

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

Emmanuel Guilmeau

► To cite this version:

Emmanuel Guilmeau. Optimisation des propriétés anisotropes d'échantillons massifs supraconducteurs Bi2223 texturés par frittage-forgeage. Matériaux. Université de Caen, 2003. Français. NNT : . tel-00009361

HAL Id: tel-00009361 https://theses.hal.science/tel-00009361

Submitted on 1 Jun2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Chapitre III

Synthèse de la phase Bi2223 et texturation par frittageforgeage

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

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

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

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

A. Synthèse de la phase Bi2223

A. I. Synthèse sol-gel

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

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

Cependant, l'emploi de cette méthode dite conventionnelle requiert un frittage long qui reste parfois incomplet. En effet, la synthèse par voie solide ne mène pas à l'échelle microscopique à un mélange chimique homogène des poudres précurseurs (Bi₂O₃, PbO, SrCO₃, CaCO₃, CuO) ; la cinétique de formation de la phase Bi-2223 est d'autre part très lente à cause de la diffusion limitée à l'état solide.

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

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

A. I. 2. Procédure expérimentale

a) Stœchiométrie de départ.

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

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

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

b) Méthode expérimentale

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

Solution 1 :

Les poudres commerciales Bi2O3 (Aldrich ® 99.9 % min.), PbO (Merck Pro-analysi ®

99 % min.), SrCO₃ (Diopma ® 99.99 % min.), CaCO₃ (Diopma ® 99.99 % min.) et CuO (Diopma ® 99.99 % min.) sont pesées dans la stœchiométrie cationique respective 1.85 : 0.35 : 2 : 2 : 3.1. Elles sont dissoutes ensemble à l'aide d'une solution concentrée d'acide nitrique HNO₃ (Carlo Erba ® 65 %). Le début de l'ajout d'acide s'effectue lentement (goutte à goutte, à l'aide d'une pipette graduée) pour éviter une décarbonatation trop brutale et immédiate des deux poudres SrCO₃ et CaCO₃. Lorsque l'évaporation de dioxyde de carbone (CO₂) est terminée, l'acide est versé par quantité plus importante (quelques ml). En pratique, la quantité théorique d'acide nécessaire à la dissolution de l'ensemble de la poudre et à la formation des nitrates Bi(NO₃)₃, Pb(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂ n'est pas suffisante. L'oxyde Bi₂O₃ nécessite en effet un fort excès d'acide pour se dissoudre en totalité. Il nous faut donc ajouter environ 30 % d'acide en plus de la quantité théorique [3]. La solution obtenue est totalement limpide, de couleur bleu pâle et fortement acide (pH~1).



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

Solution 2 :

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

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

Pour former le gel, premier précurseur de la phase Bi2223, il est nécessaire de mélanger les deux solutions. Pour éviter tout précipité de l'EDTA qui se reformerait dans une solution trop acide, on préfère verser lentement la solution 1 dans la solution 2 et non l'inverse, tout en maintenant le pH au-dessus de 5 en complétant par l'ammoniaque concentré. A ce stade, un excès de solution 2 s'avère important afin qu'aucun précipité n'apparaisse (ni d'EDTA à faible pH, ni de Bi(NO₃)₃ à pH plus élevé).

La complexation du Cu donne à la solution une couleur bleu profond. Il faut alors éliminer l'eau sans détruire l'homogénéité des cations complexés. On utilise tout d'abord un agitateur magnétique chauffant et on maintient le pH entre 5 et 7. Au cours de l'évaporation de l'eau, une partie de l'ammoniaque s'évapore, ce qui contribue à rendre la solution plus acide. L'EDTA peut alors précipiter à nouveau : le mélange devient bleu pâle et s'opacifie. L'ajout de NH₃ re-dissocie l'EDTA de manière réversible.

