

Chapitre I

La supraconductivité et les oxydes supraconducteurs de type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$

A. Généralités sur la supraconductivité

A. I. Historique

Le phénomène de supraconductivité fut découvert en 1911 par Kammerling Onnes [1] qui observa que le mercure avait une résistance électrique nulle en dessous d'une certaine température dite critique (T_c) de 4,2 K. Dans les soixante dix années qui suivirent, l'état supraconducteur de différents métaux (plomb, lanthane, niobium...) et alliages (Nb_3Ge , Nb_3Sn) a pu être mis en évidence. Cependant, la température critique de ces matériaux étant trop basse, l'utilisation de l'hélium liquide était nécessaire pour caractériser l'état supraconducteur. En 1986, Georg Bernoz et Alex Müller [2] observent pour la première fois la supraconductivité à 35 K dans un oxyde, le composé $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Cu}_2\text{O}_{4-\delta}$ synthétisé auparavant à Caen par C. Michel et B. Raveau [3].

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

En 1987, Wu et al [4] annoncent une transition de 92 K dans le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123). La température de l'azote liquide (77 K) est ainsi franchie ouvrant de nombreuses perspectives d'application grâce à la simplification des systèmes cryogéniques et à la réduction des coûts qui en découlait. Par la suite, la synthèse des composés à base de bismuth tels que $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi2212) [5] et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Bi2223) [6] a fait accroître la T_c à 85 K puis 110 K. Les composés au thallium [7] ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) et au mercure [8] ($\text{Hg}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) détiennent actuellement le record de température critique sous pression atmosphérique en transitant à 125 K et 133 K respectivement. Sous très haute pression, ce

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

N'oublions pas la découverte récente de la supraconductivité du diborure de magnésium MgB_2 [10]. Avec sa température critique de 39K, le diborure de magnésium n'est pas un supraconducteur à haute température critique, mais, contrairement aux supraconducteurs les plus connus, MgB_2 permet d'envisager la supraconductivité pas cher. De plus, les nouveaux résultats de recherche montrent que le matériau peut être désormais utilisé pratiquement [11, 12, 13].

A. II. Définition des paramètres de la supraconductivité

A. II. 1. L'état supraconducteur

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

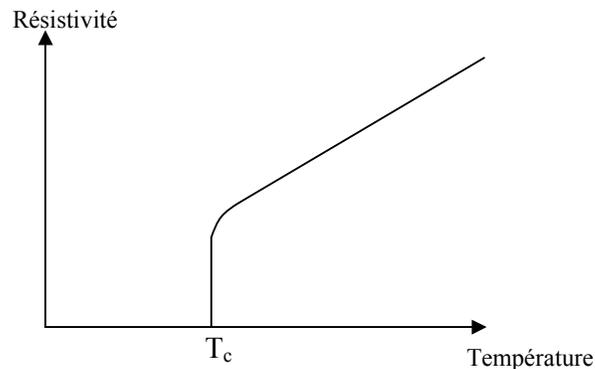


Figure 1 : Courbe type de la résistivité d'un supraconducteur en fonction de la température.

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

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

- La température du matériau dépasse la température critique T_c .
- Le champ magnétique extérieur appliqué dépasse une valeur critique appelée champ critique H_c .
- La densité de courant dans le matériau devient supérieure à la densité de courant

critique J_c .

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

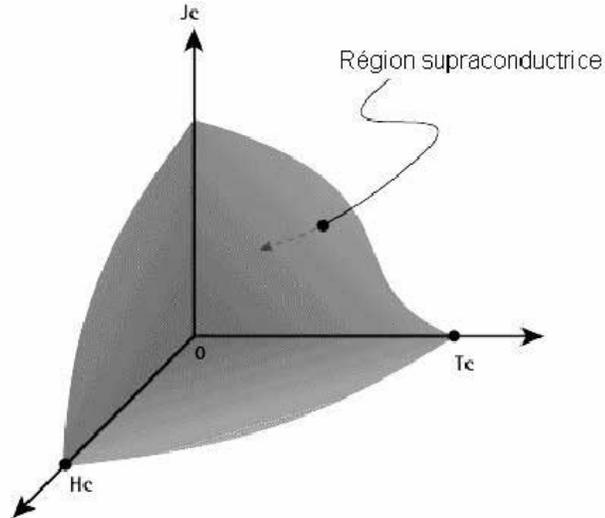


Figure 2 : Surface critique de l'espace (J, H, T) .

