des zones normales. Enfin pour un allongement de 0,20%, la résistivité résiduelle est de quelques $\text{m}\Omega$. Ceci peut s'expliquer par un passage local dans le shunt en argent. En effet, les photos MEB (figure 5.20) de cet échantillon montrent que la largeur des fissures est de l'ordre de 200nm dans la couches YBCO, alors que la couche superficielle en argent semble intacte par endroit.

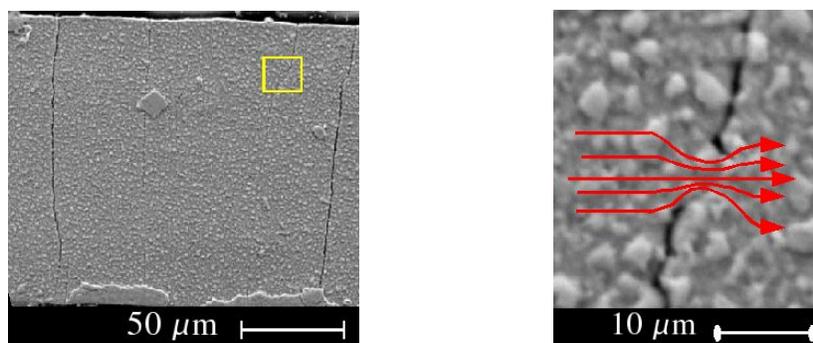


FIG. 5.20: **à gauche** : image MEB de l'échantillon de la figure 5.17 après un allongement de 0,30%. **A droite** : zoom correspondant au carré jaune de l'image de droite sur un pont d'argent d'une dizaine de micromètres. Le cheminement possible du courant est indiqué par les flèches rouges.

Ces ponts en argent, de quelques dizaines de micromètres de large et de 300nm d'épaisseur ont chacun une résistance de l'ordre du $m\Omega$ à 50K. Par comparaison, le ruban en hastelloy, qui n'est pas fissuré, a une résistance d'environ $30m\Omega$ pour cette même température. Le passage du courant par le shunt en argent paraît donc probable tant qu'il n'y a pas trop de fissure.

5.2.3.2 Courant critique et dynamique d'apparition des failles en MO

Dans ce paragraphe, l'imagerie MO est utilisée pour observer la formation et la propagation des fissures. Un CC DyBCO a été préparé afin de pouvoir corréler le passage d'un courant de transport avec les images MO. La difficulté réside dans le fait que ces CC présentent des défauts en forme d'étoiles dus au décollement local de la couche de MgO, comme évoqué dans le chapitre 4. Il est donc probable qu'un tel défaut puisse couper un pont de $150\mu m$ sur toute sa largeur. Afin d'augmenter nos chances d'avoir un pont intact sur toute sa longueur, nous avons gravé un réseau de 20 ponts de $150\mu m$ et espacés de $100\mu m$. Cela nous permet également d'observer l'apparition des failles sur une grande largeur de l'échantillon en MO. Le résultat des investigations MO sous contrainte est donné en figure 5.21.