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

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

Le brûlage

Lors de l'évaporation de la solution, la décomposition de l'EDTA s'amorce. L'ensemble devient hautement combustible et se consume naturellement en formant des agglomérats très poreux de couleur brune. La forte émission de gaz (H₂O, CO₂, NH₃, NO_x) nécessite impérativement de travailler sous hotte. Le changement de volume entre la solution et ce composé intermédiaire est impressionnant (Rapport entre 5 et 10). C'est la raison pour laquelle il faut décomposer la solution par petites quantités, en plusieurs étapes. Le précurseur ainsi obtenu est réduit en poudre par un rapide broyage manuel dans un mortier en agate. Un diffractogramme X de cette poudre (figure 2) montre que les oxydes Bi₂CuO₄ et CuO ont commencé à cristalliser, dans une matrice encore amorphe.



Figure 2 : Diffractogramme X de la poudre précurseur. (\emptyset) Bi₂CuO₄, (\bullet) CuO

A. II. Calcination

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

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

La température optimum de calcination est de 820°C pour un temps de 24 h [14]. La poudre est alors composée majoritairement de phase Bi2212 mais aussi de phases secondaires telles que Ca₂PbO₄, CuO, Ca₂CuO₃, Sr₁₄Cu₂₄O₄₁ (figure 3a).

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

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



Figure 3 : Poudre précurseur synthétisée par voie polymère (a), par voie sol-gel (b)
(◆) Bi2212, (□) Ca₂PbO₄, (◊) Sr₁₄Cu₂₄O₄₁, (●) CuO, (○) Ca₂CuO₃.

A. III. Le frittage

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



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

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

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

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

A. III. 1. Préparation des échantillons

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

Les paramètres de mise en forme sont les suivants :

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

A. III.2.Caractérisation rapide des pastilles frittées

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

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

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

$$1 + \frac{A^{-1} - 1}{B^{-1} - 1} + \frac{1}{B^{-1} - 1}$$

Avec [28]:

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

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

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

A. III. 3. Influence des paramètres de frittage

a) Premier frittage réactif

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



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

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

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

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

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

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

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





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

b) Broyages et frittages successifs

Les broyages intermédiaires sont nécessaires pour accélérer la formation de la phase Bi2223 et éliminer les phases secondaires encore présentes après le premier frittage [14, 30]. La figure 7 met en évidence la morphologie des phases résiduelles telles que (Sr,Ca)_xCu_yO_z, Ca₂Cu0₃, '14 :24'.



Figure 7 : Micrographies MEB des phases secondaires résiduelles.

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

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

	1 ^{er} Frittage	2 nd Frittage	
	(845°C)	845°C	850°C
ρ2223	82%	90.4%	89.5%
ρ2212	17%	8.1%	4.6%
ρ2201	1%	1.5%	5.9%

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

c) Troisième frittage réactif

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

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

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

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

	2 nd Frittage	3 ^{ème} Frittage	
	(845°C/50h))	845°C	838°C
%Bi2223	90.4%	95.7%	94.7%
%Bi2212	8.1%	3.3%	5.3%
%Bi2201	1.5%	1%	0%

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



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



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

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

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

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

Les propriétés de transport et d'écrantage du champ magnétique sont directement liées à la force de couplage entre les grains via les liens faibles (« weak links ») ou jonctions Josephson [34, 35]. Le transport du courant circulant à travers ces jonctions est limité par la densité de courant critique Josephson J_{cj} [36]. La force du couplage intergranulaire détermine aussi les propriétés d'écrantage puisque le champ magnétique commence à pénétrer l'échantillon par les jonctions Josephson. C'est pourquoi la limite du champ magnétique pour rester dans l'état diamagnétique correspond au champ critique Josephson H_{c1j}.

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

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

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



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

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

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



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

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

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



Figure 12 : Densités de courant J_{cj} et champ H_{clj} intergranulaires en fonction du taux de phase Bi2201 dans le cas d'échantillons frittés une seule fois (a) et deux fois (b).

On note que le taux de phase Bi2201 est un facteur significatif pour les propriétés intergranulaires quel que soit le traitement thermique. Les échantillons dans lesquels la phase Bi2201 est absente présentent les plus forts champs et densités de courant critique intergranulaires. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la phase résiduelle Bi2201 est localisée aux joints de grains comme l'ont clairement montré Horvat *et al.* [32] et Wang *et al.* [38]. De plus, la présence de phase Bi2201 est associée à la présence de cuprates alkalinoterreux néfastes pour les propriétés. En conséquence, le couplage entre les grains est détruit et les propriétés supraconductrices intergranulaires se trouvent considérablement affectées. On peut donc conclure que l'existence de la phase Bi2201 dans des échantillons frittés composés principalement de phase Bi2223 est la cause de liens faibles entre les grains.

