

Chapitre V

Réalisation de dépôts d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Après avoir étudié la stabilité des suspensions ainsi que la cinétique de dépôt, la réalisation de films d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ est entreprise. Ce chapitre a pour objectif la formation de dépôts possédant des propriétés supraconductrices. De nombreuses expériences sont menées afin d'apprécier l'influence des différents paramètres expérimentaux sur la qualité des films épais.

Dans un premier temps, nous évaluons l'influence du solvant sur la microstructure des dépôts produits. En effet, dans le chapitre III consacré à la mise en suspension des particules solides, nous avons montré l'importance du solvant sur la stabilisation de la suspension. L'acétone (avec iode) et le butanol ont donné les meilleurs résultats de stabilité. Nous comparons dès lors la qualité des dépôts produits dans ces deux solvants.

Après la réalisation d'un dépôt homogène, l'application d'un traitement thermique est nécessaire afin d'obtenir des dépôts présentant des propriétés supraconductrices. Dans une seconde section, nous examinons l'influence de la température ainsi que l'atmosphère de recuit sur la supraconductivité des dépôts. Un traitement thermique optimal est ainsi déterminé.

De même, le nombre de couches déposées successivement est apparu comme essentiel pour la qualité finale des dépôts. Le nombre de couches ainsi que le temps de dépôt par couche sont donc investigués dans une dernière section.

Description expérimentale

Formation des dépôts

Les suspensions et les dépôts ont été réalisés selon les conditions du tableau 5.1. Dans la suite de ce chapitre V, nous appellerons « conditions de formation standards » les paramètres de suspension et électrophorétiques repris dans le tableau 5.1. Les temps de dépôt peuvent changer mais ceux-ci sont alors précisés. Le nombre de cycles de dépôt est également indiqué.

Tableau 5.1 : Conditions de formation standards de dépôts électrophorétiques.

Suspension	1 g d'YBCO dans 100 ml de solvant 20 mg I_2 (0 mg dans les alcools) Dispersion durant 20 s avec la sonde à ultrasons (UP400S, hielscher, 24 kHz, 53 W/cm ²) suivie de 15 min d'agitation.
Paramètres électrophorétiques	Distance inter-électrodes : 10 mm Tension : 200 V Durée de dépôt : variable Cathode de Ni : 15×40×0,5 mm (longueur *largeur*épaisseur) Ag : 8×40×0,25 mm Anode (contre-électrode) de Ni : 28×40×0,5 mm Légère agitation durant le dépôt

La poudre utilisée est de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ provenant de la firme Alfa-Aesar (pureté : 99.9%). Les solvants organiques (éthanol, isopropanol, butanol, acétone, isobutylméthylcétone) employés pour les suspensions sont de grade « technique ».

Deux types de substrats ont été utilisés : l'argent Ag et le nickel Ni. Le premier est connu pour sa compatibilité chimique avec l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ tandis que le second lui est par contre néfaste [Skakle-1998], mais reste un des seuls supports envisageables pour les supraconducteurs HTS. Nous détaillerons l'importance du substrat pour les dépôts supraconducteurs dans la seconde section. Les électrodes d'Ag et de Ni proviennent de la firme Goodfellow. L'épaisseur des plaques d'Ag et de Ni est de 0.25 mm et 0.5 mm respectivement avec une pureté de 99.95 et 99 %. Les électrodes sont d'abord dépolissées et dégraissées grâce au traitement suivant :

1. Nettoyage initial à l'eau puis séchage.
2. Trempage dans du trichloroéthylène avec ultra-sons (15 minutes) puis séchage.
3. Uniquement pour Ni : bain chaud à 70°C de H_2O_2 /acide formique/ H_2O (rapport en volume 45/10/45 respectivement). Puis séchage.
4. Nettoyage final dans l'acétone puis séchage.

Le système électrophorétique (générateur de tension, cellule, chronomètre) utilisé ainsi que les différentes étapes de dépôt (dispersion de la poudre, immersion des électrodes dans la suspension, application de la tension électrique, retrait des électrodes de la suspension) sont identiques à ce qui a été décrit dans la partie *description expérimentale* du chapitre IV.

Caractérisation microstructurale

Afin d'étudier la microstructure des dépôts, des coupes transversales polies d'échantillons ont été analysées par microscopie électronique à balayage. En plus du mode classique SE (Secondary Electrons), le mode de détection BSE (Back Scattered Electrons) a été utilisé afin de mettre en évidence la formation éventuelle de phases secondaires. Le mode BSE est basé sur les électrons rétrodiffusés provenant de l'échantillon bombardé par le faisceau d'électrons primaires. Selon l'élément, une rétrodiffusion électronique sera plus ou moins importante et un contraste pourra être observé en fonction du nombre atomique des éléments (annexe A).

Remarquons qu'ayant examiné de nombreux dépôts durant notre travail, nous ne pouvons pas affirmer que l'observation d'un dépôt décroché du substrat en coupe transversale est synonyme d'un dépôt non-adhérent au substrat. Seule la manipulation après recuit (découpe, chocs...) peut nous aider à estimer qualitativement si le dépôt est adhérent ou non.

Afin d'évaluer la densité relative des dépôts, nous avons réalisé des analyses d'images à l'aide du logiciel Lucia (Mutech, version 4.81). Ce programme permet de calculer la densité par contraste entre les zones d'YBCO (claires) et les zones poreuses (noires) sur une surface identique de chaque dépôt.

Traitement thermique

Les dépôts ont subi un traitement thermique dans deux types de fours :

- un four classique (Carbolite CWF1200) : la température désirée est atteinte avec une vitesse de chauffe contrôlée sous atmosphère ambiante. Ce type de four a été utilisé pour les recuits de dépôt sous air.
- un four tubulaire (Nabertherm R60/750/12-P320) : comme pour le four classique, une durée de recuit à une température déterminée est imposée. La géométrie du four permet de faire passer un flux de gaz dans le réfractaire supportant l'échantillon. Ce type de four est employé pour les traitements thermiques sous Ar et pour l'oxygénation du supraconducteur.

Détermination des propriétés supraconductrices

La température critique T_c

Nous définissons la température critique T_c comme étant la température pour laquelle la résistance électrique du matériau est couverte par le bruit de fond de l'appareillage de mesure. Nous considérons alors la résistance électrique comme nulle. Ce point est localisé par la mesure de la résistance électrique durant l'abaissement de température de 300 K à 10 K. La méthode aux 4 bornes a été utilisée et est illustrée à la figure 5.1. Cette méthode est basée sur la mesure d'une différence de potentiel durant l'injection d'un courant électrique d'intensité connue, tout en modifiant progressivement la température de l'échantillon. Grâce à l'injection de courant (2 bornes) et à la mesure de potentiel (2 bornes) en deux endroits différents, il est possible de s'affranchir de la résistance électrique des contacts ainsi que d'un éventuel effet Joule local. Un champ magnétique peut également être appliqué durant la mesure.

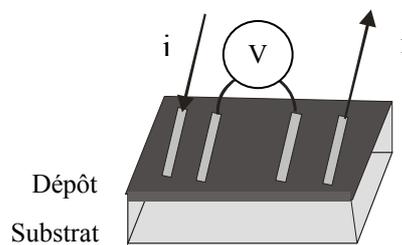


Fig. 5.1 : Représentation de la méthode des 4 bornes.

Le graphique de la résistance électrique en fonction de la température permet de situer la transition de l'état normal vers l'état supraconducteur. La largeur de la transition est une indication de la qualité des dépôts (phases secondaires, oxygénation, fissures...). Nous avons exprimé la résistance électrique par le rapport $R/R_{96\text{ K}}$ où le dénominateur est la résistance électrique à 96 K. Ce choix est totalement arbitraire. La limite de sensibilité de l'appareil de mesure est de l'ordre de 10 nanovolts.

Il est également possible de déterminer la température critique par l'évaluation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température. Pour cette mesure, l'échantillon sous forme de poudre est placé dans un champ magnétique sinusoïdal. La réponse magnétique de l'échantillon est ensuite mesurée par la force électromotrice induite à travers une bobine de mesure entourant l'échantillon. La susceptibilité magnétique (χ_{AC}) en fonction de la température est alors enregistrée et la température critique peut être déterminée.

La densité de courant critique J_c

Après avoir déterminé une température critique supérieure à la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K), nous avons effectué des mesures de densité de courant critique J_c . La méthode consiste à mesurer la différence de potentiel entre deux électrodes fixées sur le matériau en fonction du passage d'un courant électrique au travers de l'échantillon. Lorsque le matériau est dans un état supraconducteur, aucune différence de potentiel n'existe entre deux bornes, même si le matériau est parcouru par un courant électrique. A partir d'un courant critique, I_c , une différence de potentiel apparaît indiquant la perte de la supraconductivité. Après avoir déterminé ce paramètre I_c , il est possible de calculer la densité de courant critique J_c par la formule $J_c = (I_c/A)$ où A est la section parcourue par le courant. En réalité un critère est nécessaire pour définir J_c car la transition supraconductrice n'est pas abrupte. On prend comme critère $I = I_c$ quand la tension par cm mesurée vaut $1 \mu\text{V/cm}$.

1. Influence du solvant

Les résultats rapportés dans la littérature sont peu cohérents concernant l'influence du solvant sur la qualité des dépôts. Certains travaux obtiennent de meilleurs résultats avec l'acétone, d'autres avec le butanol et d'autres encore avec des mélanges d'alcools. A titre d'exemple, Ondoño-Castillo et Casañ-Pastor ont choisi l'isobutylméthylcétone (avec iode) après essais dans l'acétone, le méthanol et l'éthanol [Ondoño-1996]. Ochsenkühn-Petropulu et al. essayèrent le 1-butanol (avec et sans iode), l'acétone (avec et sans iode), et un mélange 1-butanol/1-propanol [Ochsenkühn-1998]. En se basant sur la vitesse de dépôt, ils choisirent un mélange 1-butanol/1-propanol (1:9 vol.). Das Sharma et al. utilisèrent un mélange butanol/trichloréthylène (3:1) car les autres alcools (méthanol, éthanol, propanol et butanol) n'ont pas permis de former des dépôts adhérents [DasSharma-1993]. Les comparaisons de l'influence du solvant sur l'EPD s'arrêtent là et la plupart des travaux sont réalisés directement dans l'acétone (la majorité avec iode). Nous avons donc expérimenté l'influence de deux grandes classes de solvants, alcool et cétone, sur la microstructure des dépôts.

1.1 Cinétique de dépôt

1.1.1 Alcools

En premier lieu, nous avons mesuré la masse déposée pour 5 minutes de dépôt en fonction du solvant (figure 5.2) dans les conditions du tableau 5.1. Dans le cas du butanol, deux dépôts durant 15 et 30 minutes ont également été examinés.

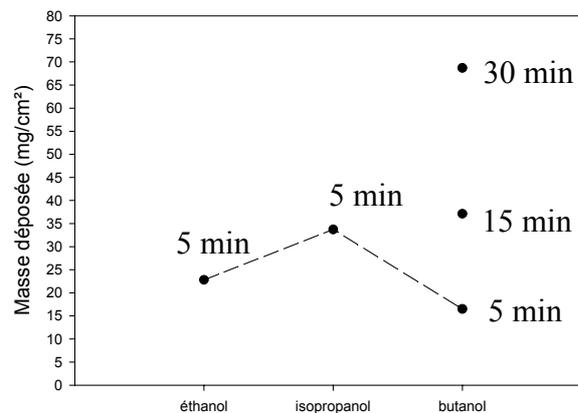


Fig. 5.2 : Masse déposée en fonction du solvant.

