

SYNTHESE SOL-GEL D'UN SUPRACONDUCTEUR $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ PAR POLYMERISATION MIXTE ORGANIQUE-INORGANIQUE

I. VALENTE, C. SANCHEZ, M. HENRY, J. LIVAGE

Laboratoire de Spectrochimie du Solide, PARIS.

La synthèse de sols ou de gels précurseurs d'oxydes est à la base de tout procédé visant à produire des films ou des fibres de matériaux supraconducteurs à haute température critique. L'étape gel assure une bonne homogénéité chimique tout en permettant l'élaboration du matériau à une température relativement basse. Nous avons ainsi réussi à obtenir des sols ou des gels bleus monolithiques par polymérisation mixte organique-inorganique de précurseurs minéraux. Typiquement, à une solution de sels de cuivre, baryum et yttrium ($3Cu(OAc)_2$, $2Ba(OAc)_2$ et $Y(NO_3)_3$) est ajoutée une solution d'acide acrylique où la polymérisation organique radicalaire a été amorcée. Le pH de la solution ainsi obtenue est ensuite ajusté à 7 afin d'induire une condensation en solution des espèces minérales. La viscosité d'une telle solution peut ensuite être ajustée par simple chauffage. On passe alors au cours du temps d'une solution colloïdale à un gel puis à un xérogel en chauffant respectivement à $80^\circ C$ et $150^\circ C$ pendant quelques heures. Après calcination à $700^\circ C$, on forme le réseau $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ dont les propriétés supraconductrices apparaissent à partir de $850^\circ C$. Le produit obtenu est constitué de particules fines (diamètre compris entre 0,1 et 1 μm) qui peuvent être frittées pour donner une céramique ayant une transition résistive extrêmement nette et étroite semblant indiquer de très bons contacts entre les grains.

Abstract:

Sol-gel processes are quite attractive methods to produce films or fibers of high T_c superconducting materials. The gel step allows a good chemical homogeneity and generally provides a rather low processing temperature. Blue sols or monolithic gels can be easily produced using mixed organic-inorganic polymerisation of molecular precursors. An aqueous solution of copper, barium acetates and yttrium nitrate in appropriate amount (3/2/1) is mixed with an acrylic acid solution where a radical organic polymerisation process has been initiated. After pH adjustments, the viscosity of the resulting solution can be adjusted by heating. After drying at $150^\circ C$ and calcination above $700^\circ C$, the $YBaCuO$ network is formed and superconducting properties appears above $850^\circ C$. Fine particles (0,1-1 μm) are obtained which can be sintered to produce a ceramic material with a particularly narrow resistive transition ($\Delta T_c = 1K$).

1. Introduction.

La découverte de nouveaux supraconducteurs à haute température critique fin 1986 par Bernorz et Müller (1), a provoqué une véritable fièvre scientifique autour des céramiques à base d'oxyde de cuivre CuO .

D'un point de vue pratique quatre principales voies de synthèse ont été développées pour l'obtention d'oxydes mixtes supraconducteurs.

-Une voie à l'état solide où les poudres sont mélangées (oxydes ou carbonates) puis après broyage, sont chamottées et compactées et finalement densifiées à haute température ($T=1000^\circ C$). Cette voie est la plus utilisée à l'heure actuelle.

-Une voie par pulvérisation qui consiste à projeter sur un substrat chaud une solution thermiquement décomposable (acétates, nitrates ou autres chélates organiques). (2,3,4)

-Une voie sol-gel où la solution de départ est une solution des différents sels métalliques qui sont modifiés par un agent chimique (en général une base minérale ou organique) afin de faire gélifier le système (5,6,7).

-Enfin une voie de coprécipitation : dans une solution aqueuse des sels métalliques est ajouté rapidement un agent fortement complexant (carbonate alcalin, acide oxalique) qui précipite une phase solide précurseur de la phase supraconductrice (8,9,10,11).