A. II. 2. Deux types de supraconducteur

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

En 1950, Ginzburg et Landau [16], après avoir étudié la transition de phase état normal-état supraconducteur, modifient les équations de London et décrivent la variation spatiale d'un paramètre d'ordre (Ψ) et de la densité de superélectrons (n_s) entre la surface et l'intérieur d'un supraconducteur. Cette variation n'est pas brutale mais se produit progressivement sur une distance notée ξ , appelée longueur de cohérence.

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

l'interface, faisant apparaître une énergie résiduelle : l'énergie de surface. Selon la valeur de cette énergie, deux types de supraconducteurs existent :

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

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

Lorsqu'un supraconducteur de type II, refroidi en dessous de T_c , est soumis à un champ magnétique croissant H , il passe par plusieurs états (figure 3). Le matériau est jusqu'au champ de première aimantation (H_{c1}) dans un état diamagnétique parfait. Pour H supérieur à H_{c1} , les vortex pénètrent dans le matériau qui se trouve alors dans l'état mixte. Le nombre de vortex va augmenter avec H jusqu'à ce que le matériau passe dans l'état normal au-delà du champ critique H_{c2} .

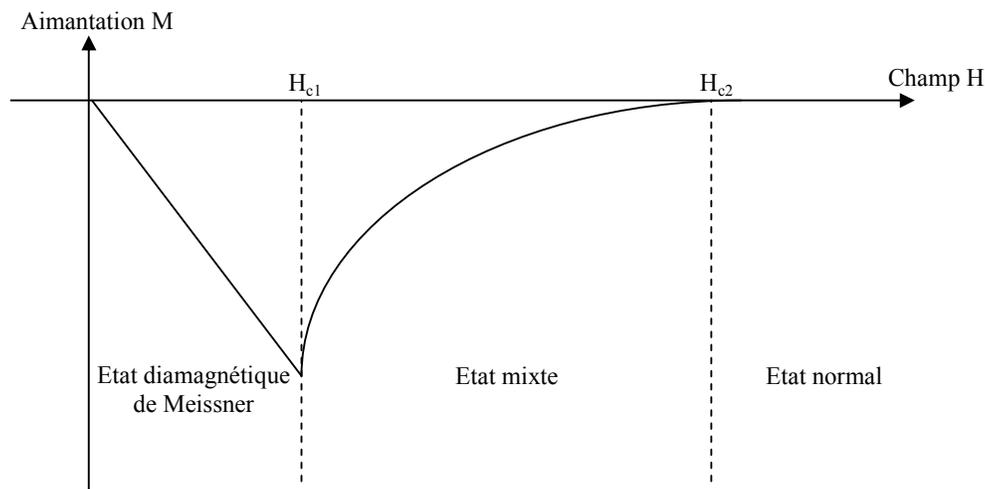


Figure 3 : Courbe d'aimantation d'un supraconducteur de type II.

A. II. 3. Densité de courant critique

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

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

$$\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \vec{B}$$

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

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

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

B. Les oxydes supraconducteurs de type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$

B. I. Historique

La famille des supraconducteurs dits au bismuth, de formule générique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ est composée de trois phases principales. La première phase de cette famille, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ ($\text{Bi}2201$), fut synthétisée à Caen par l'équipe du professeur B. Raveau en 1987 [17]. Elle correspond à $n=1$ et possède une température critique de 20 K. Un an plus tard, Maeda et al. [5] synthétisaient le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($n=2$) dit « phase $\text{Bi}2212$ » dont la température critique est couramment de 85 K. Ensuite, Tarascon et al. [6] ont porté la T_c à 110

K avec la phase appelée « Bi2223 » de formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ pour $n=3$.

B. II. Structures cristallographiques

Les phases de la famille $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ sont de symétrie orthorhombique. La structure cristallographique de ces oxydes est basée sur l'intercroissance de quadruple feuillets de type NaCl, SrO/BiO/BiO/SrO avec soit un feuillet CuO de type pérovskite pour le Bi2201, soit des feuillets CuO/Ca/CuO ou CuO/Ca/CuO/Ca/CuO de type pérovskite pour Bi2212 et Bi2223 respectivement.

Les paramètres cristallins de la maille élémentaire de la phase Bi2201 sont $a=5.371\text{Å}$, $b=5.372\text{Å}$, $c=24.59\text{Å}$ [17] avec une simple couche pérovskite formée d'octaèdres CuO_6 (figure 4a).

La phase Bi2212 possède une maille élémentaire de paramètres $a=5.395\text{Å}$, $b=5.39\text{Å}$, $c=30.65\text{Å}$ [18] avec des feuillets de pyramides CuO_5 séparés par un plan calcium (figure 4b).