Nous observons que la masse déposée est la plus grande pour une suspension à base d'isopropanol. La vitesse de dépôt est dans l'ordre :

$$\text{butanol} < \text{ethanol} < \text{isopropanol}$$

C'est donc dans le butanol que la vitesse de dépôt semble être la plus lente. Il faut 15 minutes de dépôt pour atteindre approximativement la masse déposée en 5 minutes dans l'isopropanol. Nous pouvons discuter des paramètres influençant ce résultat à partir de l'équation de Henry (5.1).

$$\mu_e = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(\kappa a)}{3 \cdot \eta} \quad (5.1)$$

μ_e : mobilité électrophorétique
 ε : permittivité du milieu
 ζ : potentiel zêta
 $f(\kappa a)$: fonction de Henry
 η : viscosité

Si nous considérons que le potentiel ζ est semblable dans un même type de solvants (mécanisme de charge identique), nous voyons que les deux paramètres pertinents sont la permittivité diélectrique ϵ et la viscosité η . La première constante est de 24, 20 et 17 pour l'éthanol, le n-propanol et le n-butanol respectivement. La mobilité électrophorétique devrait donc diminuer de l'éthanol au butanol selon ce facteur. La viscosité évolue en sens inverse, 1.2, 2.3 et 3, mais se situe au dénominateur de l'équation 5.1. Selon ces deux paramètres et l'équation 5.1, l'éthanol devrait permettre la vitesse de dépôt la plus élevée. Or nos expériences ont montré une plus grande vitesse de dépôt dans l'isopropanol. Nous expliquons cette observation par l'instabilité de la suspension d'éthanol. Des agrégats sont rapidement formés dans l'éthanol et ne permettent donc plus la migration de fines particules, ce qui diminue finalement la masse déposée. Nous avons en effet observé la mauvaise homogénéité de surface des dépôts dans l'éthanol.

1.1.2 Cétones

La cinétique dans les cétones additionnées d'iode est bien plus rapide que dans les alcools. Nous avons déjà étudié la cinétique de dépôt dans le milieu acétone/iode. Nous présentons à nouveau la courbe cinétique à la figure 5.3.

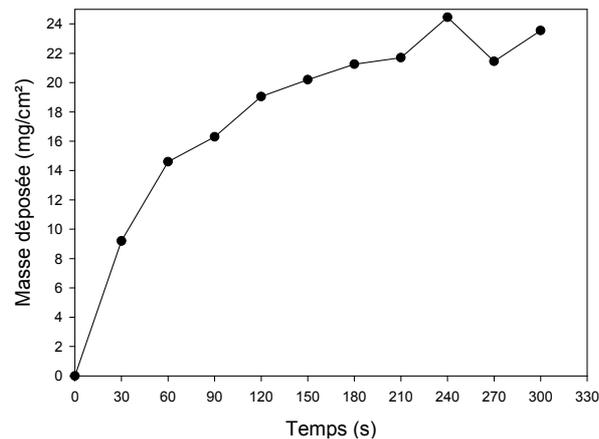


Fig. 5.3 : Cinétique de dépôt dans l'acétone/iode.

1.2 Microstructure des dépôts

1.2.1 Alcools

Dans la série des alcools, nous avons montré dans le chapitre III que la vitesse de sédimentation diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée des alcools aliphatiques primaires (méthanol, éthanol, propanol, butanol). Le dépôt formé à partir d'une suspension d'éthanol est assez peu homogène en surface et une amélioration est visible avec l'isopropanol (non-montré). Pour le butanol, l'homogénéité de surface est également assez bonne. Cependant, la viscosité plus grande du butanol rend plus délicat le retrait du dépôt hors de la suspension. Il est nécessaire de retirer doucement et en continu les électrodes, sinon des irrégularités apparaissent à la surface du dépôt. De plus, l'évaporation plus lente du n-butanol (T° évaporation : 117°C) nécessite une manipulation minutieuse durant le temps de séchage qui est plus long que pour les autres alcools (T° évaporation éthanol et 1-propanol : 78°C et 97°C respectivement). Les figures 5.4, 5.5 et 5.6 présentent la microstructure des dépôts réalisés durant 5 minutes à 200 V dans l'éthanol, l'isopropanol et le n-butanol respectivement. Ces dépôts sur Ni ont été recuits à 930°C durant 12 heures.

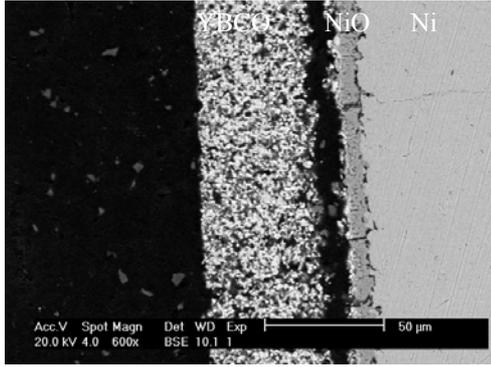


Fig. 5.4 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO réalisé dans l'éthanol (200 V, 5 min).

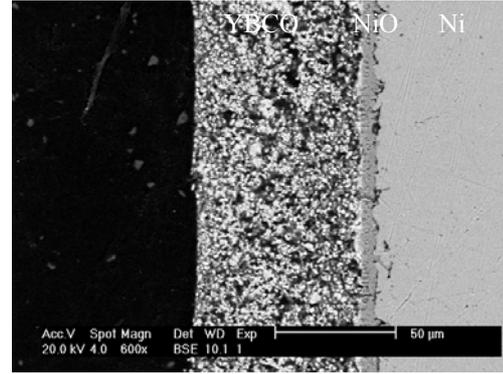


Fig. 5.5 : Micrographie électronique d'un dépôt réalisé dans l'isopropanol (200V, 5 min).

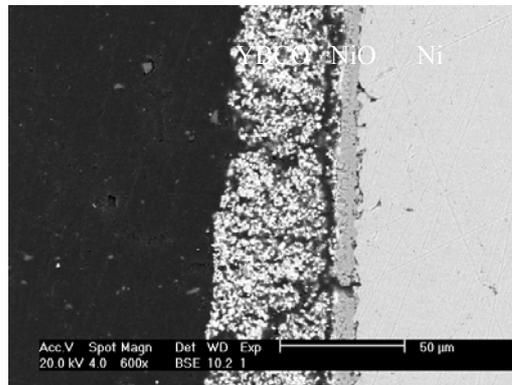


Fig. 5.6 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO réalisé dans le n-butanol (200 V, 5 min).

La comparaison des figures 5.4, 5.5 et 5.6 indique qualitativement une densité similaire des dépôts quel que soit le solvant. Nous observons également la formation d'une couche de NiO suite au traitement thermique. Dans le cas du butanol, l'homogénéité du dépôt semble être moins bonne (figure 5.6). L'épaisseur est par contre différente pour chaque solvant comme le rapporte le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Epaisseur des dépôts réalisés à partir de suspensions de différents alcools (200 V, 5 min).

Solvant	Epaisseur (µm)
Ethanol	46
Isopropanol	67
Butanol	45 à 78

Comme attendu à la suite des mesures de masse déposée, l'épaisseur la plus faible est mesurée pour le dépôt dans l'éthanol (46 µm) suivi de celui dans l'isopropanol (67 µm). Pour le n-butanol, le dépôt est assez irrégulier et une épaisseur comprise entre 45 et 78 µm est mesurée.

Nous avons également observé la microstructure de dépôts réalisés à partir de suspensions de n-butanol à 200 V durant 15, 30 et 45 minutes. Les figures 5.7, 5.8 et 5.9 présentent les micrographies électroniques sur Ni de ces films.

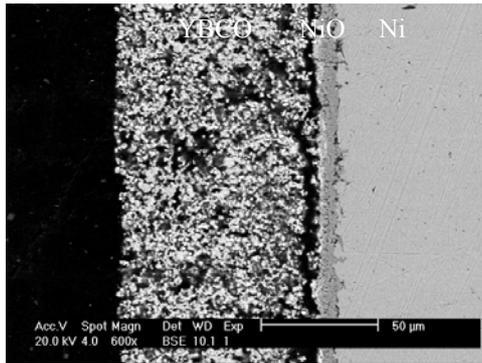


Fig. 5.7 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO réalisé dans le n-butanol durant 15 min (200 V).

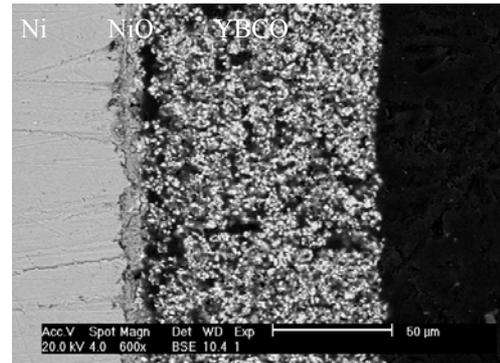


Fig. 5.8 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO réalisé dans le n-butanol durant 30 min (200 V).

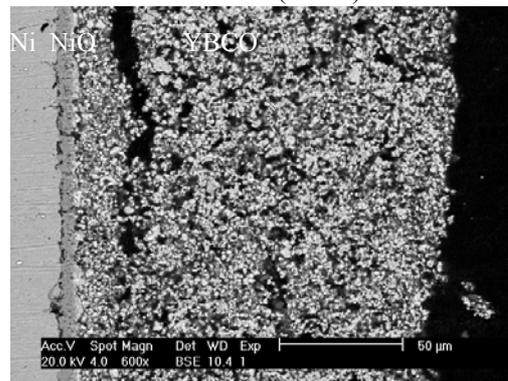


Fig. 5.9: Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO réalisé dans le n-butanol durant 45 min (200 V).

De manière générale, la densité est plus ou moins égale quelle que soit la durée d'application de la tension. L'épaisseur varie selon le tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Epaisseur des dépôts réalisés à partir de suspensions dans le n-butanol après différents temps de dépôt.

Durée de dépôt (min)	Epaisseur (µm)
5	45 à 78, irrégulier
15	78
30	95
45	140-150

Comme attendu, une augmentation de l'épaisseur est enregistrée avec le temps de dépôt à 200 V. Après 45 minutes, le dépôt montre plus de macrofissures qu'après 15 et 30 minutes. Déposer au-delà de 30 minutes dans le butanol engendrerait donc des défauts. De plus, une moins bonne adhérence du dépôt après traitement thermique est également observée.

1.2.2 Cétone

Nous avons comparé la microstructure de dépôts obtenus dans deux solvants possédant une fonction cétone : l'acétone et l'isobutylméthylcétone (4-méthyl-2-pentanone). Les microstructures de dépôts réalisés (200 V, 3 min) dans l'acétone (+I₂) et l'isobutylméthylcétone (+ I₂) sont présentées sur les figures 5.10 et 5.11.

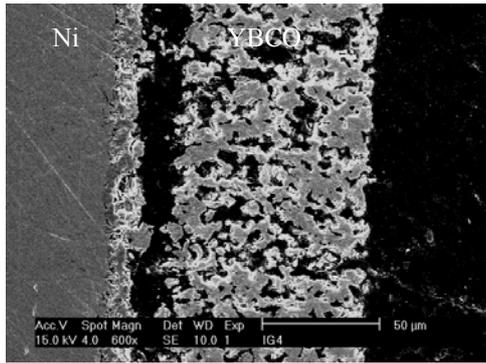


Fig. 5.10 : Micrographie électronique d'un dépôt réalisé dans l'acétone/iode durant 3 minutes (200 V).

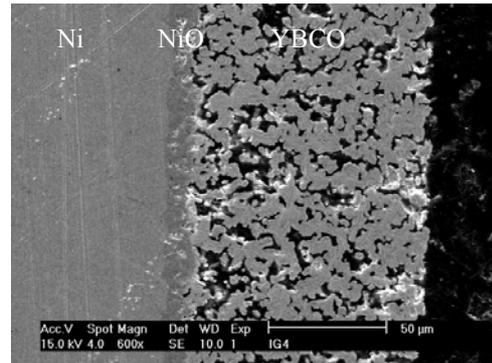


Fig. 5.11 : Micrographie électronique d'un dépôt réalisé dans l'isobutylméthylcétone/ I_2 durant 3 minutes (200 V).

Bien qu'un décrochage du dépôt après polissage dans l'acétone soit observé sur la figure 5.10, les dépôts réalisés dans l'isobutylméthylcétone sont moins adhérents que ceux réalisés dans l'acétone. Au niveau de la microstructure, le dépôt dans l'acétone donne des pores plus importants (figure 5.10) mais moins nombreux que dans l'isobutylméthylcétone (figure 5.11). Dans ce dernier, une multitude de trous sont présents mais leur taille est plus faible que dans le cas de l'acétone. Il est à remarquer que l'épaisseur est toujours plus grande dans l'isobutylméthylcétone : 96 µm au lieu de 80 µm dans l'acétone.

Comme dans le cas du butanol, nous avons observé que la microstructure des dépôts réalisés dans l'acétone/iode ne varie pas avec le temps de dépôt. La densité des dépôts ne peut donc être améliorée par l'augmentation de la durée du dépôt électrophorétique.

