HAL
open science

Hyper texturation 100 de substrats NiW pour câbles supraconducteurs

Mélissa Mikolajczyk

To cite this version:

Mélissa Mikolajczyk. Hyper texturation 100 de substrats NiW pour câbles supraconducteurs. Autre. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENI103 . tel-01060173

HAL Id: tel-01060173

https://theses.hal.science/tel-01060173v1

Submitted on 3 Sep 2014

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.

UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Mélissa MIKOLAJCZYK

Thèse dirigée par **Jean-Louis SOUBEYROUX** et
codirigée par **Thierry WAECKERLE**

préparée au sein du **CRETA (Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées)**
dans **l'École Doctorale I-MEP2**

Hyper texturation {100} <001> de substrats NiW pour câbles supraconducteurs

Thèse soutenue publiquement le **10 décembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mme Elisabeth BLANQUET
Directeur de Recherche, SIMAP - Grenoble, (Présidente)
Mme Anne-Laure HELBERT-ETTER
Maître de conférence, Université Paris-Sud XI - Orsay (Rapporteur)
Mr Thierry PAUPORTE
Directeur de Recherche, ENSCP - Paris (Rapporteur)
Mr Michel Andrieux
Maître de conférence, Université Paris-Sud XI - Orsay
Mr Thierry WAECKERLE
Ingénieur de Recherche, APERAM Alloys Imphy, (Co-directeur de thèse)
Mr Jean Louis SOUBEYROUX
Directeur de recherche, Institut Néel/CRETA-Grenoble (Directeur de thèse)
Mr Philippe ODIER
Directeur de recherche, Institut Néel/CRETA-Grenoble (Invité)

Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées (CRETA) en collaboration avec le Centre de Recherche d'APERAM Alloys. Je tiens à remercier Messieurs Eric Beaugnon et André Sulpice, directeurs successifs du CRETA, et également Mr Hervé Fraisse, Directeur du centre de recherches APERAM Alloys, pour m'avoir accueilli dans leurs locaux et soutenu. Je tiens à remercier mes trois encadrants grâce auxquels j'ai passé trois années extrêmement riches et épanouissantes à tous les points de vues. Toujours à l'écoute, ils ont pris soin de moi, m'ont encouragé et soutenu tout en m'offrant une large autonomie. Je remercie donc chaleureusement Jean-Louis Soubeyroux, directeur de recherche à l'Institut Neel-MCBT, pour sa bienveillance, sa sérénité à toute épreuve et sa confiance absolue en l'esprit de thèse. Je remercie aussi Philippe Odier, directeur de recherche à l'Institut Neel-MCBT, pour être resté à mes côtés tout au long de ce travail, même après son départ en retraite. Je le remercie très vivement pour sa grande disponibilité, et son enthousiasme à toute épreuve. Je remercie également Thierry Waeckerlé, Ingénieur à APERAM Alloys, encadrant pour la partie industrielle de ce travail de recherche ; il a su me soutenir dynamiquement et me guider au moment opportun. Un grand merci à ce trio bien équilibré, par vos différences et votre complémentarité, vous avez su m'apporter soutien, encouragements, conseils et lignes directrices.

Je remercie les deux rapporteurs Madame Anne-Laure Helbert-Etter de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay et Monsieur Thierry Pauporté de l'ENSCP pour avoir accepté de juger ce travail. J'adresse également toute ma reconnaissance à Mme Elisabeth Blanquet du SIMAP pour avoir accepté de présider mon jury.

Cette thèse a été un travail de collaboration entre plusieurs équipes, celles du: CRETA, APERAM Alloys, Institut Néel, LMGP, Nexans, Stigma, Institut Lavoisier de Versailles, Orsay. Cet ensemble a contribué à la réussite de ce projet.

Je souhaite donc remercier le CRETA, et plus particulièrement Sarah Petit pour son aide sur les dépôts MOD, Hervé Muguerra et Guillaume Crouigneau qui m'ont aidé à finaliser ce manuscrit. Mes sincères remerciements vont également aux permanents du CRETA qui m'ont aidé et apporté de précieux conseils d'ordre professionnel ou personnel : Laureline

Porcar, Marie-Do Bernardinis, Daniel Bourgault, Sophie Rivoirard, Isabelle Gelard, Paul Chometon, Pierre Fred Sibeud.

Je souhaite également remercier le centre de recherche d'APERAM Alloys, surtout Rémy Batonnet, Pierre Matera et Alain Fernandez pour l'ensemble des échantillons préparés, les recuits qu'ils ont effectués et leur expérience dans le domaine de la métallurgie. Je n'oublie pas les discussions très enrichissantes à propos du MEB, de l'EBSD, des RX ou du CSP que j'ai eu avec Nicolas Jourjon et Olena. Je tiens à remercier Yoann Pinot et Marc Bonnet pour leur contribution en tant que stagiaire à ce projet. Merci à Francoise, Alain Demier, Gilles Pinton, Philippe, Christian, Pierre-Louis de m'avoir si bien accueilli.

Je remercie l'institut Néel, et spécialement Sébastien Pairis pour les formations aux observations MEB et EBSD, et Eric Mossang, Stéphanie Garaudée, Olivier Leynaud, Christophe Bouchard pour leur aide sur l'équipement de diffraction des rayons X.

J'exprime mes sincères remerciements au LMGP, principalement à Carmen Jimenez pour son aide et ses conseils précieux lors du projet SUPERFACTS. Merci à Patrick Chaudouet pour mes tout premiers pas en EBSD.

Merci à Dominique De Barros de Stigma, mon mentor en bricolage, de m'avoir appris le fonctionnement de la machine au défilé, les rudiments du câblage et du perçage. La rigueur de ton travail me sert d'exemple et j'ai souvent besoin de ce que tu m'as appris.

Les échanges que nous avons eu avec l'institut Lavoisier de Versailles, notamment avec Muriel Bouttemy et Jackie Vigneron ont été très fructueux. Grâce à vous, nous avons pu avancer sur la compréhension des analyses AUGER et XPS.

Enfin, je tiens à remercier Thierry Baudin, de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, grâce à qui nous avons pu obtenir rapidement des cartographies EBSD à faible pas de mesure sur des macles. Vos conseils m'ont permis d'aller encore plus loin dans la compréhension de cette technique.

Merci à mes amis du CRETA, Bianca Frincu, Alexandre Vassa, Nathalie Dechoux, Cécile Raufast, Yoann. Vous avez su être là pendant les moments moins faciles de la thèse et de la vie, et je vous remercie pour votre soutien et votre amitié. De belles aventures nous attendent encore. Je n'oublie pas Arnaud Griffond, Driss Kenfaoui avec qui les semaines de conférences ont été très sympathiques. Grâce à Sylvain Garrier et Jérémy Thillier l'ambiance dans le bureau a été inoubliable.

Je remercie mes parents, ma sœur et mon futur beau-frère pour leur amour et leur soutien indéfectible. Ces derniers mois ont été plus difficiles et vous donnez le maximum pour toujours m'aider à surmonter les épreuves. Merci également à Madeleine pour sa patience et son aide dans nos installations, déménagements.

Pour terminer, j'adresse mes plus grands remerciements à Samuel Artus. Sans toi, je n'en serai pas à écrire cette thèse. Tu as su m'apporter toutes les motivations nécessaires pour y parvenir, et me pousser à donner le meilleur de moi-même. Cette thèse est aussi la tienne.