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

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

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

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

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

L'échantillon C, qui ne contient pas de phase Bi2201 et possède d'assez bonnes propriétés supraconductrices ($H_{c1j} = 8$ Oe ; $J_{cj} = 100$ A/cm²) présente un comportement métallique à l'état normal et atteint une résistance nulle à la température critique T_{c0} égale à 94K. On peut noter une double transition associée aux phases Bi2212 et Bi2223. L'augmentation du taux de phase Bi2201 (échantillons D et E) engendre une diminution de T_{c0} , un élargissement de la double transition supraconductrice et l'apparition d'un comportement semiconducteur de plus en plus marqué.

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



Figure 13 : Courbes de résistivités normalisées R/R_{300} en fonction de la température pour les échantillons C, D et E.

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

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

B. I. Procédure expérimentale

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



Figure 14 : Description du cycle de frittage-forgeage

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

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

points importants.

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

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



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

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



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

La présence de la phase Bi2212 dans les échantillons texturés à 835°C et 838°C est aussi associée à celle des phases (Sr, Ca)₁₄Cu₂₄O₄₁ (communément nommé '14 :24') et (Pb, Bi)₃Sr₂Ca₂CuO_y (Bi3221). L'existence connue de ces phases dans des échantillons texturés de Bi2223 a déjà été rapportée par de nombreux auteurs [27, 40-44].

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

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

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

Des barrettes issues des quatre disques texturés respectivement à 835°C, 838°C, 845°C et 850°C ont été découpées à la scie à fil pour être mesurées en transport par la méthode des quatre points. (cf Chap. II). Leur dimension moyenne est de l'ordre de 10*1.5*0.3 mm³.

Ces barrettes avec des contacts d'argent (pâte conductrice « Dupont 4929 ») ont été recuites préalablement sous une atmosphère de 7.5% d'O₂ et 92.5% de N₂ à 825°C/100 h, suivi d'une descente lente (1°C/h) jusqu'à 800°C, puis trempées à l'air.

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

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

Les mesures de densités de courant critique en transport (J_{ct} , 77K sans champ appliqué) sont présentées dans le tableau 4. Les valeurs obtenues peuvent être séparées en deux groupes. Les disques texturés à 835°C et 838°C présentent de faibles densités de courant critique (6300 et 6800 A/cm²) alors que les disques texturés à 845°C et 850°C atteignent des valeurs de l'ordre de 10 000 A/cm².

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

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

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

Tableau 4 : Densités de courant critique J_{ct} en fonction de la température de frittageforgeage.



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

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

étude.

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

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



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

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

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

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



Figure 19 : χ -scan reconstruit à partir des intensités normalisées.

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



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

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

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

On peut observer que les échantillons texturés à 845° C et 850° C présentent les courbes de susceptibilité magnétique les plus intéressantes : la T_c^{onset} est de 115 K avec une largeur de transition de l'ordre de 8 K. Les deux autres échantillons texturés à 835° C et 838° C ont un comportement relativement différent. Leurs températures critiques (onset) et leurs largeurs de transition sont de 110 K et 10 K pour le premier et de 115 K et 30 K pour le second. Ces deux allures sont assez surprenantes étant donné le faible écart entre les deux températures de forgeage. Certaines inhomogénéités présentes dans le matériau en sont probablement la cause. Ceci confirme cependant les mauvaises performances des échantillons texturés à ces deux températures. La présence de la phase Bi2212 associée éventuellement à une mauvaise qualité des joints de grains due à la présence de phases secondaires (Bi3221 et'14 :24') avant recuit en sont les causes les plus probables.