Nous avons ensuite examiné l'influence de la tension électrique appliquée sur la compacité des dépôts produits. Dans le chapitre IV consacré à la cinétique, nous avons déjà remarqué qu'à partir de 300 V, l'homogénéité des dépôts produits se dégrade. En dessous de 50 V, la migration des particules devient très lente. Les figures 5.12 et 5.13 présentent les microstructures de dépôts réalisés à 50 et 200 V.

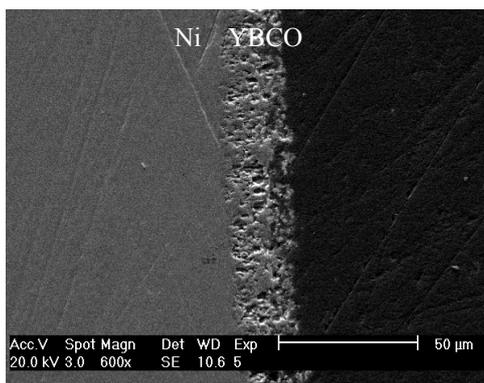


Fig. 5.12 : Micrographie électronique d'un dépôt réalisé à 50 V durant 1 min.

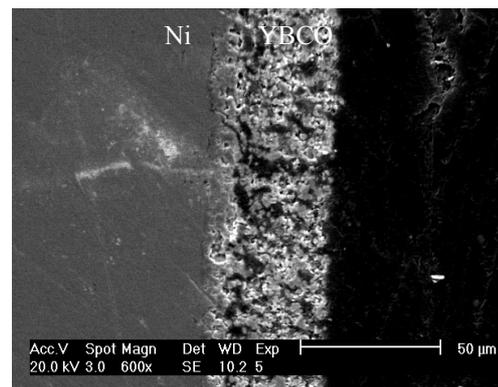


Fig. 5.13 : Micrographie électronique d'un dépôt réalisé à 200 V durant 1 min.

Nous ne pouvons mettre en évidence aucune augmentation de la compacité du dépôt avec l'augmentation de la tension entre les deux électrodes. Néanmoins, une tension trop faible (<100 V) ou trop élevée (>300 V) n'est pas favorable à la cinétique de dépôt ni à l'homogénéité des dépôts.

En conclusion, nous avons sélectionné l'acétone, avec iode, comme solvant pour nos suspensions pour deux raisons :

- Contrairement aux alcools, l'homogénéité en surface du dépôt et la reproductibilité sont meilleures.
- A l'inverse de l'isobutylméthylcétone, l'adhérence des dépôts sur le substrat est toujours assurée.

2. Optimisation du traitement thermique

Après la mise en application du procédé de dépôt électrophorétique, nous avons obtenu ci-dessus la formation de dépôts adhérents sur la cathode. Néanmoins, un traitement thermique est nécessaire :

- D'une part, une consolidation et une densification du film doivent être réalisées. De manière générale, un palier à haute température est effectué pour tous les dépôts céramiques afin d'obtenir la densité maximale de la pièce. Dans le cas des supraconducteurs HTS, il est de plus essentiel de produire des connexions fortes entre les grains. En effet, en plus du courant intragrain, un courant intergrain est nécessaire afin d'obtenir de bonnes propriétés supraconductrices. Une connectivité maximale entre les grains du dépôt doit donc être recherchée.
- D'autre part, et spécifiquement pour les supraconducteurs de type ReBaCuO , la bonne stœchiométrie en O_2 du composé supraconducteur est essentielle. Pour ce faire, un recuit vers 500°C durant quelques heures sous O_2 est nécessaire et suffisant [Rao-1993]. Pour des échantillons très denses, il est possible que l'étape d'oxygénation induise certaines fissures suite au passage de la phase cristallographique tétragonale à la phase orthorhombique. Cependant, nous avons considéré que cette étape de recuit n'influence pas la microstructure de nos dépôts (peu dense). Nous avons effectué ce palier uniquement dans l'optique de caractérisations électriques et magnétiques.

Propriétés chimiques de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

La découverte du composé supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ en 1987 [Wu-1987] engendra une recherche intense sur les propriétés physiques mais aussi chimiques de cette céramique. Par rapport aux supraconducteurs à basse température critique (métaux et alliages), la difficulté expérimentale de mise en œuvre des céramiques supraconductrices réside dans la nature granulaire et la composition multi-élémentaire de ce matériau. La formation de nombreuses phases est possible comme en témoigne le diagramme ternaire ($\text{BaO-CuO-Y}_2\text{O}_3$) [Clarke-1987]. Un diagramme de phase bidimensionnel (pseudo-binaire) peut également être tracé dans la région d'intérêt comme sur la figure 5.14 [Jin-1988, Salama-1994, Vandewalle-1998].

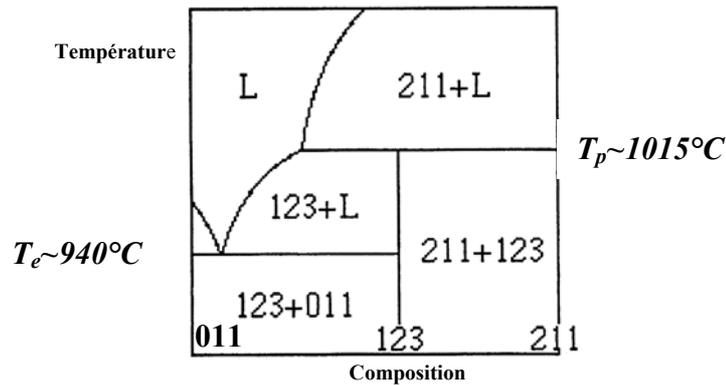


Fig. 5.14 : Diagramme schématisé de phase pseudo-binaire du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (011= BaCuO_2 ; 123= $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$; 211= Y_2BaCuO_5 ; L=liquide ; T_e = température eutectique ; T_p = température péritectique) [Vandewalle-1998].

Partant du composé stœchiométrique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y-123 ou 123), un point caractéristique d'intérêt apparaît sur le diagramme de phases lors de l'augmentation de température : le point péritectique caractérisé par sa température de décomposition péritectique T_p . A cette température, une fusion incongruente se produit, ce qui signifie que l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se décompose en Y_2BaCuO_5 (211) et en une phase liquide (L = phase riche en Ba et Cu). Dans le cas de l'Y-123, cette température se situe vers 1015°C sous air et pression ambiante.

Influence du substrat

Le recuit ou « sintering » consiste à consolider et densifier la céramique. Pour les céramiques traditionnelles, des températures comprises entre 1200 et 1600°C sont couramment appliquées. Contrairement à la majorité de céramiques déposées par EPD, il n'est pas possible de chauffer le dépôt d'YBCO à de telles températures. En effet, chauffer le film d'YBCO au-delà d'environ 1015°C (T_p) sous air conduit à une décomposition péritectique du composé et donc in fine à une destruction des propriétés supraconductrices.

Afin de densifier au maximum la céramique, il est donc nécessaire de s'approcher de la température péritectique, sans la dépasser. Une autre contrainte de recuit capitale apparaît : le substrat. Le substrat supporte le film et subit également le traitement thermique. Il est donc indispensable d'en tenir compte. Rappelons deux caractéristiques principales du support :

- La compatibilité chimique

Lors du traitement thermique, des interactions chimiques peuvent se produire et une diffusion d'un ou plusieurs éléments du substrat vers la couche supraconductrice peut se manifester. Tout élément chimique qui déforme la maille cristallographique par substitution des éléments de l'Y-123 perturbe la conduction électrique dans le composé. La substitution peut se faire sur les différents sites de la structure cristallographique : sur le site de l'Y, sur le site du Ba, sur le site du Cu ou bien sur plusieurs sites à la fois. Enormément de travaux ont été effectués afin de substituer ces cations et ainsi étudier l'influence de l'incorporation d'autres éléments que ceux de l'YBCO. La publication de Skakle constitue un excellent résumé relatif à cette problématique [Skakle-1998].

Une voie de recherche intense pour circonvenir au problème de compatibilité chimique entre le substrat et le film supraconducteur est la formation d'une couche tampon. Cette couche est déposée sur le substrat avant la couche supraconductrice et agit de ce fait comme une barrière à la diffusion des éléments du substrat.

- Le coefficient de dilatation thermique

Le tableau 5.4 reprend les valeurs de coefficient de dilatation thermique (linéaire) ainsi que les températures de fusion de substrats métalliques généralement utilisés comme support pour les films supraconducteurs (avec ou sans couches tampons).

Tableau 5.4 : Propriétés de différents substrats métalliques d'intérêt [Xu-2003].

Matériau	Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	7.9	~1015 (T° péritectique)
Ag	18.9-25	961
Au	14	1063
Cu	17	1083
Inox (302 : Fe-Cr _{19%} -Mn _{2%})	16	1420
Ni	13-17.4	1455
Fe	12	1534

Un substrat adéquat pour l'YBCO doit avoir une dilatation thermique la plus proche possible de celle du composé céramique. Nous pouvons remarquer dans le tableau 5.4 que tous les substrats métalliques ont un coefficient de dilatation thermique élevé. Des contraintes lors du traitement thermique pourront alors apparaître.

D'autres facteurs peuvent être considérés dans la sélection d'un substrat selon l'application finale recherchée : les propriétés diélectriques, magnétiques et mécaniques ainsi que les dimensions disponibles et le coût¹.

Principaux substrats métalliques envisageables pour la supraconductivité

Ag

L'Ag ne détruit pas la supraconductivité et pourrait même l'améliorer [Chuang-1995, Skakle-1998, Mendoza-2000,]. Aucune couche tampon n'est donc nécessaire avec ce type de substrat. Deux défauts majeurs sont néanmoins à citer : son faible point de fusion et son coût. Le premier point impose un traitement thermique qui ne doit pas dépasser 961°C. Or la densification de l'YBCO ne se déroule qu'à proximité de la température péritectique (~1015°C sous air). Le second point, le prix élevé de l'Ag, est évidemment un facteur limitant pour des applications industrielles.

Au

L'Au est envisageable comme substrat car sa nocivité vis-à-vis de la céramique supraconductrice est faible [Skakle-1998]. Par contre, son coût élevé est un frein important à son utilisation, même en très faible quantité.

Ni

Le Ni est le substrat le plus employé dans le domaine de films supraconducteurs : sous forme d'alliage ou pur, sous forme texturée ou non, avec ou sans couche tampon. Son haut point de fusion et ses bonnes propriétés mécaniques font de lui un substrat de choix. Pour des applications bien précises, de nombreux alliages (Ni-Cr, Ni-W, Ni-V...) permettent également une flexibilité au niveau des propriétés mécaniques, électriques ou magnétiques. Néanmoins, il est bien établi que cet élément détruit la supraconductivité. Le Ni²⁺ entre dans la structure cristallographique et substitue

¹ Le coût des métaux fluctue fortement et seule une approximation peut être donnée (en \$/kg, avril 2007). Néanmoins, l'ordre devrait toujours rester le même : Au (22200) > Ag (450) > Ni (51) > Cu (8) > Fe.

partiellement le Cu considéré comme ion responsable de la supraconductivité [He-1988, Bringley-1988, Skakle-1998].

Cu

Le Cu entre dans la composition de l'YBCO. Lors du recuit, une diffusion de cet élément provoque un changement de stœchiométrie du composé et peut ainsi dégrader les effets supraconducteurs [Chu-1989, Skarkle-1998]. Cependant, une texturation préalable et le recouvrement par une couche tampon lui donne un certain potentiel pour le développement de films minces.

Fe et ses alliages (Inox)

Le Fe détruit rapidement la supraconductivité par substitution sur les sites cristallographiques du Cu [He-1988, Skarkle-1998]. De plus, son oxydation rapide est dommageable pour la microstructure du film.

Dans l'optique de ce travail, nous avons sélectionné l'Ag et le Ni. L'Ag est compatible chimiquement avec l'YBCO. En outre, bien que ce point reste fort controversé, il semble que cet élément améliore la supraconductivité suite à sa diffusion entre les grains [Kovtun-1994, Chuang-1995, Tang-1995, Mendoza-2000]. Le second substrat est à priori moins adéquat. La diffusion du Ni dans la couche du supraconducteur est néfaste pour ses propriétés supraconductrices. Cependant, son plus faible coût par rapport à l'Ag est un facteur important pour son développement.