Table des matières

INTRODUCTION 1

PARTIE 1 SITUATION GENERALE DE L'ETUDE 5

CHAPITRE I INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE 6

I.1. Le transport de l'électricité 7

I.2. Les rubans supraconducteurs 11

I.2.2. PREMIERE GENERATION DE FILS SUPRACONDUCTEURS HTC 19

I.2.3. DEUXIEME GENERATION DE RUBANS SUPRACONDUCTEURS 21

I.3. Contexte de l'étude 31

I.4. Conclusion 34

I.5. Références 35

CHAPITRE II TEXTURE ET ÉTAT DE SURFACE DES SUBSTRATS METALLIQUES RABITS 40

II.1. Hyper texturation cubique 41

II.1.1. Formation de la texture cubique 41

II.1.2. Facteurs contrôlant la texture cubique 45

II.2. Rugosité 51

II.2.1. Réduire la rugosité 53

II.3. Surface fonctionnalisée 60

II.3.1. Adsorption du soufre sur le nickel – Voie 1 62

II.3.2. Diffusion – Ségrégation – Voie 2 64

II.4. Propreté de surface 67

II.4.1. Oxydation 67

II.4.2 Mouillabilité 68

II.5. Conclusion 70

II.5. Références 71

CHAPITRE III TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 78

III.1. Technique de dépôt « Metal Organic Decomposition » MOD appliquée au LZO 79

III.2. Caractérisation de la texture 81

III.2.1. Diffraction des rayons X 82

III.2.2. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) 93

III.3. Caractérisation de la rugosité 99

III.3.1. AFM 101

III.3.2. Profilomètre optique 102

III.3.3. Palpeur capacitif 103
III.3.4. Importance de l'échelle d'observation de la rugosité 104
III.4. Caractérisation de la morphologie 105
III.4.1. Métallographie 105
III.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 107
III.4.3. Polissage ionique 108
III.5. Caractérisation de la composition 110
III.5.1. Nano Auger 110
III.5.2. XPS 112
III.6. Conclusions 113
III.7. Références 114

PARTIE 2 CONDITIONS D'EPITAXIE DU LZO SUR SUBSTRAT NIW RABITS 117

CHAPITRE IV HYPER TEXTURATION DU SUBSTRAT METALLIQUE DE NIW 118
IV.1. Texture cubique du NiW 119
IV.2. Influence des étapes de préparation du NiW sur la texture 125
IV.2.1. Rôle de la composition du métal 125
IV.2.2. Différents types de laminage à froid 127
IV.2.3. Etape de polissage mécanique intermédiaire 129
IV.2.4. Electropolissage 130
IV.3. Influence des paramètres du recuit de cristallisation sur la texture 133
IV.3.1. Vitesse de montée en température 133
IV.3.2. Palier 136
IV.4. Conclusion 144
CHAPITRE V RÉSEAU DE SOUFRE *C(2X2)* 146
V.1. Caractéristiques de la couche de soufre 147
V.2. Comment créer une couche de soufre en surface du nickel NiW 151
V.2.1. Adsorption 151
V.2.2. Ségrégation de soufre en surface par diffusion 156
V.3. Etude du soufre ségrégé en surface 160
V.3.1. Influence de l'atmosphère de recuit sur la quantité de soufre en surface 160
V.3.2. Homogénéité de la couche de soufre 162
V.3.2.1. Zones rugueuses 163
V.4. Conclusion 169
V.5. Références 170

CHAPITRE VI RUGOSITÉ 172

VI.1. Effet de la rugosité sur la couche de LZO 173

VI.1.1. Défauts de surface (type bosses ou creux) 173

VI.1.2. Joints de grains 177

VI.1.3. Sillons de laminage 180

VI.2. Méthode d'amélioration de la rugosité – Electropolissage 182

VI.3. Conclusion 185

PARTIE 3 OPTIMISATION DE LA PRÉPARATION DU NIW À DES FINS INDUSTRIELLES 187

CHAPITRE VII OPTIMISATION DE L'ÉTAPE DE RECUIT À DES FINS INDUSTRIELLES 188

VII.1. Optimisation du profil thermique du recuit de texturation du NiW 189

VII.2. Démonstrateur préindustriel 194

VII.2.1. Description de l'équipement 194

VII.2.2. TEXTURATION ET FONCTIONNALISATION DU RUBAN MÉTALLIQUE AU DÉFILÉ 195

VII.2.3. Profils thermiques 196

VII.2.4. Résultats 198

VII.3. Conclusion 206

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 208

Introduction

Actuellement, la plupart de nos activités et actions reposent sur une consommation d'électricité et les besoins en électricité augmentent. La supraconductivité utilisée dans les réseaux de transport et de distribution d'électricité permettrait d'augmenter l'apport en puissance des mégalopoles, là où les réseaux électriques se retrouvent en surcharge, d'optimiser les réseaux électriques actuels en évitant de lourds travaux de terrassement dans les zones fortement urbanisées et en supprimant les pertes engendrées par la résistance des conducteurs (soit plus de 30% de l'énergie électrique). Il y aurait donc une importante révision à la baisse des bilans énergétiques globaux de nos sociétés.

Jusqu'à récemment la technique "powder in tube" avec l'utilisation de BSCCO était la méthode utilisée pour fabriquer et commercialiser des kilomètres de câbles supraconducteurs. Cependant ses limites, tant en performance qu'en coût, ont ces dernières années permis l'émergence d'une seconde génération : les "coated conductors". Ils ont une architecture en étages comprenant un substrat, des couches tampons, la céramique supraconductrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) et une couche de surface protectrice. Les conducteurs actuellement produits par les industriels ou laboratoires ont des coûts de productions très élevés principalement à cause des procédés de fabrication utilisés. La stratégie de notre groupe de recherche vise à élaborer des rubans supraconducteurs sur des substrats métalliques souples en utilisant des techniques peu onéreuses. Les techniques choisies sont le laminage et les méthodes de dépôts chimiques MOD (Metal Organic Decomposition) et MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition) car elles peuvent être extrapolées sur de grandes longueurs.

Ce travail de recherche s'intègre dans le projet SUPERFACTS dont les enjeux étaient de développer un nouveau substrat fabriqué à l'échelle industrielle en France par APERAM qui serait ensuite converti en tube cylindrique, et de mettre au point une nouvelle technique de dépôt des matériaux supraconducteurs adaptée aux fils ronds, pour former la troisième génération de câbles supraconducteurs (3G). L'objectif de cette thèse était d'identifier les paramètres pertinents contrôlant l'épitaxie de la couche tampon de $La_2Zr_2O_7$ (LZO) sur des alliages NiW à texture {100} <001> aigüe RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrats) élaborés par APERAM à partir d'une coulée industrielle. Parallèlement, la

faisabilité d'un procédé de recuit de texturation et de fonctionnalisation du substrat métallique en continu en vue d'un développement industriel a été étudiée.

