



HAL
open science

Influence des traitements de fluoration sur les propriétés de transport des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Christophe Magro, Jean-Marc Heintz, Alain Tressaud, Jean-Pierre Bonnet,
Jean Etourneau

► **To cite this version:**

Christophe Magro, Jean-Marc Heintz, Alain Tressaud, Jean-Pierre Bonnet, Jean Etourneau. Influence des traitements de fluoration sur les propriétés de transport des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Journal de Physique III*, 1991, 1 (11), pp.1751-1753. 10.1051/jp3:1991226 . jpa-00248696

HAL Id: jpa-00248696

<https://hal.science/jpa-00248696>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
74.70B

Influence des traitements de fluoration sur les propriétés de transport des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

C. Magro, J. M. Heintz, A. Tressaud, J. P. Bonnet et J. Etourneau

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

(Reçu le 25 mars 1991, accepté le 17 juillet 1991)

Résumé. — La dégradation des céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ élaborées par voie solide est essentiellement due à des mécanismes de carbonatation. L'existence d'une couche de carbonates résiduels à l'interface solide/gaz constitue l'origine de la diminution sensible de la densité de courant critique J_c , dans le cas de matériaux exposés plusieurs mois à l'air. Des traitements de fluoration réalisés sur nos céramiques immédiatement après le cycle de frittage ont montré une amélioration de J_c ainsi qu'un ralentissement du vieillissement de ces matériaux.

Abstract. — The degradation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics obtained by solid state sintering is known to be due to carbonation processes. The presence of a carbonate layer at the solid/gas interface contributes to decrease the critical current density after several months ageing in air conditions. Fluorination treatments carried out on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics immediately after the sintering process increase noticeably J_c by a curing effect of the surface. On the other hand a real passivation against ageing process is observed.

1. Conditions de préparation et de fluoration.

Les céramiques $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été élaborées à partir d'un lot de poudre de provenance Rhône-Poulenc SU 57. Un procédé classique de frittage a été mis en œuvre : après deux cycles de traitement sous oxygène à 920 °C pendant 2 h, les céramiques étaient réoxydées à 400 °C pendant 24 h, température de réoxydation considérée comme optimale d'après les données thermodynamiques [1].

Le traitement de fluoration a été réalisé selon une méthode précédemment mise au point au laboratoire [2]. Les expériences étaient réalisées sous fluor pur à des températures comprises entre 20 °C et 100 °C pendant des cycles de 20 h ; il est à noter que le traitement sous fluor est effectué à basse température afin de limiter la prise de masse relative à la formation d'une couche amorphe (oxy)fluorée à moins de 1 %.

Les valeurs de J_c des céramiques ainsi élaborées ont été déduites de mesures de susceptibilité alternative entre la température critique et 80 K (modèle de Bean [3]).

2. Amélioration de J_c par un traitement de fluoration.

La figure 1 montre l'évolution de J_c avec la température dans le cas des céramiques ayant subi

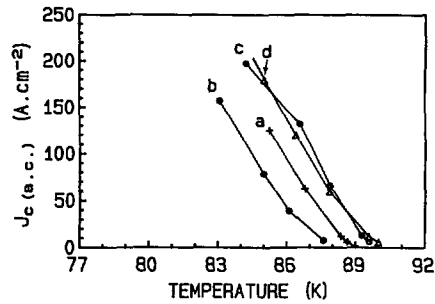


Fig. 1. — Evolution thermique de J_c pour une céramique ayant subi les traitements successifs : a) 2 frittages 920 °C ; b) a + O₂ 400 °C ; c) b + F₂ 100 °C ; d) b + F₂ 20 °C.

deux traitements thermiques. Le traitement de fluoration a été effectué quelques jours seulement après la réoxydation à 400 °C.

La dégradation du courant critique observée après un traitement de réoxydation à 400 °C (courbe b) de céramiques frittées à 920 °C (courbe a) résulte vraisemblablement de la présence de la couche amorphe de carbonates résiduels à l'interface solide/gaz [4]. La cinétique de diffusion de l'oxygène à travers celle-ci devient alors plus faible que celle de la diffusion de l'oxygène à l'intérieur du grain ; il est probable alors qu'une homogénéisation de la teneur en oxygène intragranulaire se produise, si bien que J_c diminue [5].

Un traitement de fluoration de ces céramiques réoxydées provoque une notable augmentation de J_c . La comparaison des courbes c et d montre que le résultat est le même quelle que soit la température de fluoration dans le domaine $20 \leq T_{F_2} \leq 100$ °C.