Parmi ces quatre voies nous avons choisi d'étudier plus particulièrement la voie sol-gel en raisons des avantages qu'elle présente :

- homogénéité chimique
- température d'élaboration plus basse.
- granulométrie de la poudre plus uniforme.
- température de transition plus étroite ($\leq 1K$).
- obtention aisée de poudres, films ou fibres à partir des intermédiaires sol ou gel.

Ce papier concerne l'élaboration de sols ou de gels mixtes organique-inorganique qui permettent l'obtention du réseau perovskite $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ à une température de l'ordre de $700^\circ C$. Une brève étude des propriétés supraconductrices des céramiques obtenues à partir des poudres correspondantes met en valeur les avantages d'une telle voie de synthèse par rapport à la voie classique.

2. Partie expérimentale.

3,60 g $Cu(OAc)_2 \cdot H_2O$, 3,06g $Ba(OAc)_2$ et 2,30g $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ sont dissous dans 150 ml d'eau distillée à température ambiante.

Une solution d'ammoniaque 3M est ajoutée à cette solution pour ajuster le pH à 7. D'autre part 5,2g d'acide acrylique et quelques mg d'azobisisobutyronitrile sont chauffés à $80^\circ C$ afin d'amorcer la polymérisation radicalaire, puis ajoutés à la solution précédente.

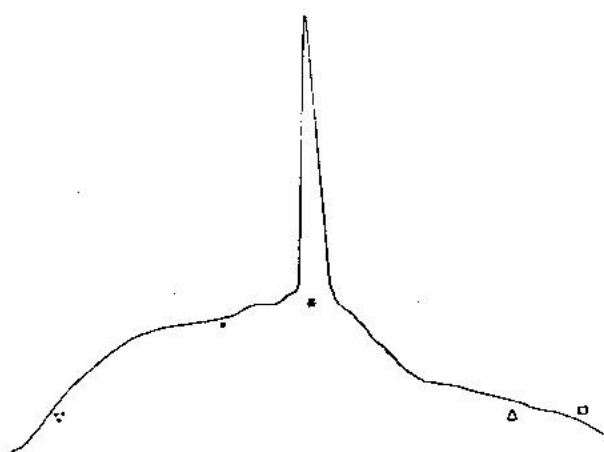
La solution colloïdale obtenue, fournit un gel si l'on prolonge le chauffage à $80^\circ C$, puis un xérogel par séchage de celui-ci à $150^\circ C$.

Des spectres I.R ont été enregistrés : pour la solution une goutte de produit a été déposée entre deux plaques ZnSe, pour la poudre des pastilles KBr ont été réalisées.

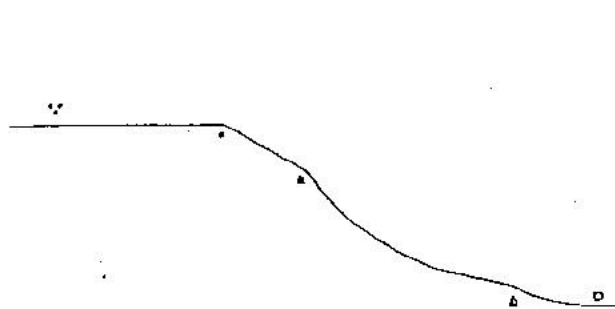
Des analyses thermiques différentielle sous air et gravimétrique sous azote du xérogel ont été enregistrées pour une vitesse de chauffe de $10^\circ C/mn$.

Pour différentes températures, un cliché de diffraction RX de la poudre a été effectué. D'autre part le microscope électronique à transmission a permis de caractériser la morphologie et les tailles des particules de la poudre $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.