La phase Bi2223 est décrite par les paramètres de maille élémentaire $a \approx b = 5.4\text{Å}$, $c = 37\text{Å}$ [19] avec un plan carré CuO_4 encadré par deux plans calcium et deux couches de pyramides CuO_5 (figure 4c).

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

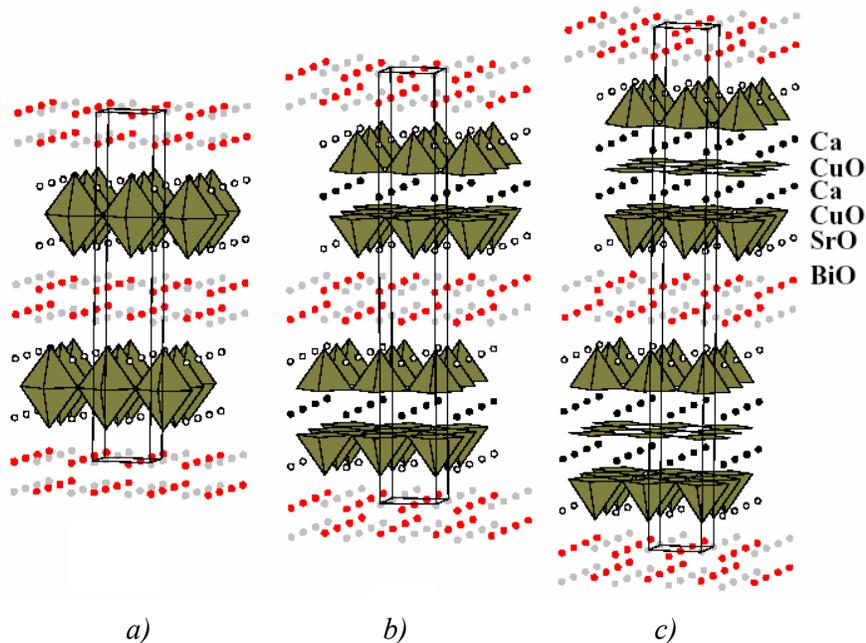


Figure 4 : Structures cristallographiques des phases (a) Bi2201, (b) Bi2212 et (c) Bi2223.

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

| | Paramètre a (Å) | Paramètre b (Å) | Paramètre c (Å) |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ | 5.371 | 5.372 | 24.59 |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ | 5.395 | 5.39 | 30.65 |
| $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ | 5.4 | 5.4 | 37 |

B. III. Propriétés supraconductrices de l'oxyde $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

La phase Bi2223 présente de nombreux avantages par rapport à d'autres supraconducteurs. Comme tous les composés de la famille du bismuth, elle ne possède pas d'élément nocif comme ceux à base de mercure ou de thallium. Avec une température critique de 110 K, la phase Bi-2223 est largement au-dessus de sa température d'utilisation dans l'azote liquide contrairement à $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ou au Bi-2212 qui possèdent des T_c de 92 K et 85 K respectivement. De plus, au niveau de la mise en œuvre, les composés au bismuth présentent une grande inertie par rapport aux agents corrosifs, en particulier H_2O et CO_2 , ce qui en fait des candidats prometteurs de grande potentialité pour des applications. Les propriétés sont aussi peu sensibles au taux d'oxygène contrairement au composé Y123. En revanche, les phases au bismuth sont difficiles à synthétiser à cause de la complexité de leur diagramme de phase. D'autre part, les propriétés sous champ à 77 K des composés au bismuth sont relativement faibles à cause des nombreux joints de grains.

B. III. 1. Anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques

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

(*) Les vecteurs sont notés en gras.

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

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

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

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

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

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

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

Le champ magnétique perpendiculaire à l'orientation moyenne $\bar{\mathbf{c}}$ sera noté : \mathbf{B}_{\perp} .

B. III. 2. Les céramiques massives texturées

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

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

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

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

B. III. 3. Les joints de grains

Ces joints de grains peuvent être de différents types :

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

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

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

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

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

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

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

Cette décroissance est d'autant plus rapide quand le champ est parallèle à l'axe c des grains ($\mathbf{B}_{//}$). En effet, le faible nombre de défauts dans les plans $[\text{CuO}_2]$ facilite le déplacement des vortex (figure 6a) sous l'effet d'une force de Lorentz. On parle dans ce cas de piégeage intrinsèque faible.

Lorsque le champ magnétique est normal à l'axe c (\mathbf{B}_{\perp}), les vortex sont ancrés entre les plans CuO_2 : c'est le piégeage intrinsèque fort (figure 6b). Le courant critique décroît donc plus lentement avec le champ magnétique. Cette décroissance est d'autant plus lente que les grains de la céramique sont bien orientés. Selon cette dispersion angulaire des grains autour du plan moyen de la texture, chaque plaquette subit à la fois une composante du champ parallèle et une autre perpendiculaire à leur axe c.