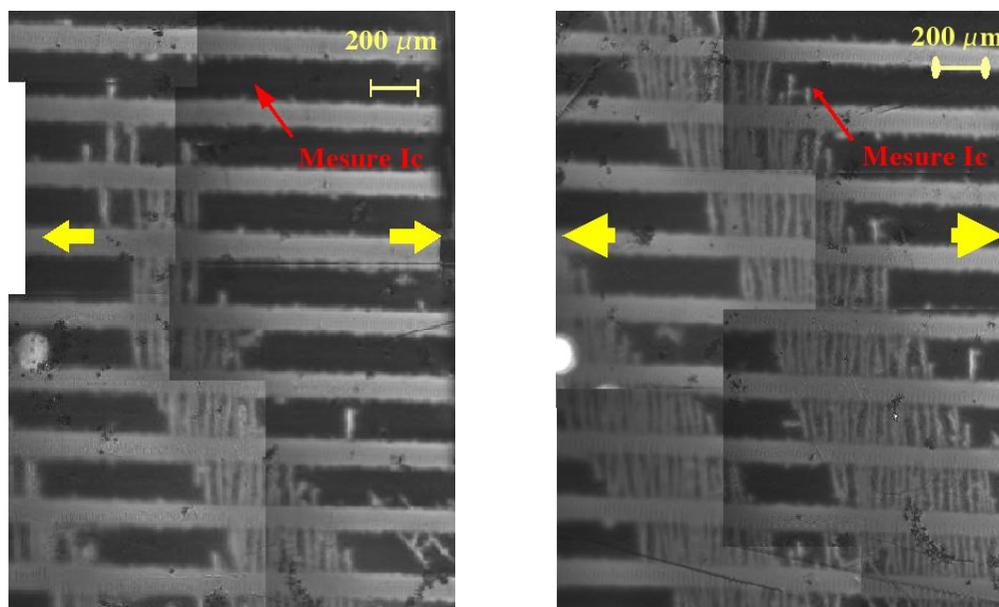


FIG. 5.21: images MO prises en Zero Field Cooled, à 45K et sous 30mT de l'échantillon CC DyBCO gravé (20 ponts). Le bord de l'échantillon est en bas de l'image. La direction d'application de la contrainte est indiquée par les flèches jaunes. Le pont utilisé pour les tests en courant est indiqué par la flèche rouge. **A gauche** : image MO pour une elongation de 0,175%. Les failles traduisent les bandes de Lüders. **A droite** : image MO pour une elongation de 0,185%.

Les failles apparaissent brutalement pour une elongation de 0,175%. Elles semblent partir d'un bord de l'échantillon. Ces failles sont perpendiculaires à la direction d'application de la contrainte, mais elles se propagent avec une inclinaison d'environ 60° par rapport à cet axe de contrainte. Les failles de ces couches tampon et supraconductrice traduisent directement la présence de bandes de Lüders dans le substrat en hastelloy C276.

La propagation s'effectue en deux phases : il y a d'abord apparition de réseaux de failles, inclinés à 60° , comme indiqué en figure 5.21. Les failles une fois formées coupent entre 1 et 4 ponts, c'est-à-dire qu'elles ne se propagent pas sur toute la largeur de l'échantillon. Cette propagation a lieu seulement une fois que les bandes de réseaux sont formées et traversent l'échantillon. Ceci a lieu pour de très faibles variations d'elongation, au maximum 0,2%. Ensuite les failles grossissent et finissent par fissurer tout l'échantillon, pour finalement obtenir l'état final de la figure 5.15.

Un des ponts est exempt de défaut sur toute sa longueur : il est isolé des autres ponts électriquement et est utilisé pour les mesures de I_c en fonction de l'elongation, comme indiqué en figure 5.21. Notre source de courant est limitée à 1A, et elle ne nous permet

pas d'injecter suffisamment de courant pour faire des mesures à 50K. Nous nous plaçons donc à 70K après chaque image MO pour réaliser une mesure de courant critique. Les résultats sont présentés en figure 5.22.

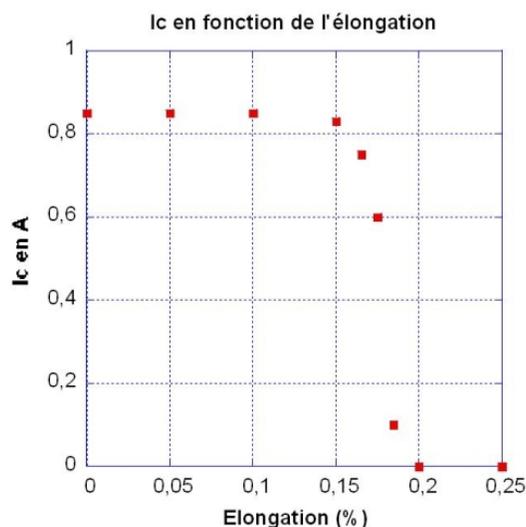


FIG. 5.22: courant critique à 70K en fonction de l'élongation pour le pont de mesure de l'image 5.21.