FIGURES 1 : ANALYSES THERMIQUES



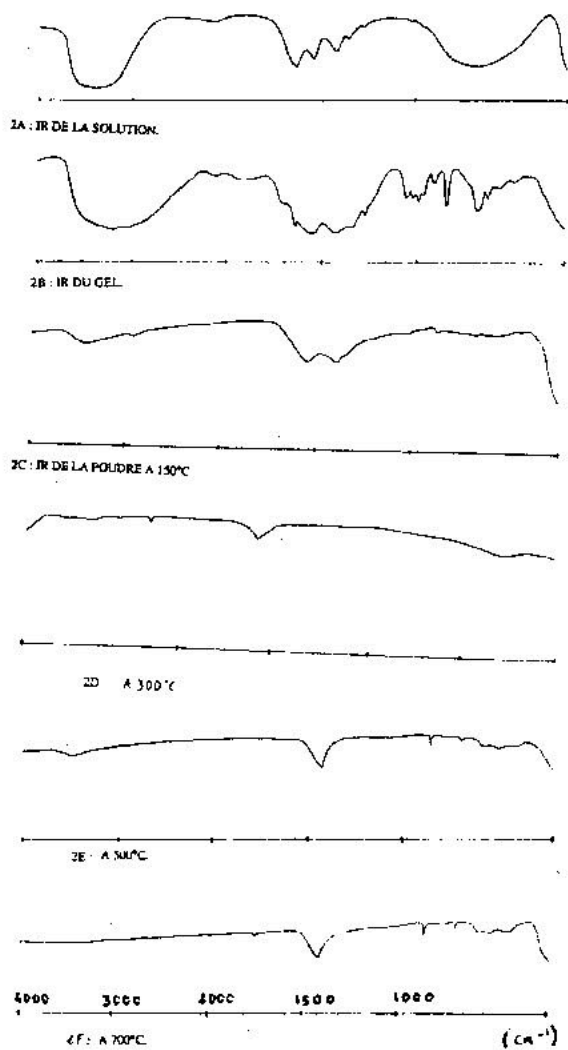
1A : ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.



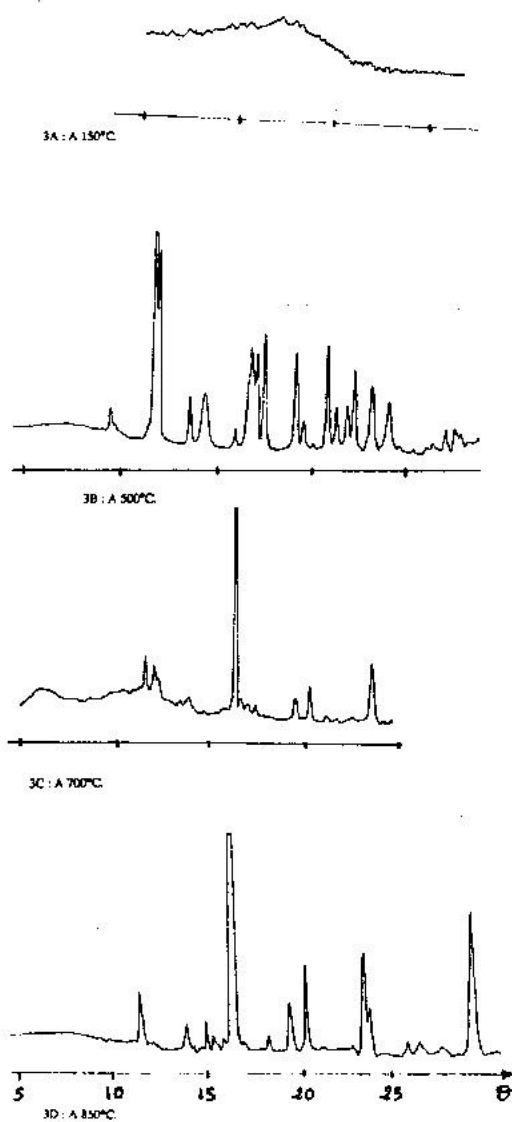
1B : ANALYSE THERMIQUE GRAVIMETRIQUE.

○	150°C	△	740°C
■	370°C	□	850°C
▲	470°C		

FIGURES 2 : INFRA-ROUGE.