2.1 Traitement thermique sous air

Dans le chapitre IV traitant de la cinétique de dépôt, nous avons calculé que la densité volumique de dépôts est comprise entre 40 et 60% par rapport à la densité théorique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. L'existence de pores pourrait donc être minimisée de manière à obtenir les courants critiques les plus élevés possibles. Un traitement thermique est donc nécessaire afin de densifier le dépôt céramique.

2.1.1 Température de recuit

Sur substrat de Ni

Après avoir réalisé des dépôts sur Ni dans les conditions standards (200 V, 1 min, 1 couche), nous avons effectué un recuit à des températures croissantes sous air durant 12 heures. Les figures 5.15, 5.16, 5.17, 5.18 et 5.19 présentent les microstructures obtenues pour des températures croissantes de 920 à 1000°C.

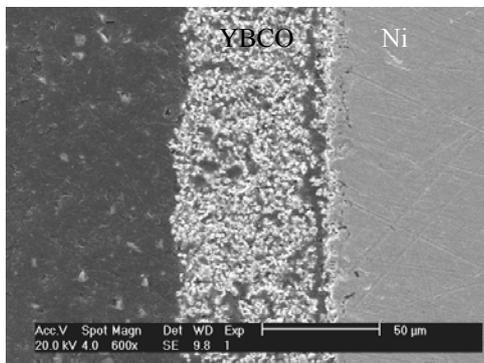


Fig. 5.15 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 920°C durant 12 heures.

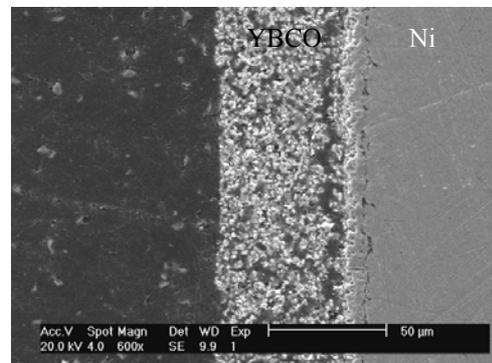


Fig. 5.16 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 940°C durant 12 heures.

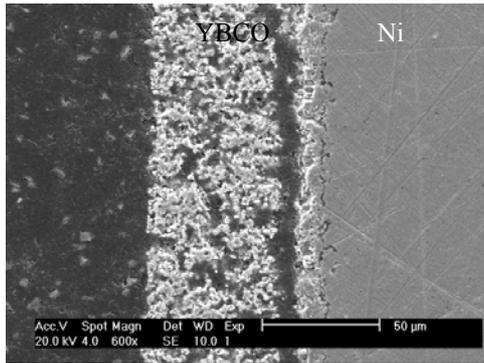


Fig. 5.17 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 960°C durant 12 heures.

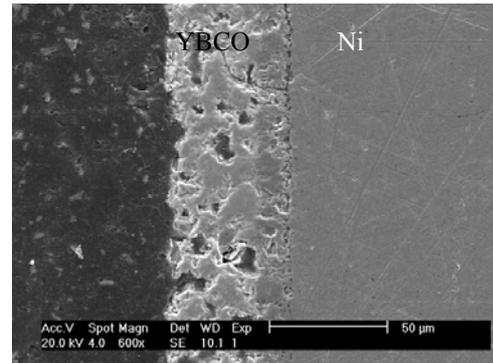


Fig. 5.18 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 980°C durant 12 heures.

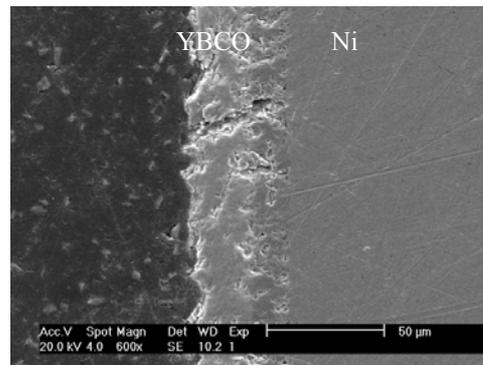


Fig. 5.19 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 1000°C durant 12 heures.

Nous remarquons que le recuit à 920 et 940°C ne modifie pas la compacité des dépôts (figures 5.15 et 5.16). A partir de 960°C, il semble que la microstructure du film commence à se modifier (figure 5.17). A 980°C, le dépôt montre des zones très compactes mais avec la formation de macropores (figure 5.18). A 1000°C, le dépôt est compact et relativement uniforme (figure 5.19).

Le but du traitement thermique étant de densifier au maximum le film céramique afin d'obtenir les meilleures propriétés supraconductrices, il semble qu'un recuit à 1000°C serait le plus approprié. Néanmoins, une diffusion du Ni peut se produire à de telles températures. Nous avons déterminé la température critique T_c de la poudre du dépôt par mesure magnétique ainsi que la quantité de Ni (% atomique) présent dans le composé par analyse EDX. Le graphe de la figure 5.20 reprend la température critique couplée aux pourcentages de Ni en fonction de la température de recuit (échantillons différents des figures 5.15, 5.16, 5.17, 5.18, 5.19).

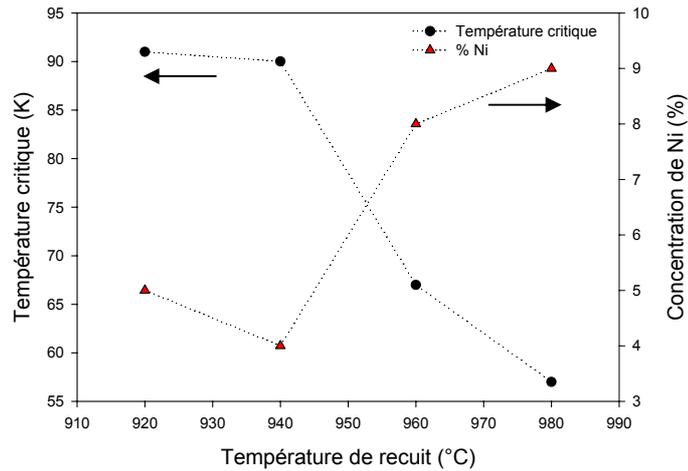


Fig. 5.20 : Température critique et pourcentage de Ni dans le dépôt en fonction de la température de recuit.

Sur la figure 5.20, une décroissance de T_c de 90 K à 57 K avec l'augmentation de la température de recuit est observée. Cette dégradation de température critique est corrélée à la présence croissante de Ni dans le dépôt supraconducteur comme indiqué sur le graphe de la figure 5.20. Selon ces résultats, il serait donc nécessaire de ne pas dépasser une température de recuit supérieure à 940°C afin de limiter la diffusion de Ni et ainsi conserver la supraconductivité au-delà de 77 K.

Sur substrat d'Ag

Concernant les substrats d'Ag, la température maximale de recuit des dépôts est de 930°C. En effet, bien que la température de fusion de l'Ag soit de 961°C, celui-ci perd ses propriétés mécaniques vers 930°C. Au-delà de cette température, il devient malléable et peut alors se déformer, détériorant fortement la connectivité du dépôt.

2.1.2 Durée du recuit

Après avoir fixé la température de recuit la plus élevée possible sur Ni et sur Ag, nous avons procédé à une série d'expériences (conditions standards, 1 min, 1 couche) en faisant varier systématiquement le temps de recuit des dépôts. Les figures 5.21, 5.22, 5.23, 5.24 et 5.25 présentent des dépôts recuits à 930°C sur Ni et Ag durant 3, 12 et 24 heures.

Substrat de Ni

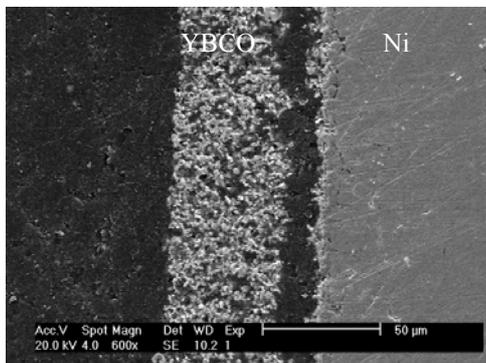


Fig. 5.21 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 930°C durant 3 heures.

Substrat d'Ag

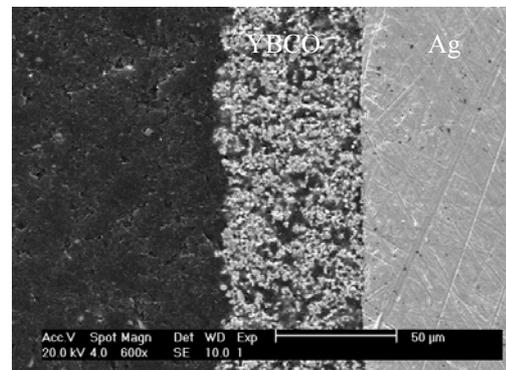


Fig. 5.22 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ag recuit à 930°C durant 3 heures.

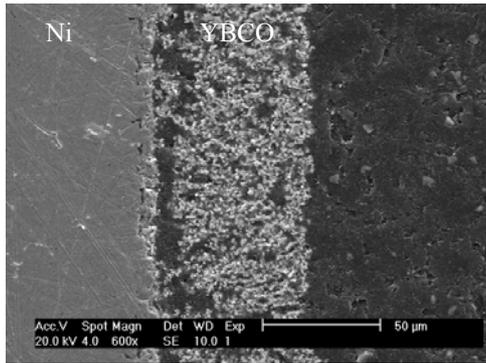


Fig. 5.23 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 930°C durant 12 heures.

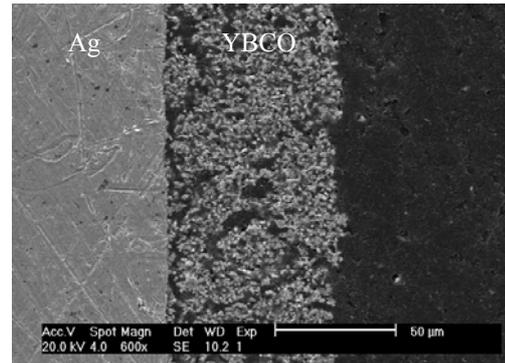


Fig. 5.24 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ag recuit à 930°C durant 12 heures.

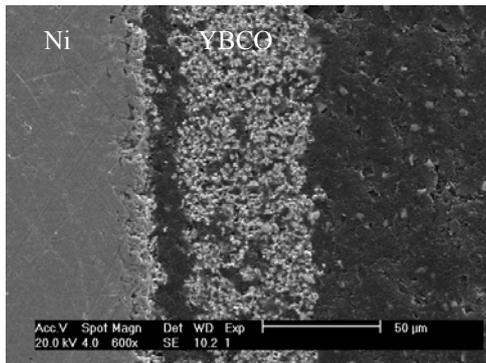


Fig. 5.25 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit à 930°C durant 24 heures.

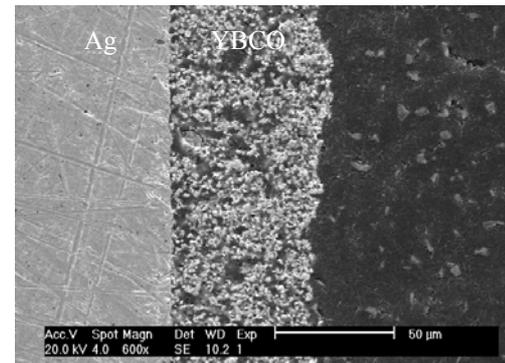


Fig. 5.26 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ag recuit à 930°C durant 24 heures.

Sur les différentes micrographies électroniques, nous voyons que quelle que soit la durée du traitement thermique, l'épaisseur de la couche YBCO reste inchangée (50-60 μm). De la même manière, la densité n'augmente pas avec la durée du traitement thermique pour les deux substrats. Augmenter la durée du traitement thermique à la température maximale autorisée (930°C) n'améliore donc pas la microstructure des dépôts. Nous verrons par la suite que ce type de dépôt (une seule couche recuite sous air) ne possède pas les propriétés supraconductrices suffisantes dans l'optique de ce travail.

En conclusion, nous avons donc fixé à 930°C la température maximale de recuit : dans le cas du substrat de Ni, pour des raisons de contamination chimique et dans le cas du substrat d'Ag pour des raisons de tenue mécanique. Pour les deux types de support, une augmentation de la durée du traitement n'améliore pas la compacité des dépôts. Nous avons donc montré qu'à ces températures, le traitement thermique sous air ne permet pas de densifier les films épais d'YBCO formés par la technique électrophorétique.