Ce mémoire s'organise en trois parties:

La première partie est une synthèse bibliographique composée de trois chapitres. Après avoir justifié le choix des câbles supraconducteurs pour le transport d'électricité, le chapitre I définit la supraconductivité. Puis l'état de l'art des conducteurs supraconducteurs actuels et des différents fabricants est présenté. Le contexte de l'étude et les objectifs de la thèse sont ensuite expliqués. Le chapitre II développe l'état de l'art des conditions d'épitaxie de la couche tampon sur substrat métallique RABiTS. Tout d'abord, les mécanismes de développement de la texture cubique et les paramètres l'influençant sont expliqués. Les trois autres conditions d'épitaxie de la couche tampon de LZO sont explicitées: l'importante d'une faible rugosité, la présence d'une sur structure de soufre en surface et la propreté du ruban métallique. Le chapitre III présente les techniques expérimentales utilisées pendant la thèse. Pour commencer, la méthode de dépôt de la couche tampon de LZO est développée, puis les moyens de caractérisations sont détaillés selon leur fonction d'analyse: cristallinité, rugosité, morphologie et composition de surface.

La deuxième partie est composée de quatre chapitres, développant chacun une des conditions requises à l'épitaxie de la couche tampon de LZO sur le substrat de NiW. Le chapitre IV concerne l'influence de différents paramètres, i.e. procédé de fabrication et recuit, sur la formation de la texture cubique du substrat de NiW. Le chapitre V traite de la sur structure de soufre en surface, ses caractéristiques et son organisation en un réseau *C(2x2).* Deux méthodes ont été identifiées pour amener le soufre en surface : l'adsorption et la reconstruction de surface, et la diffusion et ségrégation. Les résultats obtenus après ségrégation du soufre en surface du NiW seront présentés. Le chapitre VI souligne les effets de la rugosité sur la morphologie et l'orientation de la couche tampon. Les résultats d'amélioration de la rugosité après électropolissage sont ensuite discutés.

La troisième partie est composée du chapitre VII, qui propose dans un premier temps une étude de l'optimisation des procédés de recuit en statique de cristallisation du NiW à des fins industrielles. Dans un second temps, les essais réalisés à partir du démonstrateur industriel de procédé de recuit de texturation et de fonctionnalisation du substrat métallique en continu sont présentés. Enfin, les contaminations de surface du substrat de NiW rencontrées au cours de cette étude et comment s'en affranchir sont présentées brièvement.

Partie 1 Situation générale de l'étude

Chapitre I Introduction et contexte de l'étude

Chapitre II Texture et état de surface des substrats métallique RABiTS

Chapitre III Techniques expérimentales

Chapitre I Introduction et contexte de l'étude

CHAPITRE I INTRODUCTION ET CONTEXTE DE L'ETUDE 6

I.1. LE TRANSPORT DE L'ELECTRICITE 7

I.1.1. LES CABLES POUR LE TRANSPORT DE COURANT 7

I.1.2. POURQUOI CHOISIR LES CABLES SUPRACONDUCTEURS ? 9

I.2. LES RUBANS SUPRACONDUCTEURS 11

I.2.1. LA SUPRACONDUCTIVITÉ 11

I.2.1.1. Principe 11

I.2.1.2. Le supraconducteur YBCO 14

I.2.1.3. Applications 18

I.2.2. PREMIERE GENERATION DE FILS SUPRACONDUCTEURS HTC 19

I.2.3. DEUXIEME GENERATION DE RUBANS SUPRACONDUCTEURS 21

I.2.3.1. RABiTS 23

I.2.3.1.1. Substrats métalliques RABiTS et dépôt chimique 23

I.2.3.1.1.1. Procédés de fabrication 23

I.2.3.1.1.2. Les fabricants de substrats métalliques RABiTS 25

I.2.3.1.2. Couche tampon 26

I.2.3.1.2.1. Choix de la couche tampon 26

I.2.3.1.2.2. Mécanisme d'épitaxie d'oxyde sur substrat métallique 28

I.2.3.2. Les solutions alternatives à la technologie RABiTS 29

I.2.3.2.1. IBAD et dépôts physiques 29

I.2.3.2.2. Techniques alternatives 30

I.3. CONTEXTE DE L'ETUDE 31

I.3.1. PROJET « SUPERFACTS » 31

I.3.2. OBJECTIFS DE LA THESE 33

I.4. CONCLUSION 34

I.5. REFERENCES 35

Ce chapitre d'introduction présente en premier lieu, les technologies utilisées pour le transport d'électricité, le marché visé par les câbles supraconducteurs et l'intérêt de remplacer une partie des câbles pour le transport d'électricité par des câbles supraconducteurs. Puis, les contextes du développement des supraconducteurs, des câbles hauts T_c et des substrats en particulier sont exposés. Les divers types de substrats pour câbles supraconducteurs rencontrés dans la littérature sont détaillés et analysés. Le choix de la couche tampon sera justifié. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet global soutenu par la région Rhône-Alpes. Les études réalisées au cours de la thèse visent à identifier les paramètres pertinents pour la fabrication industrielle de substrats NiW de qualité permettant l'épitaxie de la couche tampon.

I.1. Le transport de l'électricité

I.1.1. Les câbles pour le transport de courant

On distingue deux types de technologies selon que le courant transporté est sous forme alternative ou continue. Le transport d'électricité en courant continu est utilisé en cas de liaisons sous-marines quand les distances sont très élevées ou pour l'interconnexion de systèmes qui travaillent à des fréquences différentes. C'est seulement dans des cas très exceptionnels que des liaisons terrestres en courant continu sont adoptées pour des interconnexions entre deux systèmes de même fréquence (par exemple systèmes synchrones). Des lignes en courant continu sont en développement et déjà utilisées. Ces lignes « High Direct Voltage Current » (HDVC) sont des lignes « à courant continu haute tension » qui diminuent fortement les pertes en ligne (Projet INELFE : INterconnexion Electrique France Espagne). Pour le transport de courant alternatif à Très Haute Tension (THT), 400 kV, les lignes aériennes sont utilisées, dans la quasi-totalité des cas (99.5%), en raison de leur faible coût. Le recours à la technologie souterraine demeure donc marginal et s'utilise dans des situations exceptionnelles : traversées de grandes agglomérations ou passages sous-marins. Les câbles enfouis THT en isolation synthétique sont utilisés sur des courtes distances dans des zones urbanisées à forte densité ou très sensibles du point de

vue environnemental, pour lesquelles la mise en œuvre de lignes aériennes est difficile ou impossible. L'utilisation de câbles THT pose le problème du contrôle de la tension. Lorsqu'on dépasse les quelques dizaines de kilomètres il est nécessaire d'installer des postes de compensation, qui ont un impact sur le territoire et le paysage dans l'aire proche des postes.