FIGURES 3 : DIFFRACTION DES RAYONS X.



3. Résultats.

3.1. Formation et nature du gel.

Un gel bleu opaque est obtenu par évaporation de la solution colloïdale qui se contracte de plus de 90% en volume après un chauffage de plusieurs heures à 80°C.

Le xérogel est obtenu par chauffage à 150°C pendant deux heures, il s'agit d'une poudre fine grise.

3.2. Analyse thermique (figure 1)

Jusqu'à 370°C, aucun phénomène n'est observé sur la courbe ATD ou ATG. Puis à 370°C, un départ d'espèces apparaît par un faible pic endothermique en ATD tandis qu'une perte de masse de 9% est observée en ATG. Cette perte de masse s'accélère ($\Delta m = 22\%$) dès 470°C et la combustion des espèces organiques en ATD se manifeste par un pic exothermique intense. Enfin à 740°C, une légère perte de masse de 4% en ATG et des phénomènes endothermiques en ATD suggèrent la décomposition de $BaCO_3$. A 850°C, la phase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ s'est formée, plus aucun phénomène n'est enregistré sur les courbes thermiques.

3.3. Etude Infra-Rouge (figure 2):

Les pics d'absorption dans le spectre I.R du gel peuvent être attribués aux vibrations de l'eau (région $3500-3000\text{ cm}^{-1}$, 1640 cm^{-1}), aux vibrations acétates ($1550, 1425, 1340, 1020, 660, 620\text{ cm}^{-1}$), et à l'ion ammonium (région 3000 et 1360 cm^{-1}).

Dans le spectre du gel, aucune bande d'absorption n'existe dans la région des 600 cm^{-1} , région où les liaisons métal-oxygène-métal devraient apparaître, alors que dans le spectre de la solution colloïdale une large bande d'absorption se distingue dans cette région. Il semblerait donc que la transition sol-gel s'accompagne de la rupture des liaisons métal-oxygène-métal qui pouvaient exister dans la solution.

On note d'autre part l'absence de vibrations C=O attribuables à la fonction carboxylique de l'acide acrylique libre. L'acide est donc fixé aux différents métaux de manière probablement bidentate compte tenu de l'écart des fréquences entre les composantes symétriques et antisymétriques du groupement CO_2^- ($\Delta = 120\text{ cm}^{-1}$).

La bande à 1640 cm^{-1} apparaît comme un simple épaulement dans le spectre I.R de l'échantillon chauffé à 150°C ce qui indique qu'une perte d'eau intervient lors du chauffage du gel et les pics dans la région de $3200-2900\text{ cm}^{-1}$ ne sont pas clairement visibles ce qui reflète une perte de l'ion ammonium. Les deux pics qui persistent à 1550 et 1400 cm^{-1} sont des bandes résiduelles d'acétates.

Les spectres I.R de l'échantillon chauffé à 300°C, 500°C et 700°C indiquent la présence de carbonates avec les vibrations à $1420, 860$ et 695 cm^{-1} tandis que les vibrations des acétates ont disparues. Des vibrations métal-oxygène-métal apparaissent dans la région des 600 cm^{-1} dès le spectre de l'échantillon chauffé à 500°C et s'accroissent pour celui chauffé à 700°C.

3.4 Diffraction des Rayons X et Microscopie électronique (figures 3 et 4):

La nature amorphe du xérogel est confirmée par diffraction des rayons X.

A 500°C, apparaît une démixion en trois phases solides $BaCO_3$,

$1/2 Y_2O_3$ et CuO .

La phase tétragonale $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ apparaît dès 740°C, avec un résidu de $BaCO_3$ qui n'a pas réagi. La transformation en phase orthorombique est totale à 850°C.