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

Des mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées et sont présentées en figure 22. Les deux groupes d'échantillons se discernent à nouveau clairement. Les disques texturés à 835° C et 838° C ont une transition assez large ($\Delta T = 14$ K) avec une T_c^{onset} d'environ 120 K et une T_c (ρ =0) égale à 106 K. Pour des températures de forgeage plus élevées, la transition supraconductrice est plus étroite et la T_c (ρ =0) est égale à 109 K. Ces différences de comportement confirment les mesures de susceptibilité magnétique de la figure 21. En ce qui concerne la résistivité à la température ambiante, il est assez difficile de tirer des conclusions. On peut seulement penser que la faible résistivité de l'échantillon texturé à 850°C peut être associée à une meilleure connection entre les grains rendue possible grâce à une quantité de phase liquide plus importante à cette température. Le comportement inverse de l'échantillon texturé à 835°C peut aussi appuyer cette hypothèse qui reste encore insatisfaisante.



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

Pour compléter cette étude, des mesures d'aimantation M(H) pour différentes températures (5 à 77 K) ont été réalisées sur des échantillons issus du disque texturé à 850°C et recuit. Des cycles d'hystérésis ont été mesurés avec le champ parallèle et perpendiculaire à l'axe de forgeage. Les densités de courant critique J_{cM} sont estimées pour les deux directions en appliquant le modèle de Bean. Les figures 23(a) et (b) présentent les valeurs de J_{cM} mesurées dans les deux configurations. On peut noter la valeur de 73 000 A/cm² mesurée à 5K et 0 T (H//c). La valeur mesurée à 77 K (avec H//c) est comparable avec celle obtenue en transport (Tableau 4). Le calcul du facteur d'anisotropie ($J_c(ab)/J_c(c)$) donne une valeur maximum d'environ 7.



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

Conclusion

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

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

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

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

Les meilleures densités de courant critique obtenues sont de l'ordre de 10000 A/cm² et rejoignent les valeurs maximales présentes à ce jour dans la littérature.

Références bibliographiques

- [1] V. Rouessac, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 17 Nov. 1997, Caen.
- [2] R. Caillard, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 22 Avr. 2002, Caen.
- [3] V. Rouessac, J. Wang, J. Provost, G. Desgardin, J. Mat. Sci. 31 (1996) 3387
- [4] Y. L. Chen, R. Stevens, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 1142
- [5] S. P. Tirumala, D. F. Lee, D. M. Kroeger, K. Salama, *Supercond. Sci. Technol.* **11** (1998) 496
- [6] A. Jeremie, K. Alami-Yadri, J. –C. Grivel, R. Flükiger, *Supercond. Sci. Technol.* 6 (1993) 730
- [7] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L190
- [8] R. B. Tripathi, D. W. Johnson. Jr., *Mat. Lett.* **10** (1990) 118
- [9] A. Maeda, K. Noda, K. Uchinokura, S. Tanaka, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989)
 L576
- [10] F. Marti, G. Grasso, J. -C. Grivel, R. Flükiger, Supercond. Sci. Technol. 11 (1998) 485
- [11] H. K. Liu, R. Zeng, X. K. Fu, S. X. Dou, *Physica C* 325 (1999) 70
- [12] H. Hayakawa, M. Kaise, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989)L967
- [13] J. L. MacManus-Driscoll, J. Bravman, R. J. Savoy, G. Gorman, R. B. Beyers, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2305
- [14] V. Garnier, Thèse de doctorat de l'université de Caen, 12 Juillet 2001, Caen.
- [15] M. Tatsumisago, S. Tsuboi, N. Tohge, T. Minami, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 195
- [16] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1476
- [17] D. Shi, M. Tang, M. S. Boley, M. Hash, K. Vandervoort, H. Claus, Y. N. Lwin, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 2247
- [18] S. Narumi, H. Ohtsu, I. Iguchi, R. Yoshizaki, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1989) L27
- [19] J. L. Tallon, R. G. Buckley, D. W. Gilberd, M. R. Presland, I. W. M. Brown,
- M. E. Bowden, L. A. Christian, R. Goguel, Nature 333 (1988) 153
- [20] B. L. Ramakrishna, J. C. Barry, Z. Igbal, E. W. Ong, A. Buse, H. Eckhardt, *Physica C* **158** (1989) 203
- [21] P. Strobel, W. Korczak, J-L. Hodeau, J-L. Tholence, *Physica C* 161 (1989) 155
- [22] S. Kobayashi, Y. Saito, S. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 28 (1988) L774
- [23] J. Hagberg, A. U. Simaki, J. Levoska, S. Leppavuori, *Physica C* 160 (1989) 369
- [24] P. Strobel, T. Fournier, J. Less-Common Met. 164 165 (1990) 519