L'amélioration des propriétés supraconductrices des céramiques YBa₂Cu₃O_{7- δ} par un procédé de fluoration peut être associée aux deux phénomènes suivants :

- nettoyage de la surface du matériau par décomposition des carbonates et des impuretés semi-conductrices à base d'ions Cu²⁺ localisées à la surface et aux joints de grains comme en témoigne la disparition, après traitement sous fluor, des signaux RPE dus aux ions Cu²⁺ localisés [6] ;

- la formation d'une couche amorphe (oxy)fluorée totalement stable dans les conditions ambiantes et dont l'épaisseur a été évaluée par AES comme étant de l'ordre de quelques milliers d'angströms.

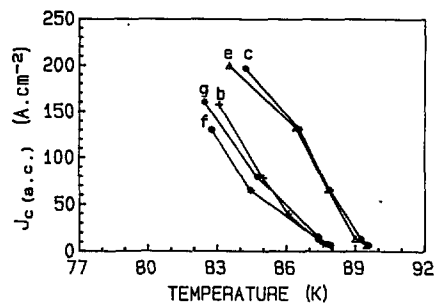


Fig. 2. — Influence de la fluoration sur la variation de J_c avec le temps : b) céramique frittée 920 °C et réoxydée à 400 °C (id. Fig. 1) ; c) b + F₂ 100 °C (id. Fig. 1) ; e) c après un vieillissement de 3 mois à l'air ; f) b après un vieillissement de 3 mois à l'air ; g) f + F₂ 100 °C.

3. Influence des traitements de fluoration sur le vieillissement.

La figure 2 montre l'évolution de J_c avant et après traitement de fluoration.

Lorsqu'une céramique réoxydée à 400 °C (courbe b) a été exposée pendant 3 mois au contact de l'atmosphère (courbe f), une diminution considérable de J_c est observée. De nombreux travaux ont montré que la dégradation du matériau se produit à partir de la couche de pollution de surface contenant les espèces carbonatées. Un traitement de ce même échantillon sous fluor pur à 100 °C (courbe g) améliore le courant critique sans toutefois permettre de retrouver les valeurs initiales de J_c . La barrière de diffusion formée par la couche de carbonates limite donc l'effet nettoyant de la fluoration à la surface des grains.

En revanche, un matériau réoxydé à 400 °C puis fluoré à 100 °C (courbe c) ne présente pas de dégradation notable de J_c après 3 mois au contact de l'atmosphère (courbe e). Il semble donc que la couche amorphe (oxy)fluorée de surface ait ralenti considérablement la détérioration de la céramique au cours du temps en protégeant le matériau de tout échange avec l'atmosphère.

Conclusions.

Un traitement de fluoration à basse température ($20 \leq T_{F_2} \leq 100$ °C) effectué sur des céramiques supraconductrices $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frittées par voie solide puis réoxydées à 400 °C conduit à la formation d'une couche de passivation amorphe (oxy)fluorée. Celle-ci élimine la couche amorphe de carbonates résiduels (à l'origine de la dégradation de J_c) et ralentit considérablement le processus de vieillissement du matériau en le protégeant de tout échange avec les agents extérieurs tels que H_2O et CO_2 . Des études sont actuellement en cours en vue d'augmenter la teneur en oxygène des céramiques fluorées.

Remerciement.

Ce projet a été réalisé dans le cadre du programme CNRS « GS Matériaux Supraconducteurs » avec l'aide de Rhône-Poulenc Recherches et Alstom-Alcatel Recherches.

Bibliographie

- [1] GALLAGHER P. K., LINDEMER T. B. *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 1775.
- [2] TRESSAUD A., CHEVALIER B., LEPINE B., AMINE K., LOZANO L., MARQUESTAUT E., ETOURNEAU J., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **27** (1990) 309.
- [3] BEAN C., *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 1.
- [4] HEINTZ J. M., MAGRO C., FRÖHLICH K., DORDOR P., BONNET J. P., *J. Less Common Metals* **164**, **165** (1990) 1377-1384.
- [5] ALFORD N. Mc N., CLEGG W. J., HARMER M. A., BIRCHALI J. D., KENDALL, K., JONES D. H., *Nature* **332** (1988) 3.
- [6] DANCE J. M., TRESSAUD A., CHEVALIER B., DARRIET J., ETOURNEAU J., *Solid State Ionics* **32-33** (1989) 1188.