Ce piégeage intrinsèque est aussi couplé avec d'autres effets de piégeages extrinsèques. La base du piégeage extrinsèque est l'utilisation d'une perturbation locale où le vortex aura tendance, du point de vue énergétique, à placer son cœur. Son efficacité est maximale lorsque

sa taille est proche de celle du cœur de vortex. Les études menées sur les matériaux polycristallins de Bi2223 ont montré qu'il existe de bons candidats au piégeage extrinsèque tels que :

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

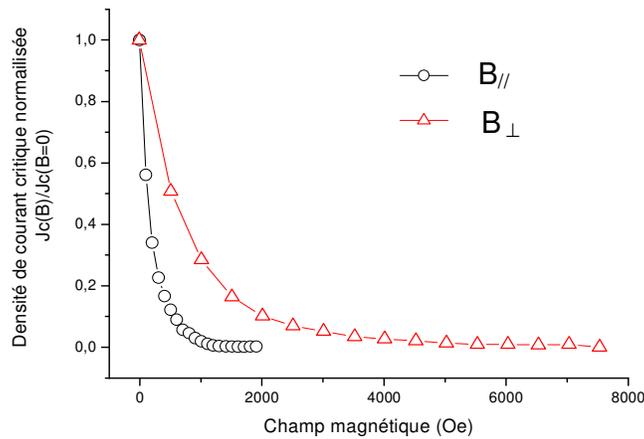


Figure 5 : Allure des courbes représentant la densité de courant critique normalisée en fonction du champ magnétique appliqué \mathbf{B} parallèlement ou perpendiculairement à l'axe c . Echantillon texturé par frittage-forgeage.

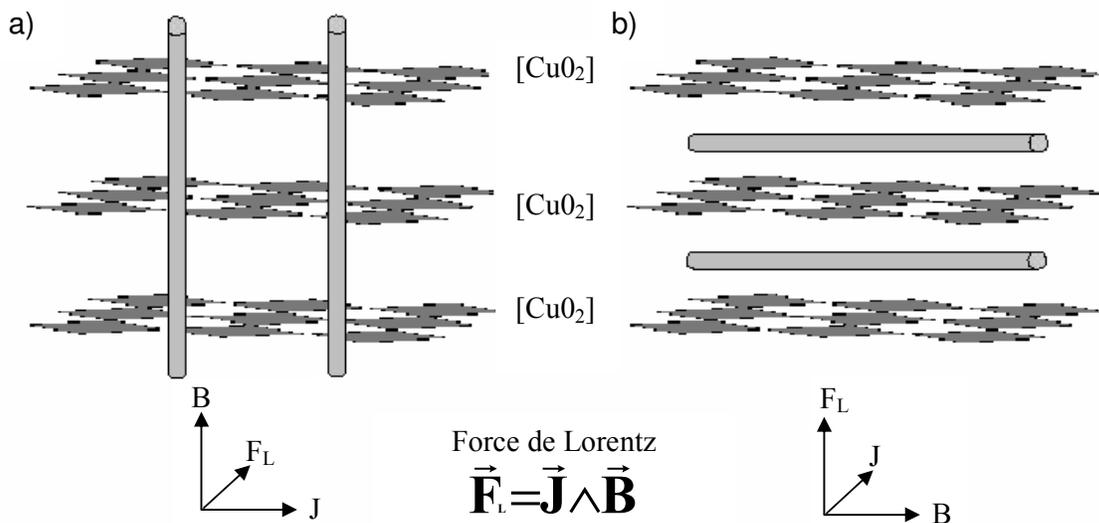


Figure 6 : Piégeage intrinsèque des vortex a) faible et b) fort

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

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

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

B. IV. 1. Composition de la poudre précurseur

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

Takano et al. [63] ont tout d'abord montré que l'incorporation du plomb dans la structure du Bi2223 améliore sa vitesse de formation. L'effet de l'addition de Pb sur la formation de la phase Bi2223 a ensuite été largement étudié [64-66]. A partir de ces études, il a été clairement prouvé que la phase Bi2223 croît à partir de la phase Bi2212 et de phases secondaires telles que Ca_2PbO_4 et CuO. La fusion de la phase Ca_2PbO_4 ($T_f = 822 \text{ }^\circ\text{C}$ sous air [67]) entraîne une fusion partielle des phases secondaires. Ceci permet une meilleure dissolution de ces phases et facilite ainsi la diffusion du cuivre et du calcium vers la phase Bi2212 qui initie la croissance de la phase Bi2223.