- [25] P. Majewski, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) 453
- [26] W. J. Kim, S. C. Kwon, H.J. Lee, H. G. Lee, G. W. Hong, I. H. Kuk, *Physica C* **294** (1998) 147
- [27] J. Jiang, J. S. Abell, *Physica C* **296** (1998) 13
- [28] V. Rouessac, S. Nhien, J. Wang, G. Desgardin, *Physica C* 282-285 (1997) 511
- [29] Y. L. Chen and R. Stevens, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992)1150
- [30] V. Garnier, I. Monot-Laffez, G. Desgardin, Mat. Sci. Eng. B 83 (2001) 48
- [31] S. Bernik, M. Hrovat, D. Kolar, Supercond. Sci. Technol. 7 (1994) 920
- [32] J. Horvat, Y.C. Guo, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* **300** (1998) 43
- [33] Y. C. Guo, J. Horvat, H.K. Liu, S.X. Dou, *Physica C* **300** (1998) 38
- [34] J. W Ekin, J. R. Hart, A. R. Gaddipati, J. Appl. Phys. 68 (1990) 2285
- [35] J. Halbritter, Inter. J. Mod. Phys. B 3 (1989) 719
- [36] J Halbritter, Phys. Rev. B 48 (1993) 9735
- [37] B. Andrzejewski, A. Kaczmarek, J. Stankowski, B. Hilczer, J. Marfaing, S. Régnier, C. Caranoni, *Acta Phys. Pol. A* 98 (2000) 739
- [38] W. G. Wang, J. Horvat, B. Zeimetz, H. K. Liu, S. X. Dou, *Physica C* 291 (1997) 1
- [39] K. Yoshida, Y. Sano, Y. Tomii, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) 329
- [40] W. G. Wang, J. Horvat, J. N. Li, H.K. Liu and S. X. Dou, *Physica C* 297 (1998) 1
- [41] T. Fahr, H.-P. Trinks, R. Schneider and C. Fischer, *Proc. Applied Superconductivity Conference 2000*
- [42] E. Giannini, E. Bellingeri, R. Passerini, R. Flükiger, *Physica C* **315** (1999) 185
- [43] H. K. Liu, J. Horvat, R. Bhasale, W. G. Wang, B. Zeimetz, S. X Dou, I. Kusevic and
 E. Babic, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 1057
- [44] B. Lehndorff, P. Hardenbicker, M. Hortig, H. Piel, *Physica C* **312** (1999) 105
- [45] Y. B. Huang, G. F. Fuente, A. Larra, R. Navarro, *Supercond. Sci. Technol.* 7 (1994)759
- [46] S. X. Dou and H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 297
- [47] J. A. Parrell, Y. Feng, S. E. Dorris, D. C. Larbalestier, J. Mater. Res. 11(3) (1996) 555
- [48] H. K. Liu, Y. C. Guo and S. X. Dou, Supercond. Sci. Technol. 5 (1992) 591
- [49] A. Umesawa, Y. Feng, H. S. Edelman, T. C. Willis, J. A. Parrell, D. C. Larbalestier,
- G. N. Riley and W. L. Carte, *Physica C* 219 (1993) 378
- [50] S.X. Dou, X. L. Wang, Y. C. Guo, Q. Y. Hu, P. Mikheenko, J. Horvat, M. Ionescu and
- H. K. Liu, Supercond. Sci. Technol. 10 (1997) A52
- [51] Y. Feng, Interf. Sci. 1 (1994) 401

[52] U. Endo, S. Koyama, T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L1476

[53] J. A. Parrell, D. C. Larbalestier and S. E. Dorris, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 5 (1995) 1275

[54] J. A. Parrell, D. C. Larbalestier, G. N. Riley, Q. Li, R. D. Parrella, M. Teplitsky, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 2915

[55] K. W. Lay, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 275 (1992) 651