La technologie historiquement utilisée pour l'isolation des câbles enfouis est l'utilisation d'huile imprégnant des couches de papier. Depuis le début du XXe siècle, cette technologie a dominé l'industrie des câbles. Malgré une concurrence de plus en plus grande des câbles à isolant synthétique, les câbles isolés au papier imprégné sont encore utilisés partout dans le monde, principalement pour les très hautes tensions et les grandes puissances. Des technologies alternatives sont cependant apparues : matériaux synthétiques extrudés, thermoplastiques ou réticulés, les câbles à isolation gazeuse (l'isolation électrique est assurée par de l'hexafluorure de soufre (SF_6) sous pression), ou les câbles supraconducteurs. L'utilisation de câbles à isolation gazeuse ne présente aucun problème de contrôle de la tension, mais ils ne sont employés que pour de très grandes puissances et uniquement sur des distances limitées à quelques centaines de mètres ou quelques kilomètres. Cette technologie n'est pas actuellement suffisamment mûre pour le transport sur de moyennes-longues distances. [1]

Le marché des câbles supraconducteurs concerne plusieurs types de câble: le remplacement des anciens câbles afin d'accroître leur capacité de transport, le transport d'énergie dans les mégalopoles en moyenne tension qui permet d'éviter un ou plusieurs échelons de transformation et un gain de place important qui évitera les réserves foncières coûteuses, l'enfouissement, par un seul circuit en câble, de tronçons de ligne aérienne de grande puissance, et l'enfouissement de câble en tension continue. Les câbles supraconducteurs permettraient l'amélioration des réseaux existants, par exemple en Inde, où un blackout comme celui de juillet 2012 a privé d'électricité la moitié de la population pendant 24 heures. Le marché potentiel représente plusieurs centaines de kilomètres de câbles pour chaque mégalopole.

I.1.2. Pourquoi choisir les câbles supraconducteurs ?

Les pertes générées pour le transport d'électricité sont définies de façon précise: il s'agit de la différence entre les niveaux de production et de consommation déclarés. Cette définition englobe les pertes physiques, c'est-à-dire le rendement énergétique du transport, mais aussi les pertes dites « non techniques » qui sont dues aux erreurs de comptage et les vols éventuels sur le réseau. Dans un réseau de distribution d'électricité, jusqu'à 1 % de l'énergie est perdue dans les lignes [2]. Les deux principales causes physiques sont l'effet Joule et l'effet couronne.

Les pertes par effet Joule sont dues aux interactions électroniques électrons matière. Les charges électriques en mouvement heurtent les atomes constitutifs provoquant une augmentation de la température du câble. Pour un niveau d'intensité donné du courant électrique (mesuré en ampères), ces pertes sont directement proportionnelles à la résistance électrique du câble ($P_{joule} = R * I^2$), résistance qui dépend non seulement du matériau choisi mais aussi de la conception du câble et de sa longueur. Pour un réseau existant, avec des caractéristiques techniques connues, les pertes Joules sont donc directement proportionnelles à la distance parcourue par le courant. Elles représentent environ 80% des pertes totales. Les pertes par effet couronne, correspondent à une énergie dissipée dans l'air qui entoure le câble électrique. Au voisinage du câble sous tension, des charges sont arrachées aux particules de l'air ambiant, par ionisation du gaz, et un courant électrique se crée entre l'air et le câble. C'est généralement à cet effet que l'on doit le bourdonnement généré par les lignes à haute tension. Ces pertes sont aussi proportionnelles à la distance parcourue. Elles pèsent pour près de 10% des pertes totales. Les derniers 10% agrègent les pertes physiques résiduelles (les pertes à vide, l'effet Joule dans les transformateurs …) et les pertes non techniques.

De fortes intensités dans les lignes sont causes de fortes pertes par effet Joule. La solution réside dans une distribution sous haute tension et, à puissance égale, de faible intensité. Cette tension élevée n'est pas sans inconvénients. Elle complique l'isolation des conducteurs et génère des champs électriques importants qui se propagent autour de la

ligne (perte par effet couronne), avec un effet toujours mal connu sur les organismes vivants, par exemple humains, évoluant dans les environs.

La supraconductivité utilisée dans les réseaux de transport et de distribution d'électricité permettrait d'augmenter l'apport en puissance des mégalopoles, là où les réseaux électriques se retrouvent en surcharge (USA, Japon, Chine, Inde, Europe…) en s'intégrant aux infrastructures existantes [3]. Bien qu'il soit également possible d'utiliser des câbles moyenne tension en cuivre dans des zones intra-urbaines pour le transport de puissances élevées, le ratio coût-efficacité de cette solution serait annihilé par les pertes ohmiques nettement plus élevées.

Les câbles pour le transport de l'énergie doivent permettre le passage d'un maximum de puissance sur une longueur donnée. Actuellement, deux matériaux sont principalement utilisés, le cuivre pour les réseaux enterrés et l'aluminium pour les lignes aériennes en raison de sa faible masse. Le cuivre présente une conductivité électrique se rapprochant de celle de l'argent mais l'aluminium, deux fois moins conducteur est trois fois plus léger et beaucoup moins onéreux (Tableau I.1).

Matériaux	Masse Volumique ($g.cm^{-3}$)	Conductivité électrique ($S.m^{-1}$)	Coût ($/kA.m)
Cuivre	8.96	$59.6 * 10^6$	10
Aluminium	2.70	$37.7 * 10^6$	2
Argent	10.53	$63.0 * 10^6$	1200

Tableau I.1: Comparatifs des câbles utilisés pour les câbles de transport de courant

Un des objectifs du développement des câbles supraconducteurs à haute température critique (HT_C) est de remplacer les câbles enterrés en cuivre. Seule la faible dissipation et la conductivité électrique du cuivre ont motivé le choix de ce matériau. Dans les grandes villes la consommation électrique s'accroît mais l'espace et les réserves foncières sont

extrêmement limités. Grâce aux supraconducteurs, il est possible de porter beaucoup plus de courant dans la même section de câble et ainsi de mieux utiliser les infrastructures existantes pour augmenter la puissance transportée. De lourds travaux de terrassement peuvent ainsi être évités. Si un câble traditionnel est remplacé par un câble supraconducteur de même section, il est possible d'augmenter de 5 à 10 fois la quantité de courant fournie sur un réseau électrique enterré sans en augmenter la tension. Ceci évite ainsi le changement de transformateur, la demande d'un permis de construction et les travaux de génie civil (réutilisation des droits de passage et conduites existants). De plus, il n'y a pas de perturbation électromagnétique et un enfouissement peu profond est possible car la cryogénie annule les effets d'échauffement rédhibitoire pour le cuivre. Les câbles supraconducteurs ont également pour avantages une inductance et une résistance électrique très faibles, ce qui offre au réseau électrique de plus grandes possibilités de contrôle des flux de puissance. Les propriétés intrinsèques de limitation des surintensités permettent une meilleure stabilisation et une extension des îlots de production d'énergie décentralisée (éolien, solaire, …). Enfin ces câbles sont anti-feu, ce qui représente une sécurité importante par rapport à ceux isolés à l'huile.

Ces nouveaux matériaux HT_c présentent beaucoup d'avantages mais, de par leur nature complexe, leur mise en œuvre à l'échelle industrielle et leur réalisation sur de grandes longueurs sont de réels défis.