2.2 Traitement thermique sous atmosphère appauvrie en O_2

Rapidement après la découverte de l'YBCO, il a été remarqué une diminution de la température de fusion (incongruente) avec la diminution de la pression en O_2 dans l'atmosphère de recuit [Idemoto-1990, Williams-1990, Lindemer-1991]. En fait, il est apparu qu'une quatrième dimension pouvait être ajoutée au diagramme ternaire $\text{BaO-CuO}_{-1/2}\text{Y}_2\text{O}_3$: la pression en O_2 . Avec ce nouveau paramètre, un décalage des températures de décomposition est observé. La figure 5.27 porte en graphique les

valeurs de température de décomposition péritectique de l'Y-123 suite aux expériences de Lindemer et al. [Lindemer-1991].

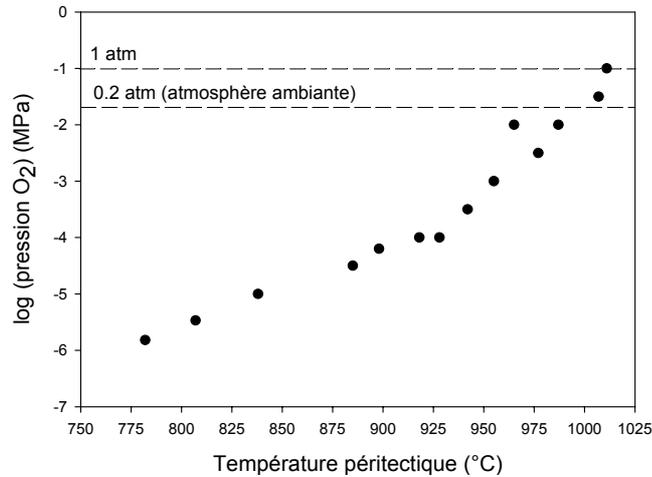


Fig. 5.27 : Température de décomposition péritectique de l'Y-123 en fonction de la pression en O₂ selon les données de Lindemer et al. [Lindemer-1991].

Bien que les valeurs rapportées ne soient pas toujours exactement les mêmes, la majorité des travaux s'accorde sur une diminution de la température de fusion incongruente avec la diminution de la pression partielle de l'O₂ dans l'atmosphère de recuit comme sur la figure 5.27. La décomposition péritectique se déroule selon l'équation 5.2 :



La diminution de la pression en O₂ déplace donc l'équilibre vers la droite et favorise la décomposition de l'YBa₂Cu₃O_x.

Des dépôts EPD d'YBCO sur des monocristaux de MgO (100) (recouverts d'Ag) ont été réalisés par Niu et al. [Niu-1991]. Durant le traitement thermique, un flux d'He a été introduit dans le four et la supraconductivité des dépôts est apparue à plus faible température que sous atmosphère d'O₂. Les résultats ont montré qu'une température de recuit aussi basse que 830°C permet d'obtenir une résistance électrique nulle vers 83 K. Le temps de recuit peut être également réduit afin de s'affranchir d'éventuelles contaminations venant du substrat.

Afin de vérifier l'influence de l'atmosphère de recuit sur la température péritectique de l'YBCO, nous avons réalisé une analyse thermique TGA-DSC sous deux types d'atmosphère : l'air et l'azote. L'air possède une pression partielle en O₂ d'environ 0,2 atm (2,02.10⁵ Pa) et l'introduction d'un flux d'azote dans l'atmosphère de recuit permet de réduire la pression partielle en O₂. Les figures 5.28 et 5.29 présentent les analyses thermiques TGA-DSC réalisées sur l'YBCO commerciale sous atmosphère d'air ambiant et d'azote respectivement. La courbe DSC (Differential Scanning Calorimetry) liée à l'ordonnée de gauche permet d'observer les effets thermiques (endo- et exothermiques) accompagnant notamment un changement de phase. La courbe TGA (Thermo-Gravimetric Analysis) liée à l'ordonnée de droite quantifie la perte de masse (%) lors du traitement thermique.

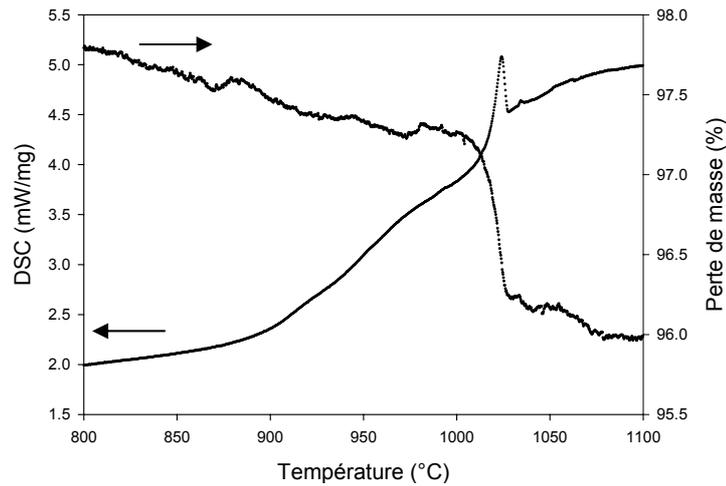


Fig. 5.28 : Analyse thermique (TGA-DSC) de l'YBCO sous atmosphère ambiante.

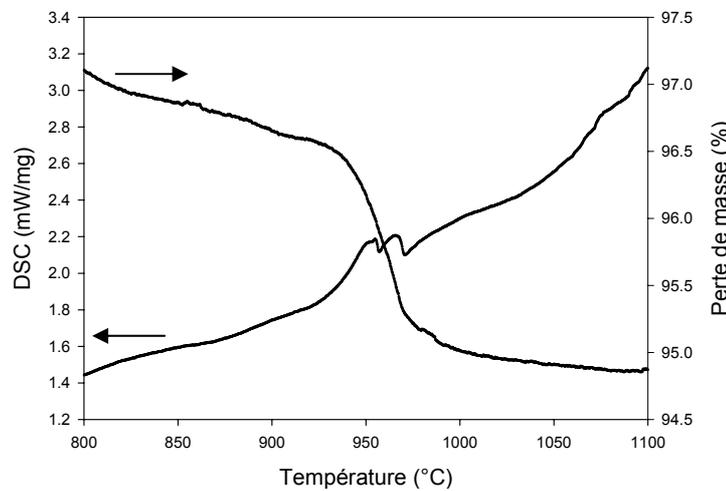


Fig. 5.29 : Analyse thermique (TGA-DSC) de l'YBCO sous atmosphère d'azote.

Sur la figure 5.28, nous observons un effet endothermique, pic vers 1020°C , lors du traitement thermique sous air. Ce pic est dû à l'apport de chaleur nécessaire à la fusion incongruente du composé YBCO. Sous atmosphère d'azote, ce phénomène endothermique se manifeste sur la figure 5.29, sous la forme d'un double pic, à des températures inférieures, vers 960°C . Dans l'optique d'une densification des dépôts, il apparaît donc avantageux d'effectuer le traitement thermique sous une atmosphère appauvrie en O_2 . Lors de nos recuits sous atmosphère pauvre en O_2 , nous avons choisi le gaz Ar pour des raisons techniques et également afin d'éviter une très peu probable nitruration du composé.

Sur Ni, nous avons déjà montré qu'après traitement thermique sous air, la densité des dépôts ne peut être améliorée sans détériorer trop fortement les propriétés supraconductrices (diminution de T_c). Nous avons dès lors utilisé un flux d'Ar afin de diminuer la température péritectique et ainsi cherché à densifier le film épais. A des fins de comparaison, les figures 5.30 et 5.31 montrent la surface du film déposé sur Ni après recuit à 930°C durant 12 heures sous air et sous Ar respectivement.

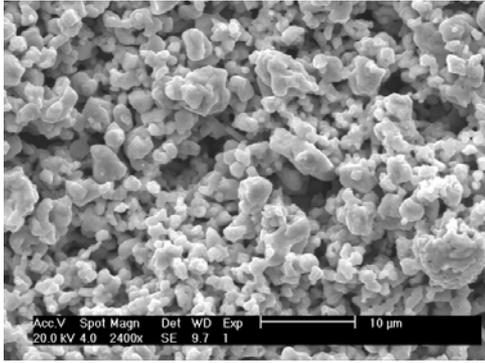


Fig. 5.30 : Micrographie électronique de la surface d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit sous air à 930°C durant 12 heures.

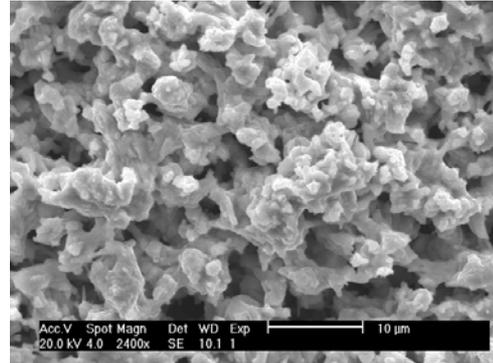


Fig. 5.31 : Micrographie électronique de la surface d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit sous Ar à 930°C durant 12 heures.

Sur les micrographies électroniques des figures 5.30 et 5.31, nous observons une légère coalescence des grains lors du traitement thermique sous Ar. Ce phénomène va dans le sens d'une densification du matériau et d'une meilleure connectivité inter-grains. Cependant, un phénomène gênant est apparu : l'adhérence des dépôts devient très faible et un décrochage de la couche céramique se produit. La surface du dépôt apparaît également verdâtre, signe d'une réaction de décomposition du composé YBCO. Afin de comprendre l'origine de la fragilité des dépôts, nous avons observé la surface du substrat, après avoir décroché manuellement la couche d'YBCO comme sur la figure 5.32.

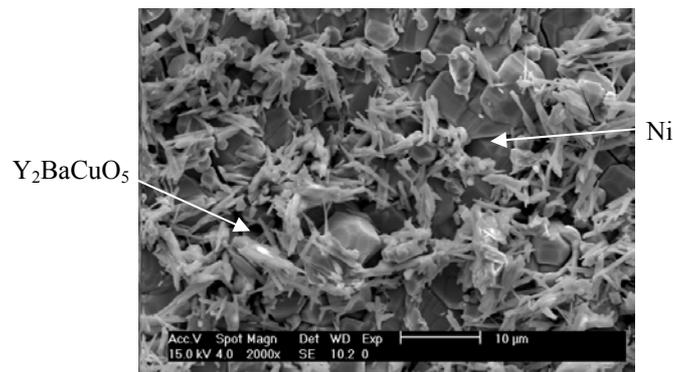


Fig. 5.32 : Micrographie électronique de la surface du substrat de Ni après traitement thermique sous Ar (couche d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ décrochée).

Au-dessus des grains de Ni, nous observons sur la figure 5.32 la présence d'aiguilles, typiques du composé Y_2BaCuO_5 . Il apparaît donc que sous flux d'Ar une réaction entre la céramique et le substrat se produit lors du traitement thermique. La forte perte d'adhérence du dépôt pourrait s'expliquer par les différences de dilatation thermique entre l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($7.9 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$), l'Y-211 formé ($12 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$) [Ceniga-2003] et la surface du Ni ($13-17,4 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$).

De nombreux travaux ont été rapportés sur le système YBCO/Ag [Nakurama-1999, Maeda-1999, Hanic-2000, Costa-2002]. En plus d'une certaine amélioration des propriétés de transport électrique et mécanique des échantillons, la présence d'Ag diminuerait également la température de décomposition selon un mécanisme encore mal compris. Costa et Mele ont étudié le diagramme d'équilibre entre YBCO et l'Ag [Costa-2002]. Selon ces résultats, il a été montré que lorsque la concentration en Ag atteint 35 %_{massique}, la décomposition péritectique chute alors de 1040 à 940°C. MacManus-

Driscoll et al. ont rapporté la fusion d' YBCO , en présence d' Ag , à une température aussi basse que 920°C , sous 1.10^{-3} - 1.10^{-2} atm en O_2 [MacManus-1993]. Masuda et al. ont quant à eux produit des dépôts épais texturés sur substrats d' Ag et une pression réduite en O_2 permet de limiter la température de recuit à 950°C [Masuda-1992]. Il semblerait donc que la diminution de la pression partielle en O_2 ainsi que la présence d' Ag diminue la température de décomposition de l' Y-123 . Pathak et al. ont avancé comme hypothèse que l'abaissement de la température de frittage et l'augmentation de la vitesse de densification seraient dus à une désorption d'oxygène des grains d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dans une atmosphère pauvre en O_2 [Pathak-2002]. La présence d' Ag faciliterait en plus ce phénomène.