La chute de courant critique est brutale entre 0,175% et 0,185% d'élongation. Ceci s'explique par l'apparition de nombreuses failles qui se sont alors propagées jusqu'au pont de mesure, comme indiqué en figure 5.21. Par ailleurs un essai réalisé sur un autre échantillon a montré que le courant critique restait constant si l'on relâche la contrainte une fois les premières failles apparues (i.e. dès que I_c commence à baisser). De plus les failles formées restent visibles en MO et ne se referment pas une fois la contrainte relâchée.

5.2.4 Bilan : les CC sous contrainte

L'imagerie MO appliquée aux CC sous contrainte a permis de confirmer l'existence d'un réseau de fissures lors de l'application d'une contrainte élevée. Les images MO sont complémentaires des images MEB car elles permettent de savoir si la couche supraconductrice est effectivement craquée ou si ces fissures sont masquées par la couche d'argent : Dans le cas d'une fracture dans la couche supraconductrice, le flux magnétique extérieur pénètre dans la faille.

Les mesures in situ de CC sous contrainte dans le cryostat MO ont révélé pour la première fois dans ces CC la présence de fractures horizontales dues à une compression latérale de la couche de MgO.

Les mesures de courant critique en parallèle aux observations MO ont également révélé une continuité jusqu'à 0,15% d'élongation du courant critique, ainsi qu'une baisse de 0,2K de la température critique, sans que n'apparaisse aucune faille au niveau du pont mesuré.

Enfin le principal apport de l'imagerie MO réside dans la compréhension de la dynamique de la formation et de la propagation des failles : les failles ne se propagent pas uniquement perpendiculairement à la direction d'application de la contrainte. Elle suivent dans un premier temps les zones de forte déformation du substrat (bandes de Lüders), puis s'agrandissent pour traverser l'échantillon dans sa largeur.

Conclusion du chapitre 5 et perspectives

Les possibilités de mesure en transport de courant et/ou sous contrainte constituent les deux grandes originalités de notre cryostat MO. Des mesures de courant critique in situ ont été effectuées, en parallèle avec des images MO. Les défauts artificiels de gravure apparaissent clairement en MO. Les mesures de courant critique pour un faible critère (moins de $10\mu\text{V}/\text{cm}$) montrent que la densité de courant critique est quasiment la même pour des zones faibles (comportant des défauts de gravure) que pour des zones saines. Nous avons pu montrer que la présence du défaut induit une pénétration plus prononcée du flux magnétique dans le supraconducteur, et donc une augmentation locale de la résistivité de flux creep / flux flow au niveau de ces défauts. Cette augmentation locale peut poser problème pour des applications en limitation du courant. Les mesures MO in situ en transport sont donc un outil précieux pour la caractérisation des couches minces supraconductrices au delà du courant critique.

Les mesures MO sous contrainte de Coated Conductors sont potentiellement très intéressantes. Les défauts de la couche supraconductrice et/ou liés à l'élongation des CC sont ainsi mis en évidence et peuvent être reliés aux caractéristiques mécaniques et supraconductrices des CC. La propagation non uniforme des failles ainsi que la présence de fissures horizontales de la couche de MgO ont ainsi été identifiées pour la première fois sur ces CC grâce à l'imagerie MO. De plus, une constance du courant critique, accompagnée d'une baisse de 0,2K de la température critique ont été observées pour une élongation inférieure à 0,15%, sans qu'aucune faille n'apparaisse.