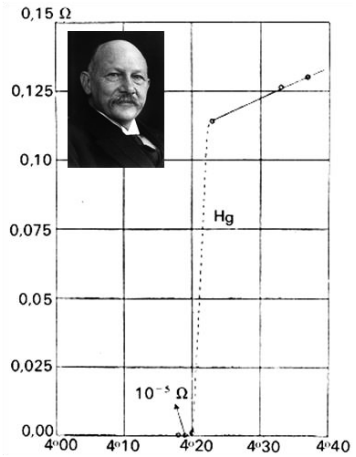
I.2. Les rubans supraconducteurs

I.2.1. La supraconductivité

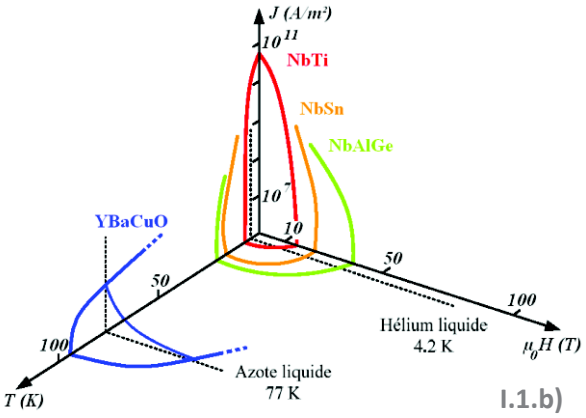
I.2.1.1. Principe

La supraconductivité a été découverte en 1911 sur du mercure par le professeur H.K. Onnes à Leiden (Pays-Bas). H. Kamerlingh Onnes souhaitait étudier la variation de la résistivité des métaux en dessous de 20 K. Il découvrit que le mercure passait dans un état où il n'offrait plus aucune résistance au passage du courant électrique au-dessous d'une température de 4,15 K, appelée température critique (T_c) (Figure I.1.a). Il constata également qu'un courant électrique ou un champ magnétique suffisamment intense restauraient la résistivité du métal. L'état supraconducteur est limité par trois grandeurs

physiques, la température critique (T_c) le champ magnétique d'irréversibilité (H^*) et la densité de courant critique (J_c). Celles-ci définissent une surface critique au-delà de laquelle le matériau transite vers un état dissipatif normal (Figure I.1.a) [4]. La Figure I.1.b l'illustre pour différents matériaux supraconducteurs.



I.1.a)



I.1.b)

Figure I.1.a): Courbe historique de résistance du mercure en fonction de la température, Photo de Kamerlingh Onnes
Figure I.1.b) : Surfaces critiques des principaux supraconducteurs

Dans les années qui suivirent, de nombreux métaux furent découverts supraconducteurs à très basse température, à l'exception des métaux alcalins et des métaux nobles. En 1933, W. Meissner observa que les matériaux supraconducteurs expulsent un champ magnétique faible, en se comportant comme des corps diamagnétiques parfaits. La découverte de matériaux présentant des températures critiques de plus en plus élevées se poursuivit régulièrement jusqu'en 1973 avec la température « record » de 23,3 K observée pour l'alliage Nb_3Ge (Figure I.2). Actuellement la quasi-totalité du tonnage de supraconducteurs produits sont des bas Tc, NbTi et Nb_3Sn. Ils sont employés dans les bobines pour l'imagerie IRM, la spectroscopie RMN, ou dans les grands instruments. Plus récemment, la supraconductivité dite haute température, > 50K, a été découverte dans des cuprates de structure pérovskite comme La_2CuO_4 puis $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO)(Figure I.2) [3], [5], puis dans MgB_2, supraconducteur à environ 40K.

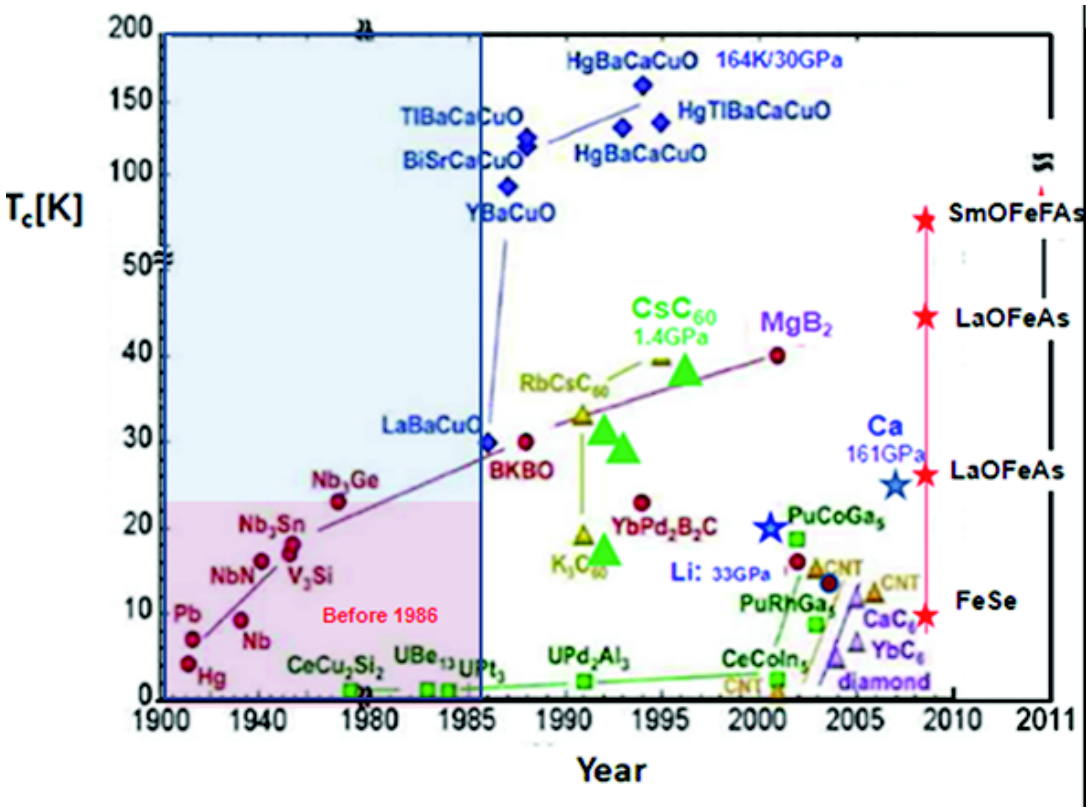


Figure I.2: Évolution des températures critiques des principaux matériaux supraconducteurs

Un matériau est dit supraconducteur lorsqu'il conduit l'électricité sans résistance. Cet état se maintient jusqu'à une certaine température, dite température critique (T_c). A cette température, on observe une transition du conducteur de l'état dit normal vers l'état supraconducteur. Il existe deux types de supraconducteurs. Les supraconducteurs de type I présentent, en dessous d'un certain champ magnétique appelé champ critique (H_c), un effet diamagnétique parfait aussi appelé effet Meissner; leur température critique ne dépasse pas les 30 K prévus théoriquement. Le diamagnétisme est un comportement de certains matériaux qui les conduit, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, à générer un autre champ magnétique opposé. Ainsi lorsqu'un échantillon supraconducteur dans sa phase normale ($T > T_c$) se trouve traversé par des lignes de champ magnétique (pour un champ inférieur au champ critique) puis subit un refroidissement au-dessous de sa température critique, il expulse les lignes de flux. Les supraconducteurs de type II, dont les oxydes céramiques, sont caractérisés par deux champs critiques (H_{c1} et H_{c2}), entre lesquels l'apparition de zones normales (résistives) est énergétiquement favorable. Les

supraconducteurs se trouvent alors dans un état mixte dans lequel coexistent des zones supraconductrices et normales. Chaque zone normale transporte un quantum de flux qui pénètre sous forme de tube parallèle au champ magnétique. Ces structures, appelées vortex, sont constituées d'un cœur (zone normale résistive) autour duquel circulent des courants d'écrantage. Ils sont caractérisés par une profondeur d'écrantage (longueur de pénétration de London, λ), et une longueur de cohérence des électrons formant une paire de Cooper ξ (longueur minimale entre laquelle la supraconductivité peut être établie). Le mouvement des vortex entrainant une dissipation d'énergie dans le supraconducteur, il est intéressant de les ancrer en créant des défauts adaptés dans le matériau.