Les résultats suivants montrent l'influence combinée de la présence d' Ag et d'une atmosphère pauvre en O_2 . Les micrographies électroniques des figures 5.33 et 5.34 présentent la surface des dépôts sur Ag recuits sous air et sous Ar respectivement.

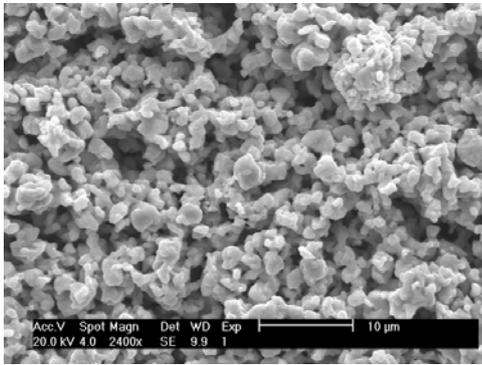


Fig. 5.33 : Micrographie électronique de la surface d'un dépôt d' YBCO sur Ag recuit sous air à 930°C durant 12 heures.

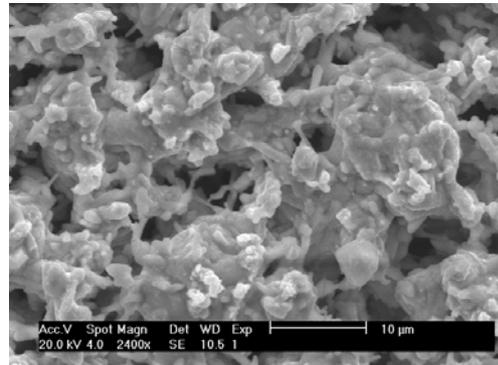


Fig. 5.34 : Micrographie électronique de la surface d'un dépôt d' YBCO sur Ag recuit sous Ar à 930°C durant 12 heures.

Une fusion partielle des grains prend place sous Ar (figure 5.34) contrairement au recuit sous air (figure 5.33). Cependant, des pores sont encore bien présents en surface.

L'adhérence des dépôts sur Ag est également plus forte que sur Ni . Nous expliquons ce résultat par une fusion locale du substrat qui augmenterait l'accrochage avec la partie de la céramique en contact avec l' Ag .

Nous pouvons donc avancer que contrairement au substrat de Ni , l' Ag permet d'atteindre un état de fusion plus avancé dans une atmosphère appauvrie en O_2 .

2.3 Comparaison des dépôts selon l'atmosphère de recuit

Afin de montrer l'importance de l'atmosphère lors du traitement thermique, nous présentons la comparaison des microstructures et des propriétés supraconductrices sur substrats de Ni et d' Ag . Des dépôts dits multicouches (3 couches) ont été réalisés (voir section 3). Les figures 5.35 et 5.36 permettent de rendre compte de la compacité des dépôts sur Ni recuits à 925°C durant 16 heures sous air et Ar respectivement (conditions standards, 200 V, 3 couches de 60 s).

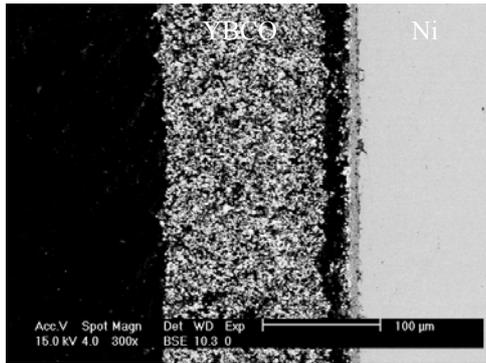


Fig. 5.35 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni recuit sous air à 925°C durant 16 heures.

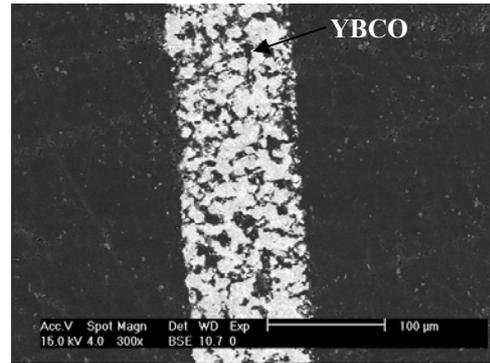


Fig. 5.36 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ni (non-présent) recuit sous Ar à 925°C durant 16 heures.

Une épaisseur de film de 135 μm est mesurée pour le dépôt recuit sous air (figure 5.35) alors que sous Ar l'épaisseur est de 100 μm (figure 5.36). Nous voyons donc une diminution de l'épaisseur lors de l'utilisation d'Ar.

Les microstructures des dépôts sous air et sous Ar sur substrat d'Ag sont présentées sur les figures 5.37 et 5.38 respectivement.

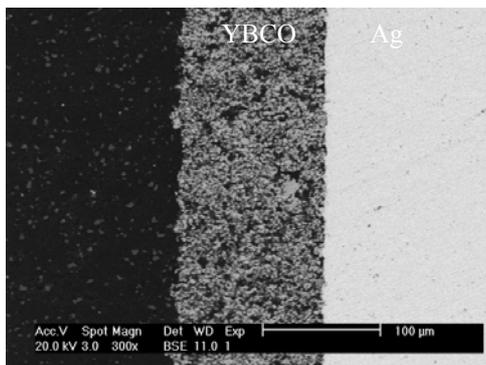


Fig. 5.37 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ag recuit sous air à 925°C durant 16 heures.

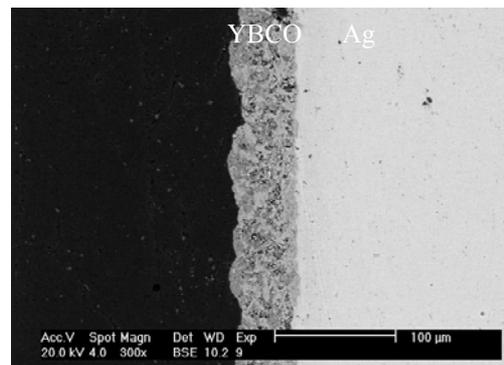


Fig. 5.38 : Micrographie électronique d'un dépôt d'YBCO sur Ag recuit sous Ar à 925°C durant 16 heures.

Lors du recuit sous air (figure 5.37), le dépôt est régulier en épaisseur ($\sim 115 \mu\text{m}$) sur toute la longueur. Par contre, le dépôt recuit sous Ar (figure 5.38) présente une épaisseur de maximum 45 μm . En comparant les figures 5.37 et 5.38, nous remarquons aisément une meilleure densité de dépôt après traitement thermique sous Ar.

Les valeurs des densités calculées par analyse d'image sur les deux substrats sont données au tableau 5.5. La densité est évaluée par contraste des zones (*blanc/(blanc+noir)*) sur une surface déterminée et identique.

Tableau 5.5 : Densité (par analyse d'image) des dépôts selon l'atmosphère de recuit sur substrats de Ni et d'Ag.

Substrat	Atmosphère de recuit	Densité (%vol)
Ni	Sous air	61
	Sous Ar	63
Ag	Recuit sous air	71
	Recuit sous Ar	98

Sur substrat de Ni, la densité est similaire dans les deux cas. Cependant, il y a lieu de tenir compte des pores qui sont nettement plus petits et plus nombreux lors du recuit sous air (figure 5.35) par rapport au recuit sous Ar (figure 5.36). Lors de l'utilisation d'un substrat d'Ag, il est clair que la compacité du dépôt est bien plus importante lors du recuit sous atmosphère inerte (figure 5.38) que sous air (figure 5.37). Remarquons que la présence d'Ag sous air n'augmente pas fortement la densité du dépôt. C'est donc bien la combinaison de l'Ag et d'une atmosphère appauvrie en O_2 qui permet une densification importante du film. La densité de courant critique peut alors se rapprocher des courants mesurés pour des monodomains (10^3 A/cm^2 , 77 K, $H=0$) comme nous le verrons dans la section 3.

Lors des recuits sur Ag, nous avons remarqué une courbure des dépôts recouverts sur une seule face. Par contre, si les deux faces sont recouvertes, le substrat reste plan après recuit. La photographie de la figure 5.39 illustre ces observations.

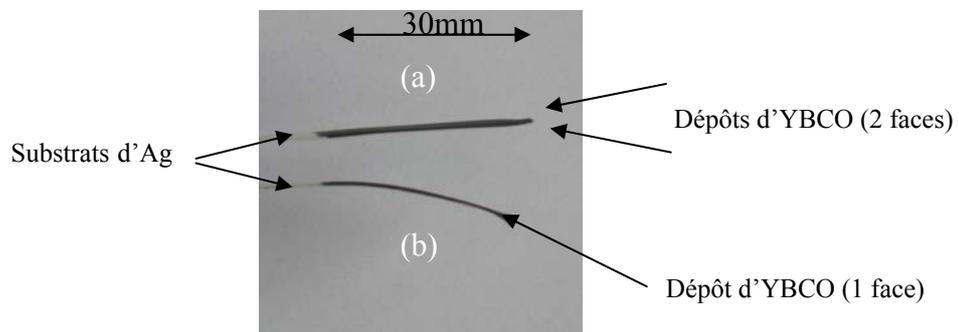


Fig. 5.39 : Profil de dépôts sur Ag après recuits recouverts sur deux faces (a) et sur une face (b) du substrat.

Ce phénomène provient de la différence de dilatation thermique (α) de l'YBCO et de l'Ag qui engendre une déformation mécanique de l'Ag plus malléable. L'Ag ($\alpha=18,9.10^{-6}/^\circ\text{C}$) s'allonge plus rapidement que la couche céramique ($\alpha=7,9.10^{-6}/^\circ\text{C}$). Le substrat se courbe alors si une seule face est recouverte. Par contre, la contrainte s'annule si les deux faces possèdent la même couche céramique. Le danger pour les propriétés supraconductrices provient de la fissuration du dépôt suite aux contraintes de tractions engendrées. La résistance électrique du dépôt peut être augmentée suite à la diminution des liens intergrains du dépôt. Il est dès lors préférable de recouvrir les deux côtés du substrat afin de conserver un substrat plan d'Ag. Le substrat de Ni ne montre pas cet effet car celui-ci reste suffisamment dur durant le recuit.

Brièvement, nous pouvons conclure à l'amélioration de la densité des dépôts lors d'un traitement thermique sous atmosphère d'Ar. De plus, la combinaison d'une atmosphère inerte et de la présence d'Ag permet une importante densification du dépôt électrophorétique. Cependant, la température maximale de recuit sur substrat d'Ag est limitée à 925°C .

3. Influence du nombre de couches.

Les dépôts rapportés dans les sections précédentes ont été formés en général avec la formation d'un dépôt unique durant 1 à 3 minutes. Que ce soit sur substrat d'Ag ou de Ni, la température critique T_c mesurée par la méthode des 4 contacts est alors en générale inférieure à 77 K, rendant inexploitable les propriétés de blindage dans l'azote liquide. Comme nous, Bhattacharya et al. ont également remarqué la mauvaise microstructure des dépôts et les propriétés électriques médiocres suite à la présence de

microfissures et une certaine hétérogénéité du film [Bhattacharya-1993]. La diminution de la taille des grains ainsi que la réalisation de plusieurs fines couches a permis selon eux une amélioration des propriétés supraconductrices.

Dans cette section, nous avons réalisé des dépôts monocouches et multicouches sur substrat d'Ag. La microstructure ainsi que les propriétés supraconductrices de ces dépôts sont présentées.

3.1 Couche unique

Nous avons effectué un couche unique sur substrat d'Ag avec différents temps de dépôt (10, 20, 30 et 60 s) et selon les conditions standards du tableau 5.1. Le traitement thermique a été effectué à 925°C sous Ar durant 16 heures suivi d'une oxygénation à 500°C durant 30 heures. L'épaisseur mise à part, la morphologie des dépôts est semblable quel que soit le temps de dépôt. La figure 5.40 présente une coupe transversale d'un dépôt formé d'une couche déposée durant 30 secondes à 200 V.