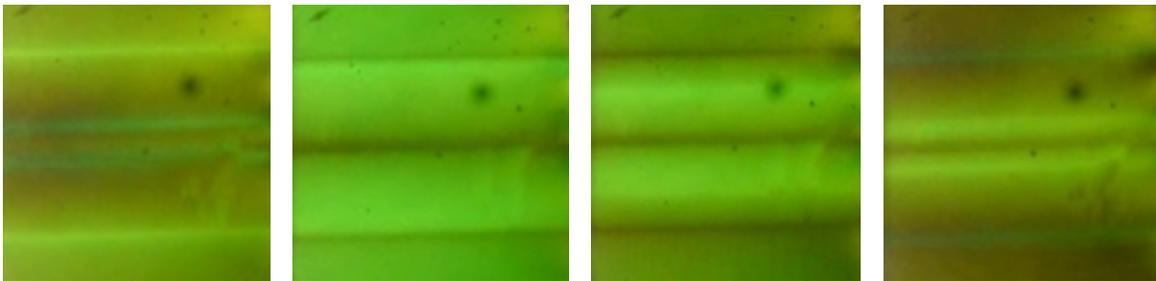
En perspective, la mesure de la vitesse de propagation des failles dans les CC sous contrainte est réalisable en MO avec une carte d'acquisition temps-réel. En particulier, avec cette amélioration du dispositif d'acquisition, il sera possible de déterminer s'il existe une ou deux vitesses de propagation des failles. L'une de ces vitesses correspondrait à la propagation des bandes de fracture à 60° de l'axe d'application de la contrainte, en suivant les bandes de Lüders. L'autre correspondrait à l'agrandissement des failles, perpendiculairement à l'axe d'application de la contrainte. L'outil MO, direct et instantané semble parfaitement adapté pour ce genre d'étude.

Bibliographie

- [1] C.P. Bean. Magnetization of hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 8(6) :250–253, 1962.
- [2] M.E. Gaevski A.V. Bobyl D.V. Shantsev Y.M. Galperin T.H. Johansen M. Baziljevich H. Bratsberg and S.F. Karmanenko. Magneto-optical study of magnetic-flux penetration into a current-carrying high-temperature-superconductor strip. *Phys. Rev. B*, 59(14) :9655–9664, 1999.
- [3] Ch. Jooss A. Forkl R. Warthmann H.U. Habermeier B. Leibold and H. Kronmüller. Thickness and roughness dependance of magnetic flux penetration and critical current densities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. *Physica C*, 266 :235–252, 1996.
- [4] J. McDonald and J.R. Clem. Theory of flux penetration into thin films with field-dependent critical current. *Phys. Rev. B*, 53(13) :8643–8650, 1996.
- [5] T.H. Johansen M. Baziljevich H. Bratsberg Y. Galperin P.E. Lindelof Y. Shen and P. Vase. Direct observation of the current distribution in thin superconducting strips using magneto-optic imaging. *Phys. Rev. B*, 1996.
- [6] E. Zeldov J.R. Clem M. McElfresh and M. Darwin. Magnetization and transport currents in thin superconducting films. *Phys. Rev. B*, 49(14) :9802, 1994.
- [7] A.V. Bobyl D.V. Shantsev Y.M. Galperin T.H. Johansen M. Baziljevich and S.F. Karmanenko. Relaxation of transport current distribution in a YBaCuO strip studied by magneto-optical imaging. *Sup. Sc. and Technol.*, 15(1) :82–89, 2002.
- [8] S. Flament Warsito C. Cordier L. Méchin and D. Bloyet. High resolution magneto-optical study of superconducting thin films and devices. *IEEE Trans. on Appl. Superconductivity*, 11(1) :3174–3177, 2001.
- [9] C. Jooss J. Albrecht H. Kuhn S. Leonhardt and H. Kronmüller. Magneto-optical studies of current distributions in high- T_c superconductors. *Rep. Prog. Phys*, 65 :651–788, 2002.
- [10] M. Baziljevich T.H. Johansen H. Bratsberg Y. Shen and P. Vase. Magneto-optic observation of anomalous Meissner current flow in superconducting thin films with slits. *Appl. Phys. Lett.*, 69(23) :3590–3592, 1996.
- [11] T. Schuster H. Kuhn M.V. Indenbom G. Kreiselmeyer M. Leghissa and S. Klaumunzer. Direct observation of stronger flux-line pinning of crossed compared to parallel linear defects. *Phys. Rev. B*, 53(5) :2257–2260, 1996.
- [12] Y.B. Kim C.F. Hempstead and A.R. Strnad. Flux-Flow Resistance in Type-II Superconductors. *Phys. Rev.*, 139(4A) :1163–1172, 1965.
- [13] C.F. Hempstead and Y.B. Kim. Resistive transitions and surface effects in Type-II superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 12(6) :145–148, 1964.
- [14] J. Bardeen and M.J. Stephen. Theory of the motion of vortices in superconductors. *Phys. Rev.*, 140(4A) :1197–1207, 1965.
- [15] D.C. van der Laan. *Flux Pinning and Connectivity in Polycrystalline High-Temperature Superconductors*. PhD thesis, University of Twente, 2004.