La microscopie électronique réalisée sur ces poudres permet d'observer une forte aggrégation des particules de taille comprise entre $0,1$ et $1\text{ }\mu\text{m}$. D'autre part une phase amorphe aux électrons apparaissant sous forme d'aggrégats linéaires est détectée. La nature amorphe de cette phase empêche toute identification précise, néanmoins en fonction d'autres études réalisées au laboratoire, il nous semble fort probable qu'il s'agisse de carbonate de baryum. Ce dernier serait rendu amorphe par l'action conjuguée du faisceau d'électrons et du vide poussé qui régnait dans le microscope.

3.5 Mesures électriques et magnétiques (figure 5).

La mesure a été effectuée sur une pastille frittée.

Il faut noter la chute très abrupte de la résistivité et l'absence apparente de résistance résiduelle près de T_c . Ceci semble indiquer de très bons contacts entre les grains.

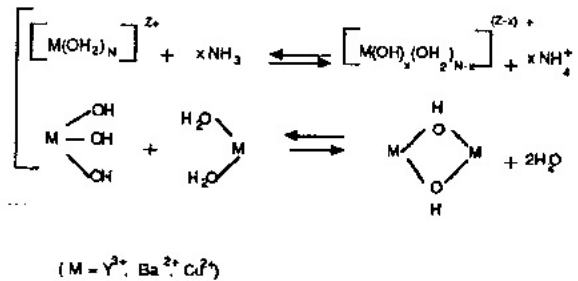
$\Delta T_c = 1\text{ K}$

La susceptibilité magnétique des phases cristallines a été mesurée en utilisant une technique classique de modulation à 222 Hz avec un champ de modulation 10e . La figure 3B confirme les propriétés supraconductrices du matériau, avec toutefois une transition moins abrupte qu'en résistivité.

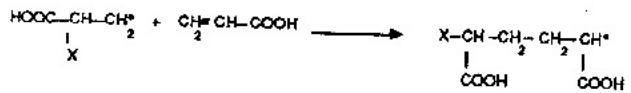
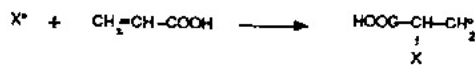
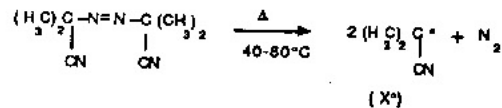
4. Discussion.

La formation d'un gel dans les rapports 1/2/3 pour Y/Ba/Cu peut être obtenue en concentrant une solution des sels des différents métaux.

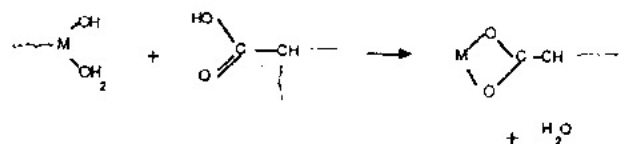
L'ajout d'une base telle que NH_3 permet d'amorcer une polymérisation minérale probablement par le biais de la réaction d'olation en raison du faible degré d'oxydation ($z \leq +3$) des métaux concernés :