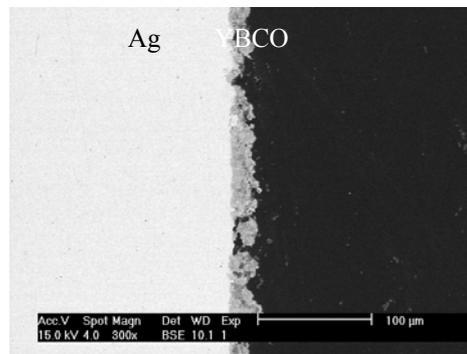


Fig. 5.40 : Microscopie électronique d'un dépôt d'YBCO formé d'une couche unique déposée en 30 s à 200 V.

Comme montré dans la section 2 consacrée au traitement thermique, le dépôt se densifie fortement grâce au recuit sous Ar. Cependant, dans tous les cas, de nombreuses discontinuités dans le film sont observées comme sur la figure 5.40. Ces défauts sont des obstacles au passage de courant et ceux-ci affectent les propriétés supraconductrices. Nous avons réalisé des dépôts monocouches selon différents temps de dépôt (10, 20, 30 et 60 s). La figure 5.41 présente la résistance électrique normalisée ($R/R_{96\text{K}}$) en fonction de la température.

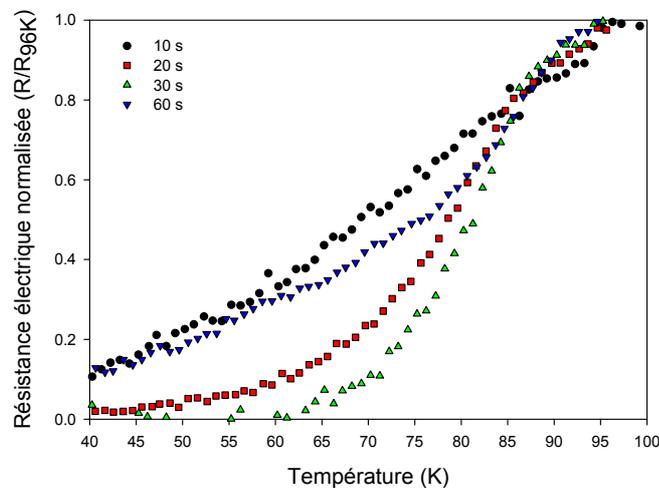


Fig. 5.41 : Résistance électrique normalisée ($R/R_{96\text{K}}$) en fonction de la température pour des dépôts unicouches à différents temps de dépôt (10-20-30-60 s).

A la figure 5.41, nous observons qu'une transition débute systématiquement vers 90 K. Ceci indique que les grains sont bien supraconducteurs. Néanmoins seul le dépôt d'une durée de 30 secondes atteint une résistance électrique nulle au-dessus de 60 K. Les autres dépôts ne permettent pas d'atteindre la résistance électrique nulle au-dessus de 10 K. Ce phénomène peut s'expliquer par la connexion insuffisante entre les grains et les nombreuses discontinuités dans la céramique. Même si les grains sont supraconducteurs, nous pouvons conclure qu'une seule couche ne permet pas d'obtenir une résistance électrique nulle du film au-dessus de 77 K.

3.2 Multicouches

De manière à améliorer la microstructure et les propriétés supraconductrices, nous avons réalisé des dépôts constitués de plusieurs couches. Les dépôts multicouches ont été formés selon les conditions du tableau 5.1 et un traitement thermique a été réalisé :

- Les (n-1) premières couches ont subi un recuit intermédiaire sous air, comme montré à la figure 5.42, de manière à consolider le dépôt au fur et à mesure de sa formation.
- La dernière couche est formée sur les (n-1) couches antérieures et l'ensemble est soumis au traitement thermique sous Ar et O₂ représenté à la figure 5.43.

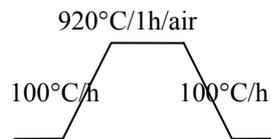


Fig. 5.42 : Cycle thermique de recuit appliqué après chaque couche intermédiaire déposée lors d'un dépôt multicouche.

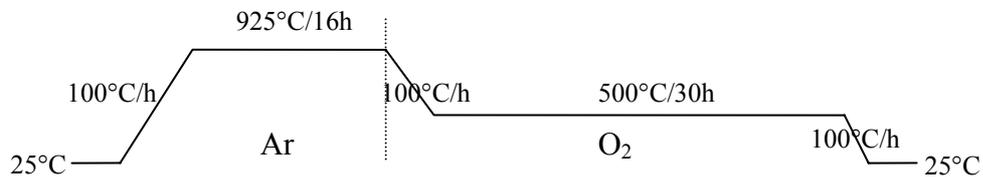


Fig. 5.43 : Cycle thermique de recuit final appliqué aux dépôts multicouches.

Pour un dépôt multicouche, nous avons cherché à connaître la durée de dépôt optimale pour chaque couche. Dans l'optique d'une diminution de la formation de fissures, nous avons réalisé un premier dépôt de très faible épaisseur (150 V durant 10 s). Nous pensons que cette première couche peut subir les contraintes mécaniques engendrées par le substrat lors du premier traitement thermique. De cette manière, la seconde couche et les suivantes devraient présenter moins de fissures. Ensuite trois dépôts de 10, 20, 30 et 60 s ont été formés à 150 V comme indiqué dans le tableau 5.6. Entre chacune de ces couches, un recuit à 920°C a été effectué (figure 5.42). Mise à part la tension appliquée (150 V), les conditions standards du tableau 5.1 ont été utilisées.

Tableau 5.6 : Durée de dépôt des différentes multicouches avec recuits intermédiaires.

Durée de dépôt	Première couche durant 10 s à 150 V. Trois couches durant <ul style="list-style-type: none"> • 10 secondes = « 3 × 10 s » • 20 secondes = « 3 × 20 s » • 30 secondes = « 3 × 30 s » • 60 secondes = « 3 × 60 s »
----------------	---

Les figures 5.44, 5.45, 5.46 et 5.47 présentent la microstructure de différents dépôts sur Ag.

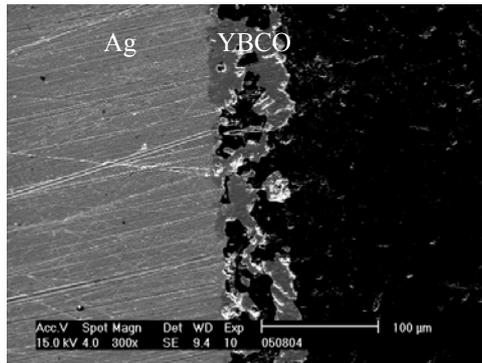


Fig. 5.44 : Micrographie électronique du dépôt 3×10 s.

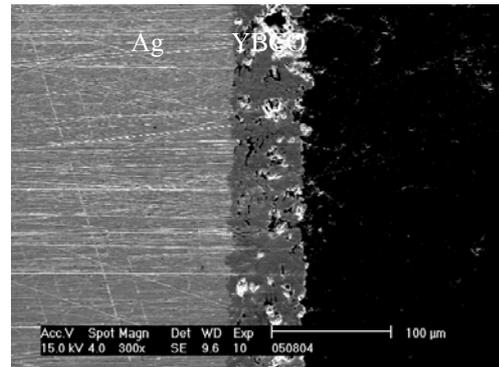


Fig. 5.45 : Micrographie électronique du dépôt 3×20 s.

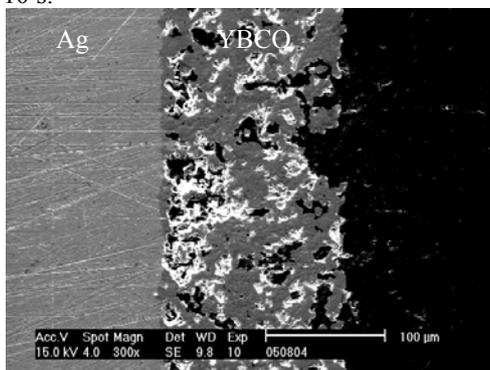


Fig. 5.46 : Micrographie électronique du dépôt 3×30 s.

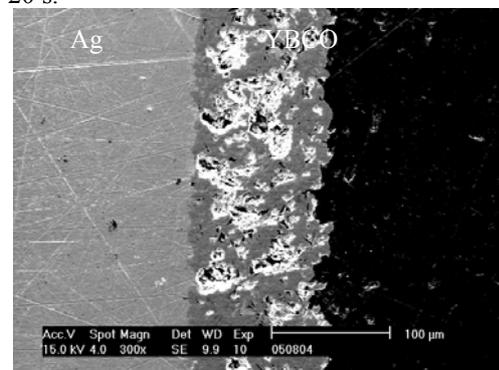


Fig. 5.47 : Micrographie électronique du dépôt 3×60 s.

Dans le cas de 3 couches de 10 s, le dépôt est poreux et très peu homogène (figure 5.44). Une amélioration est visible si le temps de chaque dépôt est allongé à 20 s. En effet, les pores sont plus rares et de plus petites tailles (figure 5.45). L'homogénéité du dépôt est également meilleure. Pour le troisième cas (30 s), le dépôt est très épais mais la présence de pores est encore aisément décelable (figure 5.46). Pour le temps maximal de dépôt (60 s), une densité appréciable du dépôt est observée, avec toujours la présence clairsemée de défauts (figure 5.47).

La figure 5.48 présente l'évolution de la résistance électrique normalisée ($R/R_{96\text{ K}}$) en fonction de la température pour les quatre dépôts étudiés. Les résistances électriques à 96 K pour les dépôts 3×10 , 3×20 , 3×30 et 3×60 s sont respectivement de $1.01 \cdot 10^{-5}$, $1.18 \cdot 10^{-5}$, $3.90 \cdot 10^{-5}$ et $8.26 \cdot 10^{-6} \Omega$.

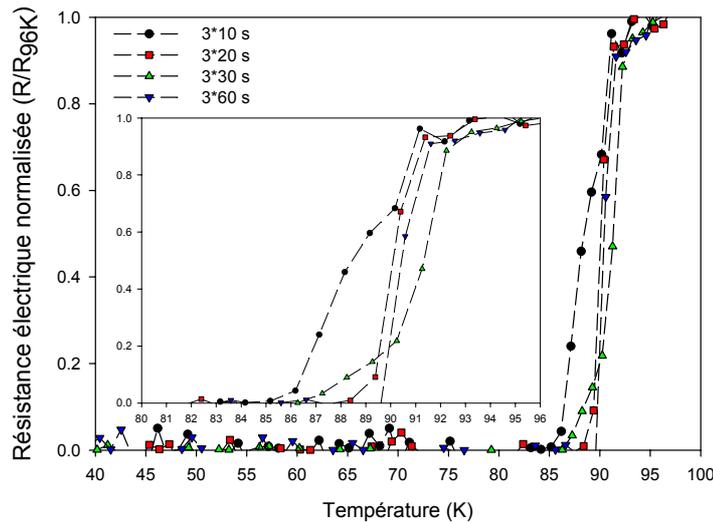


Fig. 5.48 : Résistance électrique normalisée (R/R_{96K}) en fonction de la température pour des dépôts multicouches de durées différentes (avec un encart pour les températures entre 80 et 96 K).

La chute de résistance électrique débute à 90 K et se termine vers 85 K. Une nette amélioration est donc observée par rapport aux dépôts monocouches (figure 5.41). Les densités de courant critique des échantillons sont obtenues à partir de la figure 5.49 qui représente l'évolution de la tension électrique en fonction du courant électrique à 77 K (sans champ magnétique appliqué). Par la détermination du courant critique I_c (critère de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$) et de l'épaisseur, nous avons calculé les valeurs de densité de courant critique reprises dans le tableau 5.7.

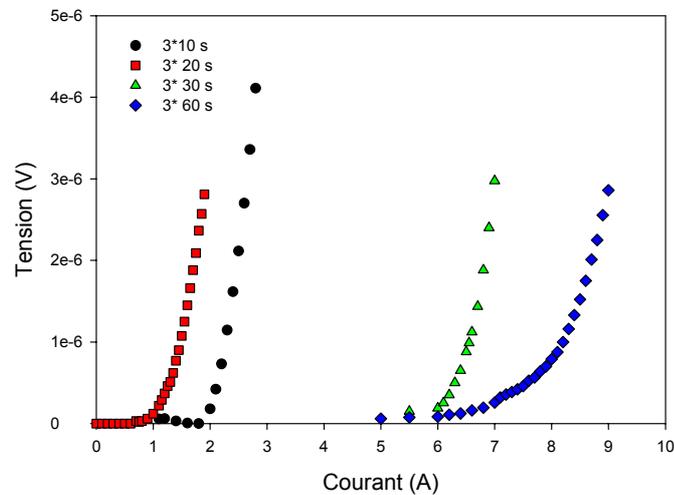


Fig. 5.49 : Tension électrique en fonction du courant injecté (77 K, $H=0$).