- [16] S. Graff S. Forest J.L. Strudel C. Prioul P. Pilvin and J.L. Bechade. Strain localization phenomena associated with static and dynamic strain in notched specimens : experiments and finite simulations. *Mat. Sc. and Eng. A*, 387-389 :181–185.
- [17] M. Grumbach. Vieillissement des aciers. *Techniques de l'ingénieur*, M235, 2002.
- [18] M. Sugano K. Osamura W. Prusseit R. Semerad K. Itoh and T. Kiyoshi. Tensile fracture behaviour of RE-123 coated conductors induced by discontinuous yielding in hastelloy C-276 substrate. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(12) :232–240, 2005.
- [19] H. Tsukahara. Finite element simulation of the Piobert-Luders behaviour in an uniaxial tensile test. *Mat. Sc. and Eng. A*, 248 :304–308, 1998.
- [20] B. Thomas and J.H. Schmitt. Durcissement des aciers. *Techniques de l'ingénieur*, M4 340.
- [21] M.L. Weaver R.D. Noebe J.J. Lewandowski B.F. Oliver and M.J. Kaufman. The effect of interstitial content, heat treatment and prestrain on the tensile properties of NiAl. *Mat. Sc. and Eng. A*, 192-193 :179–785, 1995.
- [22] A. Girard. *Nouveaux substrats métalliques bitexturés pour câbles supraconducteurs à haute température critique*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [23] A. Antonevici. *Rubans souples YBCO et propriétés de transport*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, 2006.
- [24] M. Sugano K. Osamura W. Prusseit R. Semerad T. Kuroda K. Itoh and T. Kiyoshi. Reversible strain dependence of critical current in 100A class Coated Conductors. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 15(2) :3581–3584, 2005.
- [25] N. Cheggour J.W. Ekin C.L.H. Thieme Y.Y. Xie V. Selvamanickam and R. Feenstra. Reversible axial-strain effect in Y-Ba-Cu-O coated conductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(12) :319–324, 2005.
- [26] N. Cheggour J.W. Ekin C.C. Clickner D.T. Verebelyi C.L.H. Thieme R. Feenstra A. Goyal and M. Paranthaman. Transverse compressive stress effect in Y-Ba-Cu-O coatings on biaxially textured Ni and Ni-W substrates. *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 13(2) :3530–3533, 2003.
- [27] S.H Fietz K.P. Weiss and S.I. Schlachter. Influence of intrinsic strain on Tc and critical current of high-Tc superconductors. *Sup. Sc. and Technol.*, 18(12) :332–337, 2005.

Conclusion générale



Couche mince : séquence de montée et descente du champ magnétique extérieur à partir d'une situation de flux piégé (15K, 55mT au maximum du champ appliqué).