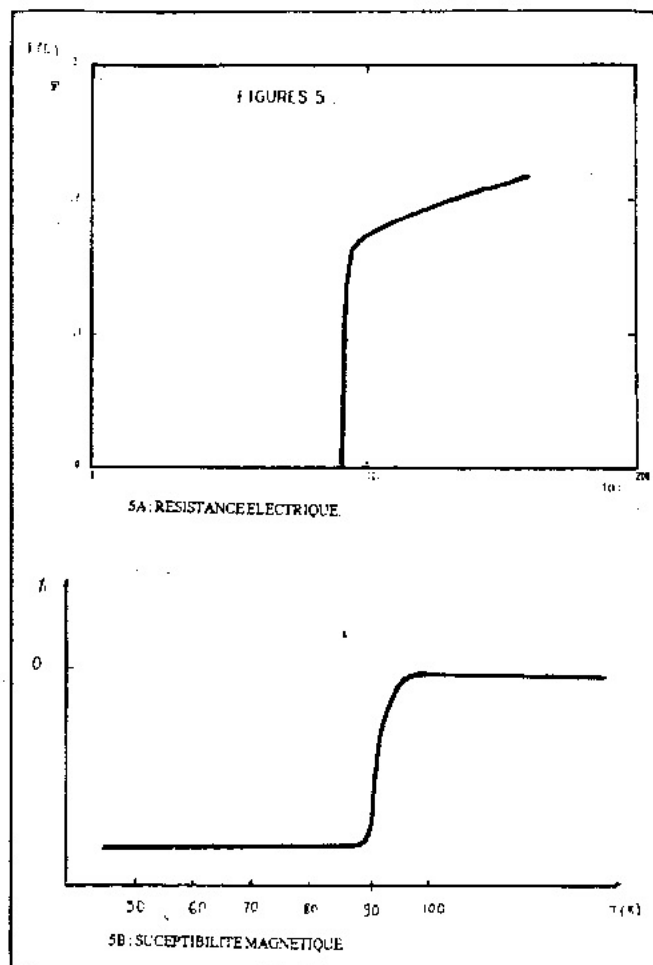
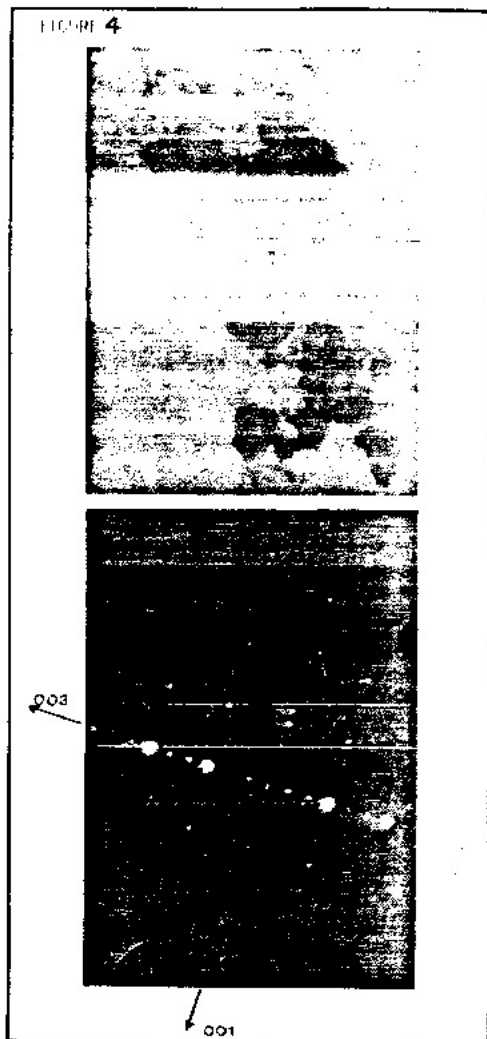


Cette série de réaction génère des espèces colloïdales dont la taille mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière est de $260 \pm 20\text{ nm}$. D'autre part l'ajout d'un initiateur radicalaire tel que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) à l'acide acrylique, amorce la polymérisation organique :



Cette série de réactions génère des polymères organiques linéaires qui peuvent se fixer sur les cations de manière bidentate par l'intermédiaire des groupements carboxyliques :





La présence d'une fonction acide permet de neutraliser certains groupements OH fournis par l'ajout de NH_3 , ce qui pourrait expliquer l'atténuation des bandes M-OH-M notée par infra-rouge lors du chauffage.

Tout cet ensemble de réactions chimiques qui ont lieu plus ou moins simultanément permettent, non seulement d'augmenter la stabilité du gel, mais aussi de régler la viscosité du milieu (sol ou gel) par simple chauffage. Ainsi le matériau obtenu est-il le résultat d'une véritable polymérisation mixte organique-inorganique.

La formation du réseau pérovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ a lieu dès 700°C , température nettement plus basse que celle employée par voie classique ($T \geq 900^\circ\text{C}$). Toutefois cette formation s'opère par réaction entre les trois phases solides BaCO_3 , $1/2 \text{Y}_2\text{O}_3$ et CuO obtenues aux environs de 500°C ce qui implique qu'un des grands avantages du procédé sol-gel est perdu à savoir: l'homogénéité chimique initiale de la solution.