I.2.1.2. Le supraconducteur YBCO

La structure cristallographique de l'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est du type pérovskite ABO_3 (Figure I.3) : la maille élémentaire d'YBCO est formée de trois mailles pérovskites. La présence des plans CuO_2 (clé de voûte de la supraconductivité dans les oxydes) est caractéristique de cette structure. Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ possède une structure très anisotrope (plans ab selon l'axe c) comme illustrée Figure I.4.

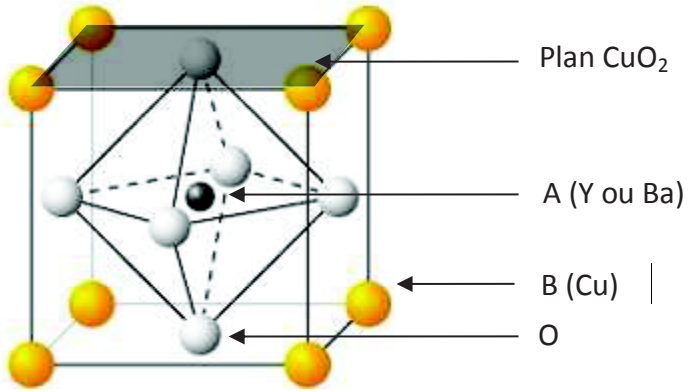


Figure I.3: Maille élémentaire de la structure pérovskite

La teneur en oxygène joue un rôle prépondérant sur la structure et les propriétés physiques du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Pour $\delta \leq 0.65$ le composé a une structure

orthorhombique et devient supraconducteur. Pour $\delta > 0.65$ le composé a une structure quadratique et devient semi-conducteur. Lorsque δ décroît, des atomes d'oxygène s'insèrent le long de l'axe b et forment des chaines CuO d'autant plus ordonnées que δ est faible.

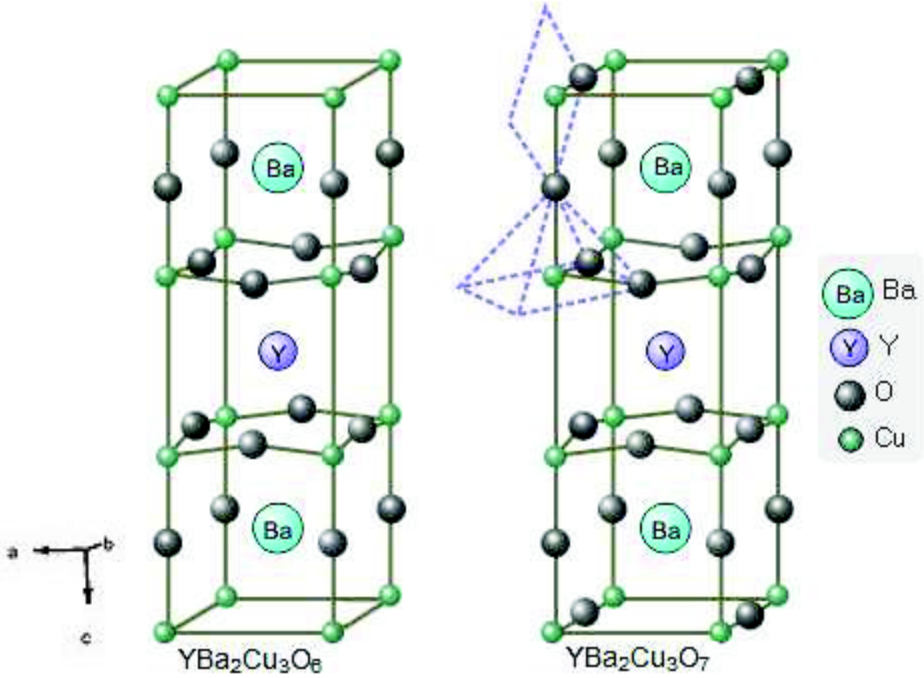


Figure I.4: Structure du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pour δ =1 (gauche) et δ = 0 (droite), a = 3.82 Å, b =3.89 Å, and c = 11.68 Å

La formation de ces chaines entraîne une distorsion de la maille et induit un dopage en trous dans les plans CuO_2 et en électrons dans les chaînes CuO. Lors de la transition structurale quadratique-orthorhombique à basse température, vers 500°C, le paramètre de maille b augmente, ce qui induit des contraintes atomiques et des défauts comme les plans de macles qui constituent de bons sites d'ancrages pour les vortex. Pour $\delta \leq 0.65$ le composé est supraconducteur, cependant sa température critique varie en fonction de sa teneur en oxygène (Figure I.5). Elle atteint sa valeur maximale 93 K pour $\delta \approx 0.1$. La substitution de l'Y par les terres rares donnent des composés supraconducteurs intéressants (DBCO ($D_yBa_2Cu_3O_z$) ou Nd par exemple développé par Theva en Europe), mais les substitutions sur le site Cu sont néfastes et tuent la supraconductivité. C'est le cas du nickel auquel nous nous intéresserons plus loin.

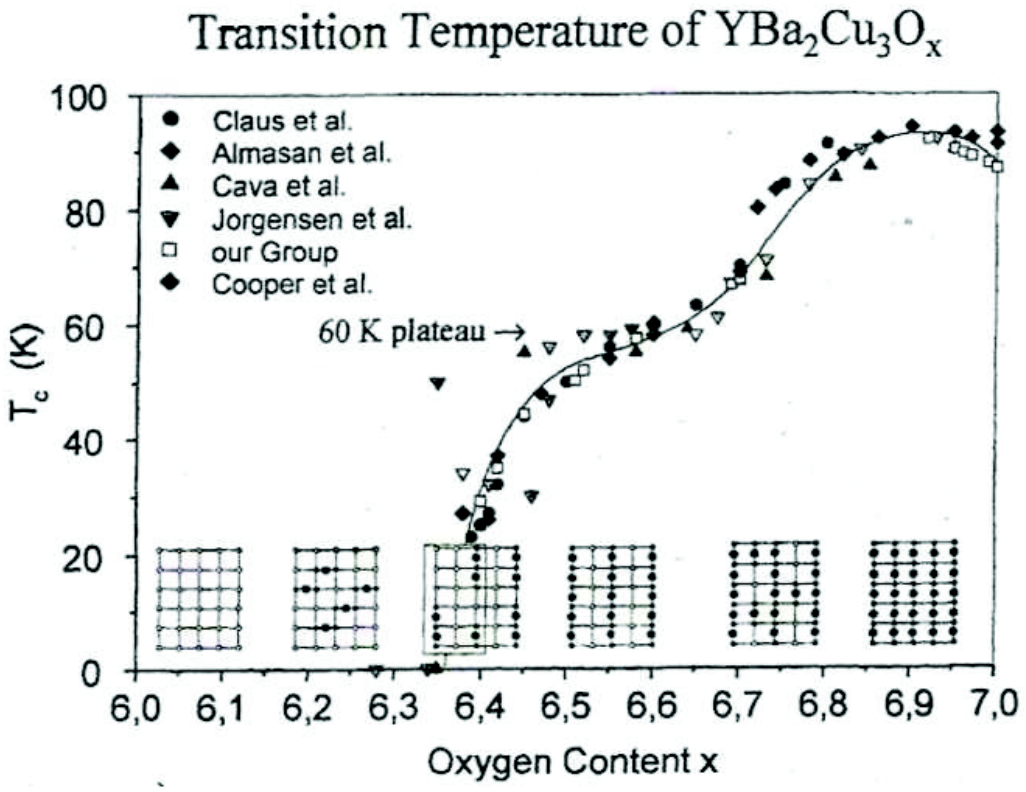


Figure I.5: **Influence du taux d'oxygène sur la température critique d'$YBa_2Cu_3O_x$**