Conclusion générale

Ce travail de thèse a porté sur la réalisation et l'utilisation d'un dispositif d'imagerie Magnéto Optique (MO) pour les matériaux supraconducteurs. L'objectif était de disposer d'une sonde locale et instantanée, permettant une visualisation directe du flux magnétique dans les supraconducteurs. Ce dispositif s'insère au sein d'un banc de caractérisation : les images MO peuvent être couplées in situ avec des tests en courant, ou des mesures de résistivité avec ou sans contrainte mécanique. Les études MO réalisées au cours de cette thèse ont porté sur les échantillons étudiés ou élaborés au CRETA et au laboratoire de Cristallographie, à savoir les Coated Conductors (CC), les massifs YBCO et les rubans multifilamentaires de Bi2212. L'élaboration et la caractérisation MO de ces derniers faisant l'objet d'un chapitre à part entière de ce mémoire, car il nous paraît essentiel de connaître précisément les paramètres de texturation des échantillons pour une meilleure interprétation des images MO.

La conception et la réalisation du dispositif d'imagerie MO ont été menées en première année de thèse. Les difficultés de conception sont liées aux deux principales originalités du cryostat, à savoir **la présence d'amenées de courant** pour les mesures en transport, et le **dispositif de traction pour les études sous contrainte**. Dans les deux cas, des études de dimensionnements mécanique et thermique des pièces et matériaux à utiliser a été effectuée. Le cryostat a atteint les objectifs fixés, puisqu'il peut descendre en température **jusqu'à 6K**, malgré la présence des amenées de courant et du chariot de mise sous contrainte. La température peut être régulée de 6 à 300K, et la **consommation**

d'hélium varie de 1,5L/h à 0,2L/h, selon la température de consigne.

En parallèle avec la réalisation du dispositif MO, un procédé de texturation par défilement sous champ magnétique de rubans multifilamentaires de Bi2212 a été mis en place en début de thèse. Les rubans mis en forme, mais non encore supraconducteurs sont fournis par la société Nexans[©]. Nous avons montré que la texturation sous un champ magnétique de 5T améliore d'environ 40% le courant critique mesuré à 4,2K. De plus **les angles de désorientation transverse θ^* et longitudinale α^* sont réduits de 30% environ** grâce à la texturation sous champ magnétique. L'imagerie MO a permis de mettre en évidence une **augmentation du flux piégé au centre des rubans texturés sous champ magnétique**, par rapport aux échantillons texturés sans champ. Enfin le comportement sous traction de ces multifilaments, avec **l'apparition locale et la propagation de fissures** ont été observés pour la première fois en imagerie MO. Le procédé de préparation des rubans multifilamentaires pour les images MO est extrêmement délicat, mais il est certain que l'imagerie MO sera un outil très précieux pour la caractérisation de ce type de matériau supraconducteur, en particulier pour le flux piégé et la distribution locale du courant.

L'imagerie MO a également été utilisée pour l'optimisation du procédé d'élaboration des massifs YBCO. Cette étude a mis en évidence une amélioration de la qualité de la texture et de l'homogénéité du dopage en oxygène du fait de la présence d'un réseau de trous. **La porosité est largement réduite**, et le dopage lors de l'étape de texturation est nettement plus homogène. L'optimisation du procédé d'oxygénation a porté sur l'influence de l'adaptation du taux d'oxygène avec la température dans les phases de montée et descente en température. Ce procédé est capital car le dopage en oxygène fixe les propriétés supraconductrices du matériau. Il est apparu clairement et pour la première fois en MO que **les échantillons oxygénés progressivement en fonction de la température présentent une pénétration régulière du flux**, donc une meilleure homogénéité. Ces éléments nous ont permis de franchir un cap important vers la réalisation de massifs YBCO de grandes dimensions idéaux.