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

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

Actuellement, les différents groupes de recherche utilisent une composition moyenne $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3.1}\text{O}_{10+\delta}$.

B. IV.2. Granulométrie de la poudre précurseur

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

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

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

B. IV. 3. Ajout de dopants

Le dopage est une méthode couramment utilisée par les céramistes pour améliorer certaines propriétés (physiques, électriques, mécaniques...) des matériaux. Les dopants jouent le rôle de centres de piégeage extrinsèques des vortex et améliorent ainsi les courants critiques. C'est le cas dans le matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ où les particules d' Y_2BaCuO_5 (Y211) jouent le rôle de centre d'ancrage et contribuent à l'augmentation de J_c [77].

Différentes études ont aussi été menées sur les composés Bi2223 texturés et les résultats ne vont pas tous dans le même sens. Certains auteurs stipulent que l'addition de particules non supraconductrices augmente les courants critiques [59-62] alors que d'autres prétendent le contraire [78-79]. Ces particules sont très diverses : B_2O_3 , nano-MgO, -SiC ou - ZrO_2 , MgO-whiskers.... Les conclusions sont par ailleurs difficiles à corréliser car les procédés de mise en forme et les techniques de caractérisation peuvent différer d'une étude à l'autre.

B. IV. 4. Optimisation du procédé de texturation

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

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

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

Problématique

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

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

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

Références bibliographiques

- [1] Kammerlingh Onnes, *Leiden Comm.* (1911) 120b, 124C
- [2] J. G. Bednorz, K.A. Müller, *Zeitschrift für Physik B* **64** (1986) 189
- [3] C. Michel, B. Raveau, *Revue de Chimie Minérale* **21** (1984) 407
- [4] M. K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908
- [5] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L209
- [6] J. M. Tarascon, W. R. Mc Kinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* **38** (1988) 8885
- [7] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138
- [8] M. Nunez-Rigueiro, J. L. Tholence, E. V. Antipov, J. J. Capponi, M. Marezio *Science* **262** (1993) 97
- [9] P. Chu, *Nature* **365** (1993) 323
- [10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63
- [11] G. Grasso, A. Malagoli, C. Ferdeghini, S. Roncallo, V. Braccini, A. S. Siri, *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001)230
- [12] H. L. Suo, C. Beneduce, X. D. Su, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* **15** (2002) 1058
- [13] B. A. Glowacki, M. Majoros, M. Vickers, J. E. Evetts, Y. Shi, I. McDougal, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 193
- [14] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21** (1933) 787
- [15] F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc.* **A149** (1935) 72
- [16] P. L. Ginzburg, L. D. Landau, *Zh. Eksperin. Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064
- [17] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **68** (1987) 421
- [18] K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L1661
- [19] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, Y. Matsui, M. Onada, K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L556
- [20] G. Heine, W. Lang, X. L. Wang, X. Z. Wang, *Proceedings of EUCAS 97*, The Netherlands, 1061

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

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

- [66] T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura, K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11** (1988) L2055
- [67] T. Uzumaki, K. Yamanaka, N. Kamehara, K. Niwa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L75
- [68] H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28** (1989) L967
- [69] J. L. MacManus-Driscoll, J. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, R. B. Beyers, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 2305
- [70] E. Yanagisawa, D. R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **27** (1988) L1460
- [71] Q. Li, K. Brodersen, H. A. Hjuler, J. Freltoft, *Physica C* **217** (1993) 360
- [72] X-d. Su, J-m. Yoo, J-w. Ko, H-d. Kim, H-s. Chung, Z.Q. Yang, G-w. Qiao, *Physica C* **331** (2000) 285
- [73] W. Pachla, P. Kovac, I. Husek, R. Diduszko, A. Presz, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 631
- [74] W. J. Kim, S. C. Kwon, H.J. Lee, H. G. Lee, G. W. Hong, I. H. Kuk, *Physica C* **294** (1998) 147
- [75] J. Jiang, J. S. Abell, *Physica C* **296** (1998) 13
- [76] N. V. Vo, J. O. Willis, D. E. Peterson, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* **299** (1998) 315
- [77] M. Murakami, K. Yamaguchi, H. Fujimoto, N. Nakamura, T. Taguchi, N. Koshizuka, S. Tanaka, *Cryogenics* **32** (1992) 930
- [78] Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, *Physica C* **250** (1995) 247
- [79] Y. S. Yuan, M. S. Wong, S. S. Wang, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 8
- [80] J. G. Noudem, D. Bourgault, J. M. Barbut, P. Tixador, R. Tournier, *Physica C* **349** (2001) 47