A 700°C , le produit est cristallisé sous forme tétragonale avec du carbonate de baryum résiduel comme le confirme les rayons X et dans une moindre mesure la microscopie électronique en transmission.

Les propriétés supraconductrices n'apparaissent que lorsque la poudre est chauffée au delà de 850°C , ce qui pourrait s'expliquer par la présence d'un fort désordre structural au sein de la phase tétragonale. De ce point de vue il apparaît une différence notable entre les poudres obtenues par voie chimique (sol-gel) et celles obtenues par voie classique. Des études plus fines sur les phases tétragonales seraient nécessaires pour connaître l'origine de ces différences.

On note enfin au niveau des propriétés supraconductrices de la céramique finale des transitions relativement étroites en résistivité et dans une moindre mesure en susceptibilité qui semblent indiquer de très bons contacts au niveau des joints de grains attribuables probablement à la finesse de la poudre au départ ($0,1-1 \mu\text{m}$). Ceci illustre bien la supériorité de la méthode sol-gel sur les voies classiques pour l'obtention de poudres fines.

5. Conclusion.

Ce travail montre qu'il est possible de réaliser des sols ou des gels à viscosité ajustable précurseurs de matériaux supraconducteurs en utilisant une copolymérisation mixte organique-inorganique. Notre étude a également révélé que sur les cinq avantages généralement associés aux voies sol-gel, quatre étaient présents (température

d'élaboration plus basse, granulométrie fine et relativement uniforme, transition résistive étroite, mise en forme optimisée) tandis qu'un autre était perdu (homogénéité chimique). Un survol de la littérature montre que de fait c'est bien ce dernier point qui est le plus difficile à obtenir puisque dans la totalité des cas on passe toujours par un mélange d'oxydes et de carbonates avant l'obtention du réseau pérovskite. Il apparaît donc évident que le but final des voies sol-gel devra être dans l'avenir d'être capable de bâtir un réseau pérovskite dès l'état gel probablement grâce à un processus de copolymérisation. La modification chimique adéquate des précurseurs moléculaires aussi bien organiques que minéraux sera la clé qui autorisera une bonne maîtrise du procédé.

References bibliographiques.

- (1) J.G. Berdnorz and K.A. Muller : Z. Phys. B64 (1986) 189.
- (2) A. Gupta, G. Koren, E.A. Giess, N.R. Moore, E.J.M. O'Sullivan and E.I. Cooper : Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 163.
- (3) H. Nasu, H. Myoren, Y. Ibara, S. Madika, Y. Nishiyama, T. Kato, T. Imura and Y. Osaka : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 216.
- (4) H. Nasu, S. Madika, T. Kato, Y. Ibara, T. Imura and Y. Osaka : Chem. Lett. (1987) 2403.
- (5) S. Sakka, H. Kozuka and T. Umeda : J. Ceram. Soc. Jpn. 96 (1988) 458.
- (6) G. Kordas, K. Wu, U.S. Brahma, T.A. Friedmann and D.M. Ginsberg : Mat. Lett. 11-12 (1987) 417.
- (7) P. Barboux, J.M. Tarascon, L.H. Greene, G.W. Hull and B.G. Bagley : J. Appl. Phys. april 1988.
- (8) A. Manthiram and J.b. Goodenough : Nat. 329 (1987) 701.
- (9) X.Z. Wang, M. Henry and J. Livage : Sol. St. Comm. 64 (1987) 881.
- (10) T. Kawai and M. Kanai : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L736.
- (11) K. Kaneko, H. Ibara, M. Hirabayashi, N. Terada and K. Senzaki : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987) L734.
- (12) K. Nakamoto, in "Infrared and Raman spectra of Inorganic Compounds", third Ed., Wiley, New-york (1978).