Les images MO de couches minces en champ propre nous ont permis de valider notre procédé de réalisation de cartes de champ. Des couches minces possédant des défauts artificiels en forme d'entailles ont fait l'objet de mesures simultanées MO et de courant critique. **L'outil MO est ici déterminant, car les zones faibles apparaissent clai-**

rement en MO, bien que l'écart entre les potentiels mesurés aux bornes et en dehors des zones faibles soit très réduit : le courant critique mesuré en transport peut sembler constant sur l'ensemble de l'échantillon, spécialement pour un faible critère (moins de $10\mu\text{V}/\text{cm}$). En réalité la résistivité de flux creep et flux flow augmente fortement au niveau de ces défauts, pouvant **conduire à une destruction locale de l'échantillon**. Ceci est handicapant pour des applications en limitation du courant.

Enfin les études MO de CC sont issues d'une collaboration avec la société Theva[©], qui nous fournit des CC élaborés par ISD. Les images MO ont mis en évidence la pénétration irrégulière du champ magnétique, due à la structure granulaire des CC. Ces irrégularités varient beaucoup selon la grande dimension des CC. **Des défauts en forme d'étoile**, dus à la délamination de la couche tampon de MgO ont par ailleurs été révélés pour la première fois grâce aux images MO. Des études MO in situ sous traction ont révélé **la présence de fractures parallèles** à l'axe d'application de la contrainte, liées à la compression latérale de la couche de MgO. Une constance du courant critique et une baisse de 0,2K de la température critique ont été mises en évidence par des mesures parallèles en transport et en MO, pour une elongation inférieure à 0,2%. Enfin la formation et la propagation des failles dans les couches tampon et supraconductrice ont été observés en MO : les failles suivent dans un premier temps les zones de forte déformation du substrat, appelées **bandes de Lüders**, puis s'agrandissent pour traverser l'échantillon dans sa largeur. **Cette étude in situ est à notre connaissance la première pour ces CC.**

Une amélioration du dispositif MO reste possible, essentiellement par l'acquisition d'une carte temps-réel. Ceci permettrait de **réaliser des études dynamiques de la pénétration du champ propre** pour des vitesses de rampe de courant élevées. Des études à proximité de la transition sont également envisageables.

Des premières investigations ont été réalisées sur des couches minces soumises à un courant de transport. Des défauts artificiels de différentes natures (zones faibles, irradiations,...) ou de différentes tailles observés parallèlement en MO et en transport permettront de mieux cerner l'influence de ceux-ci sur les caractéristiques tension/courant (en particulier en dynamique). Ce dernier point est primordial pour l'étude du comportement

des matériaux supraconducteurs au delà du courant critique, notamment en limitation du courant.

Les massifs YBCO de grande dimension (pastille de 40mm de diamètre ou plus) peuvent faire l'objet d'études MO. Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxygénation, notamment **sous une pression élevée d'oxygène**, censée améliorer le dopage en oxygène, qui peuvent faire l'objet d'études MO systématiques, en vue d'une optimisation du procédé.

Il est envisageable de **déposer les couches MO directement sur la surface du supraconducteur**, à l'aide de différentes techniques de dépôt. Ceci est notamment envisageable pour les grenats à base d'euporium (**EuSe, EuS...**), utilisés à basse température ($T \leq 20K$).

Les mesures sous contrainte sont essentielles pour la qualification en vue d'applications industrielles (SMES, bobines et câbles supraconducteurs.) La question de **la vitesse de propagation des fissures** dans les rubans multifilamentaires au Bi2212 et dans les CC est mesurable en MO.

Enfin, il est possible de réaliser **un nouveau dispositif MO**, capable de descendre à plus basse température, essentiellement en améliorant les échanges thermiques entre le réservoir d'hélium et le porte échantillon. Ce nouveau dispositif pourrait par ailleurs permettre d'inclure les objectifs à l'intérieur du cryostat, ce qui améliore la résolution spatiale, comme l'a montré T.H. Johansen et al.