Les différentes grandeurs physiques qui permettent de quantifier l'état supraconducteur sont sensibles à la structure anisotrope lamellaire d'YBCO. Son anisotropie structurale (a = b = 1/3*c) se répercute sur les caractéristiques électriques (résistivité ρ et densité de courant critique J_c), et les paramètres microscopiques du supraconducteur (longueur de cohérence ξ et longueur de pénétration de London λ_L). Le Tableau I.2 récapitule les valeurs des différents paramètres dans les plans (ab) et selon l'axe c. Plusieurs familles de cuprates existent dont celle des Bismuth (Bi2212 : $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ et Bi2223 : $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$) qui a donné lieu à la première génération de câbles HTS (High Temperature Superconductor). Quels que soient les cuprates considérés, la propriété de transport supraconductrice n'est optimum que dans les plans ab. Il faudra donc réaliser un monocristal ou, lorsque les dimensions ne le permettent pas, un polycristal dont tous les grains sont orientés dans la même direction c'est-à-dire à texture biaxiale {100} <001>.

Paramètres	Valeurs dans le plan ab	Valeur selon l'axe c
ρ (μΩ.cm) à 100K	10^2	10^4
J_c (A.cm^{-2}) à 77K	$5*10^6$	$5*10^3$
ξ (nm) à 0K	2	0,4
λ_L (nm) à 0K	150	800

Tableau I.2: Anisotropie des grandeurs supraconductrices

La fabrication de conducteurs souples filamentaires HT_c à base d'YBCO s'est heurtée au problème de l'influence néfaste des joints de grains. En effet, les joints de grains jouent un rôle très important sur la transmission du courant et donc sur la densité de courant maximale que le matériau peut transporter (J_c). Les expériences de Dimos et al. sur un bi-cristal d'YBCO (Figure I.6) ont montré que la valeur de J_c varie de plusieurs ordres de grandeur lorsque la désorientation angulaire entre grains adjacents augmente [6], [7]. Ceci met en évidence :

- d'une part, la nécessite d'une texture planaire de type $\{h_0k_0l_0\}$<uvw>, avec h_0, k_0 et l_0 à valeur fixe et $\{h_0k_0l_0\}$ parallèle au plan (ab) (désorientation des grains inférieure à 10°),
- et d'autre part que dans les plans (ab) les directions <uvw> soient les plus proches possibles dans les différents cristaux.

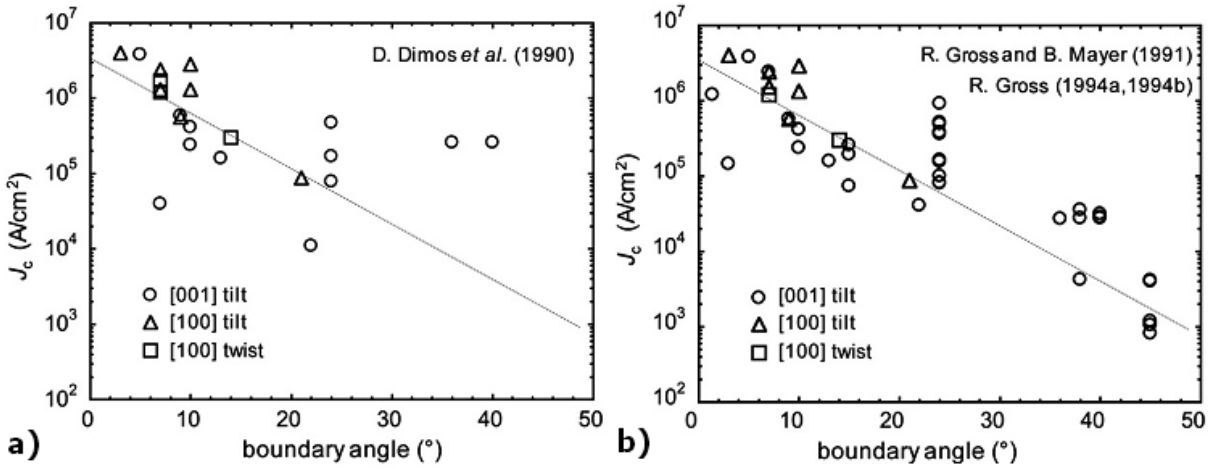


Figure I.6: Evolutions des densités de courant à 77K en fonction des désorientations angulaires [6], [8]

Les supraconducteurs HT_c sont des oxydes : ils présentent donc les caractéristiques mécaniques des céramiques i.e. dures et fragiles. Réaliser un supraconducteur de plusieurs mètres de long passe donc nécessairement par une structure composite ; c'est-à-dire un matériau porteur, supportant les contraintes mécaniques, sur ou dans lequel est la céramique qui apportera les propriétés physiques supraconductrices attendues. Deux générations de câbles ont été développées. La première dite "poudre en tube" (*powder in tube = PIT*) et la seconde dite conducteur déposé (ou *coated conductor =CC*) sur laquelle le travail de thèse repose. Cette seconde génération recourt aux technologies de couches minces pour obtenir des films d'YBCO souples et texturés par croissance épitaxiée afin d'aboutir à des densités de courant critique convenables (>10^6 A.cm^{-2}).

I.2.1.3. Applications

En dehors du transport électrique, les supraconducteurs ont de nombreuses applications dans des domaines variés comme l'électronique, les télécommunications, l'électrotechnique (moteurs, limiteurs de courant, câbles de transport de courant, …), le domaine médical et les technologies pour l'énergie. L'application de la supraconductivité au transport de courant pourrait représenter 90% des besoins en rubans supraconducteurs dans un avenir proche [8]. En effet pour fournir un mètre de câble supraconducteur, 100 mètres de rubans sont nécessaires (Figure I.7) [2][9]. Le marché prévisionnel des câbles supraconducteurs d'ici 2020 représente dans le monde:

- 10 à 15 km/an de câbles pour le transport d'électricité de 2000 à 3500 A,
- 10 à 20 km/an de câble pour les limiteurs de courant moyenne tension de type 20 kV – 1500 A,
- 1 à 2 km de câble pour limiteur haute tension type 200kV-1500 A.

D'ici 2020 cela correspond à un besoin de 3 000 à 5 000 km de rubans supraconducteurs, soit 13 à 25 tonnes de NiW par an, pour le marché mondial. Après 2020 les besoins tripleraient

en câbles supraconducteurs pour le transport d'électricité, ce qui équivaut à un besoin global de 13 000 km/an de rubans supraconducteurs, soit environ 50 à 60 t/an de NiW.