Tableau 5.7 : Epaisseur, courant critique I_c et densité de courant critique J_c (77 K, $H=0$) des différents dépôts.

Dépôt	Epaisseur (μm)	I_c (A)	J_c (A/cm^2)
3×10 s	~62	1.8	630
3×20 s	95	0.6	325
3×30 s	133	5.5	629
3×60 s	100	5.0	1025

La densité de courant critique J_c (77 K, $H=0$) calculée est de 630, 325, 629 et 1025 A/cm^2 pour les dépôts multicouches de 10, 20, 30 et 60 s respectivement.

La densité de courant critique J_c mesurée sur le dépôt multicouche de 10 s est plus élevée comparativement à celui de 20 s. La densité de courant critique J_c étant fortement liée à la connectivité entre les grains, il semble que le dépôt de 10 s devrait avoir une valeur de courant critique plus faible que le dépôt à 20 s au vu des figures 5.31 et 5.32. Néanmoins, la mesure de courant critique représente les propriétés électriques de toute la zone de dépôt entre les contacts de mesures et la comparaison avec une micrographie très locale est délicate. Les valeurs de densité de courant critique J_c indiquées dans le tableau 5.7 doivent donc être prises avec précaution pour les deux premiers dépôts (3×10 s et 3×20 s).

Dans le cas des deux derniers films, J_c s'élève à 629 et 1025 A/cm² (77 K, H=0) pour les dépôts 3×30 s et 3×60 s respectivement. Comme le concluent Bhattacharya et al. [Bhattacharya-1993], nous remarquons qu'il existe une forte dépendance du J_c avec des effets microstructuraux. La densité de courant critique enregistrée dans le quatrième cas est parmi les meilleures par rapport aux travaux similaires (sur substrat plan et sans texturation) rapportés dans la littérature (chapitre I, section 3.2).

Conclusions

Après l'observation des microstructures, de l'homogénéité et de l'adhérence des dépôts formés dans plusieurs solvants organiques (alcools et cétones), nous avons décidé d'utiliser l'acétone. En effet, ce solvant, avec l'iode comme additif, permet d'obtenir des dépôts épais et homogènes de manière reproductible.

Par la suite, nous avons étudié l'influence de la température et de la durée du traitement thermique sous atmosphère ambiante. Sur substrat de Ni, la température maximale de recuit ne peut dépasser 940°C . Au-delà de cette température, nous avons montré une diminution de la température critique T_c suite à la diffusion du Ni dans la couche supraconductrice. Sur Ag, la température de recuit est limitée à 930°C . A plus haute température, le substrat perd ses propriétés mécaniques entraînant une forte dégradation du dépôt. Nous avons également montré que la durée du recuit n'influence pas la compacité des dépôts quel que soit le substrat.

Afin d'améliorer les propriétés supraconductrices, nous avons cherché à augmenter la densité des dépôts réalisés. Un traitement thermique dans une atmosphère appauvrie en O_2 comme l'Ar permet une diminution de la température de fusion péritectique du composé Y-123 et accroît ainsi la connectivité intergrain. Cependant, dans le cas de substrat de Ni, une perte d'adhérence du dépôt se produit et l'utilisation d'Ar est à proscrire. Dans le cas de substrat d'Ag, nous avons montré que c'est la combinaison de la présence d'Ag avec une atmosphère appauvrie en O_2 qui permet une densification importante de la céramique dès 925°C . Nous avons donc déterminé un traitement thermique optimal, illustré par la figure 5.50, pour la production de dépôts électrophorétiques supraconducteurs.

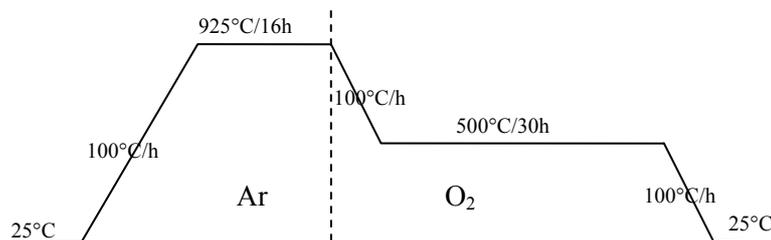


Fig. 5.50 : Traitement thermique optimal de dépôt EPD d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sur substrat d'Ag.

Il est dès lors envisageable de produire des dépôts électrophorétiques ayant une microstructure dense. Néanmoins, il est apparu que la formation de dépôts composés d'une seule couche ne permet pas d'obtenir des propriétés supraconductrices suffisantes ($T_c > 77\text{ K}$). Par contre, lorsque plusieurs couches sont déposées, avec des recuits intermédiaires et un recuit final sous Ar, il est possible d'obtenir une température critique supérieure à 77 K avec une transition supraconductrice étroite. Une diminution des discontinuités microstructurales au fur et à mesure de la croissance du dépôt doit être la cause de ces améliorations. En effet, plusieurs micrographies électroniques ont montré l'augmentation de densification du matériau avec le nombre de couches déposées. Il est cependant difficile de conclure avec certitude sur l'influence réelle de ces paramètres sur les propriétés électriques. Il se dégage néanmoins que la formation de dépôts formés de 3 à 4 couches avec un temps de dépôt entre 30 et 60 s fournit les meilleurs résultats. Nous pouvons obtenir alors un dépôt dense ayant une densité de courant critique de l'ordre de 10^2 - 10^3 A/cm^2 .

Afin de montrer la facilité de recouvrement sur une forme non-plane, nous avons réalisé un dépôt sur la face externe d'un cylindre. La contre-électrode utilisée est une

simple feuille d'Al épousant la forme cylindrique de la cellule électrophorétique. La figure 5.51 présente un cylindre d'Ag recouvert selon les conditions optimisées dans ce chapitre (avant recuit sous Ar).

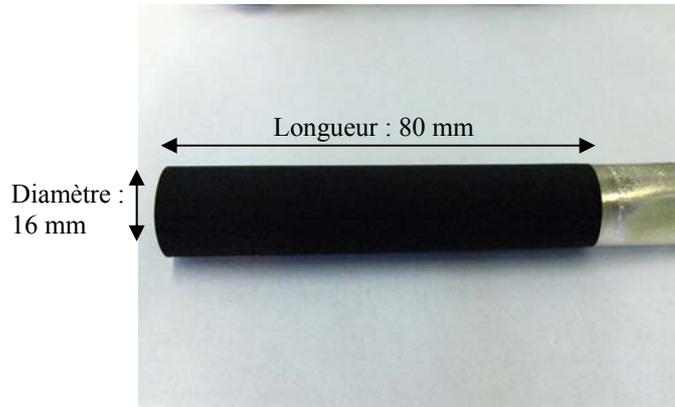


Fig. 5.51 : Cylindre d'Ag recouvert d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

La figure 5.51 montre un dépôt uniforme en surface et qui s'étend sur une longueur de 80 mm. La technique de dépôt électrophorétique permet donc d'obtenir aisément un cylindre recouvert d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Les dimensions du cylindre peuvent être aisément agrandies en augmentant la taille de la cellule électrophorétique ainsi que celle de la contre-électrode.

Références

- [Bhattacharya-1993] Bhattacharya D., Roy S.N., Basu R.N., Das Sharma A., Maiti H.S., *Mat. Lett.*, 16, 337-341 (1993)
- [Bringley-1988] Bringley J.F., Chen T.-M., Averill B.A., Wong K.M., Poon S.J., *Phys. Rev. B*, 38 (4), 2432-2438
- [Ceniga-2003] Ceniga L., Diko P., *Phys. C*, 385, 329-336 (2003)
- [Chu-1989] Chu C.T., Dunn B., *Appl. Phys. Lett.*, 55 (5), 492-494 (1989)
- [Chuang-1995] Chuang F.Y., Sue D.J., Sun C.Y., *Mater. Res. Bull.*, 30 (10), 1309-1317 (1995)
- [Clarke-1987] Clarke D.R., *Int. J. Mod. Phys.*, B1, 170
- [Costa-2002] Costa G.A., Mele P., *Phys. C*, 372-376, 1174-1178 (2002)
- [DasSharma-1993] Das Sharma A., Sen A., Maiti H.S., *Ceram. Inter.*, 19, 65-70 (1993)
- [Hanic-2000] Hanic F., Cigan A., Bouchta S., Manka J., Volcko D., Zrubec V., *Phys. C*, 341-348, 575-576 (2000)
- [He-1988] He Z.H., Cheb Z.Y., Xia J.S., Pan G.Q., Qian Y.T., Zhang Q.R., *J. Appl. Phys.*, 64 (7), 3589-3592 (1988)
- [Hein-1989] Hein M., Mahner E., Müller G., Piel H., Ponto L., Becks M., Klein U., Peiniger M., *Phys. C*, 162-164, 111-112 (1989)
- [Idemoto-1990] Idemoto Y., Fuetli K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29, 2725-2728 (1990)
- [Jin-1988] Jin S., Tiefel T., Sherwood R., van Dover R., Davis M., Kammlott G., Fastnacht R., *Phys. Rev. B*, 37, 1850-7852
- [Kovtun-1994] Kovtun E.D., Pulyaeva I.V., Experiandova L.P., Mateichenko P.V., *Phys. C*, 235-240, 415-416 (1994)
- [Lindemer-1991] Lindemer T.B., Washburn F.A., MacDougall C.S., Feenstra R., Cavin O.B., *Phys. C*, 178, 93-104 (1991)
- [MacManus-1993] MacManus-Driscoll J.L., Geballe T.H., Bravman J.C., *Proc. Eur. Conf. on Appl. Superconductivity*, Gottingen, Germany, 4-9 October 1993, 325
- [Maeda-1999] Maeda J., Izumi T., Shiohara Y., *Supercond. Sci. Technol.*, 12, 45-47 (1999)
- [Masuda-1992] Masuda Y., Matsubara K., Ogawa R., Kawate Y., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31, 2709-2715 (1992)
- [Mendoza-2000] Mendoza E., Puig T., Varesi E., Carrillo A.E., Plain J., Obradors X., *Phys. C*, 334, 7-14 (2000)
- [Nakurama-1999] Nakurama Y., Takibana K., Fujimoto H., *Phys. C*, 316, 97-106 (1999)
- [Niu-1991] Niu H., Shinkawata H., Hagiwara Y., Kishino S., *Supercond. Sci. Technol.*, 4, 229-231 (1991)
- [Ochsenkühn-1998] Ochsenkühn-Petropoulou M.T., Tarantilis P., Tsarouchis J., Ochsenkühn K.M., Parissakis G., *Mikrochim. Acta*, 129, 233-238 (1998)
- [Ochsenkühn-2002] Ochsenkühn-Petropoulou M., Argyropoulou R., Tarantilis P., Kokkinos E., Ochsenkühn K.M., Parissakis G., *J. Mater. Proc. Tech.*, 127, 122-128 (2002)
- [Ondoño-1996] Ondoño-Castillo S., Casañ-Pastor N., *Phys. C*, 268, 317-333 (1996)

- [Pathak-2002] Pathak L.C., Mishra S.K., Srikanth S., *J. Mater. Res.*, 17 (4), 895-900 (2002)
- [Salama-1994] Salama K, Lee D. F., *Supercond. Sci. Technol.*, 7, 177-193 (1994)
- [Skakle-1998] Skakle J.M.S, *Mater. Sci. Eng.*, R23, 1-40 (1998)
- [Rao-1993] Rao C.N.R., Nagarajan R., Vijayaraghavan R., *Supercond. Sci. Technol.*, 6, 1-22 (1993)
- [Tang-1995] Tang F., Yuan Q., Yuan Y., *J. Mater. Sci.*, 30, 347-352 (1995)
- [Vandewalle-1998] Vandewalle N., *Supercond. Sci. Technol.*, 11, 35-43 (1998)
- [Williams-1990] Williams R.K., Alexander K.B., Brynstad J., Henson T.J., Kroeger D.M., Lindemer T.B., Marsh G.C., Scarborough J.O., *J. Appl. Phys.*, 67 (11), 6934-6939 (1990)
- [Xu-2003] <http://www.eng.uc.edu/~dshi/News/Review%20of%20Coated%20Cond.pdf>