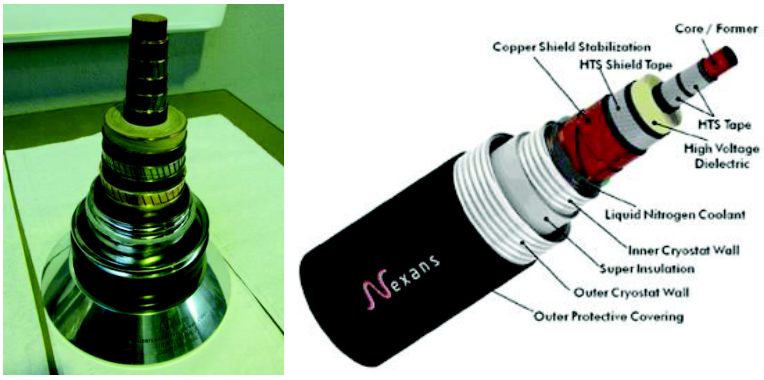


Figure I.7: Photo et schéma d'un câble supraconducteurs NEXANS de 2ème génération

Les câbles supraconducteurs sont en cours de développement dans de nombreuses institutions et entreprises à travers le monde. Un exemple de vue éclatée de ce type de câble est donné Figure I.7. Ces câbles sont généralement fabriqués par les mêmes sociétés qui produisent des câbles classiques de transport de courant. Plusieurs entreprises commercialisent déjà sous forme de prototypes des câbles supraconducteurs (Superpower, American Superconductor (AmSC), Bruker, Sumitomo, Showa). Cet effort de commercialisation est souvent supporté par les programmes gouvernementaux, mais quelques-unes des ces entreprises financent elles mêmes d'importantes recherches dans le but de créer un marché viable dans un avenir proche. Avec la baisse continue des prix des supraconducteurs et leurs performances accrues, les câbles HT_C deviennent compétitifs économiquement pour certaines applications spécifiques [10].

I.2.2. Première génération de fils supraconducteurs HTc

Ces câbles supraconducteurs sont constitués d'un assemblage multi filamentaire de brins supraconducteurs HT_c. Chaque filament supraconducteur HT_c comprend un cœur en céramique supraconductrice HT_c, entouré par une gaine d'Ag, elle-même entourée par un

alliage résistif. Chaque filament supraconducteur HT_c comprend une couche intermédiaire d'oxyde isolant localisée entre la gaine d'Ag et l'alliage résistif.

Le procédé de fabrication est le suivant : des poudres à base de Bi, Sr, Ca et Cu sont introduites dans un tube en argent. Ce composite argent-poudre est étiré pour former des fils. Ces fils sont ensuite réassemblés dans une autre gaine d'argent et de nouveau étirés, puis recuits. Plusieurs cycles de traitements thermo-mécaniques (laminage et recuit) sont ainsi réalisés. La Figure I.8 schématise les principales étapes de fabrication de fils supraconducteurs via la méthode « PIT » [11], [12]. Cette méthode est industrialisée pour le composé Bi2212.

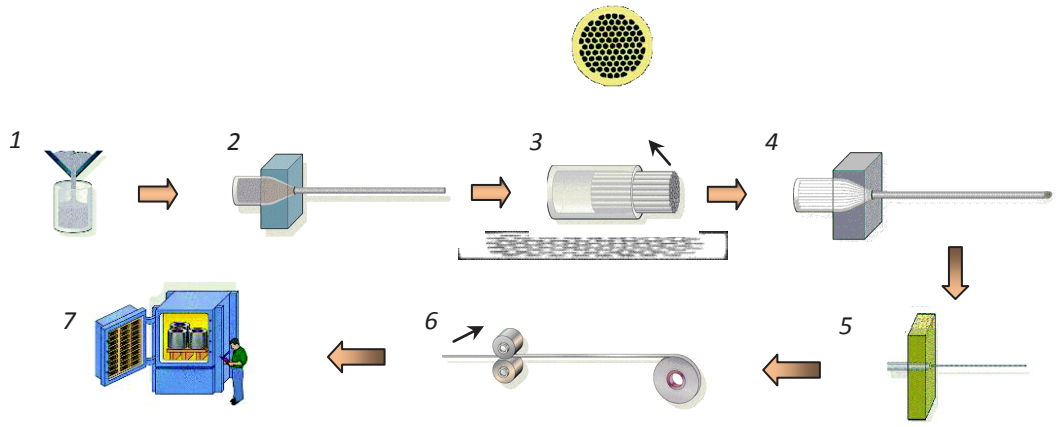


Figure I.8: ***Etape 1*** **: Remplissage du tube d'argent de poudre précurseur -** ***Etape 2*** **: Filage de billette mono filamentaire -** ***Etape 3*** **: Montage de billette multi filamentaire -** ***Etape 4*** **: Filage de billette multi filamentaire -** ***Etape 5*** **: Etirage -** ***Etape 6*** **: Laminage –** ***Etape 7*** **: Traitement thermique**

Dans ce procédé, l'argent va principalement servir de support mécanique et permettre au cours du traitement thermique d'être assez poreux pour obtenir la bonne formulation du supraconducteur en oxygène. Par ailleurs, la déformation induite par l'argent lors du tréfilage et du laminage provoque sa texturation lors de la phase de recuit. Aux interfaces, la céramique adopte cette texture et ainsi acquiert ses propriétés de transport de courant supraconducteur.

Innopower Cable Co (Chine), Furukawa (Japon), Fujikura (Japan), Sumitomo Electric (Japon), sont actuellement en mesure de fournir des longueurs de fil de première génération de plusieurs centaines de mètres (inférieures à 500 mètres) et ayant une densité de courant critique comprise entre 350 et 450 $A.cm^{-1}$ (à 77K) [13]. Le premier câble supraconducteur de première génération intégré dans un réseau de transport d'électricité a été installé en 2008

à Long Island. L'unité de Long Island financée par le département de l'énergie américain transporte sur 600 mètres de long, 2400 ampères sous une tension de 138 000 Volt, dans un milieu très urbanisé qui alimente 300 000 foyers. Il aurait fallu une ligne aérienne à 345 000 Volt pour transporter la même quantité de courant. L'utilisation d'une grande quantité d'argent pour la réalisation de la gaine induit un coût des matières premières très élevé, ce qui pousse de nombreux industriels, comme AmSC, Bruker, Sumitomo, Superpower, Nexans, etc, à réorienter leurs efforts vers des rubans supraconducteurs HTS de seconde génération. AmSC (USA) [14] est une entreprise actuellement capable de fournir des kilomètres de rubans supraconducteurs de deuxième génération (Largeur : 4mm ; capacité estimée de production : 720 km/an). Les lingots de métaux sont fournis par le métallurgiste américain Carpenter Technology. Le prix de vente des rubans AmSC est de l'ordre de 250 €/kA.m de long. L'objectif pour faire basculer le marché des supraconducteurs face aux autres solutions (câbles en cuivre notamment) est d'atteindre 25 €/kA.m, donc 10 fois moins cher.

I.2.3. Deuxième génération de rubans supraconducteurs

La seconde génération de rubans supraconducteurs, est rapidement devenue la technologie la plus prometteuse dans les domaines du transport de l'énergie. Elle est développée pour produire de grandes longueurs tout en améliorant la densité de courant transporté à 77K. Les rubans de seconde génération sont formés de plusieurs couches successives, épitaxiées ou déposées orientées les unes sur les autres (Figure I.9).

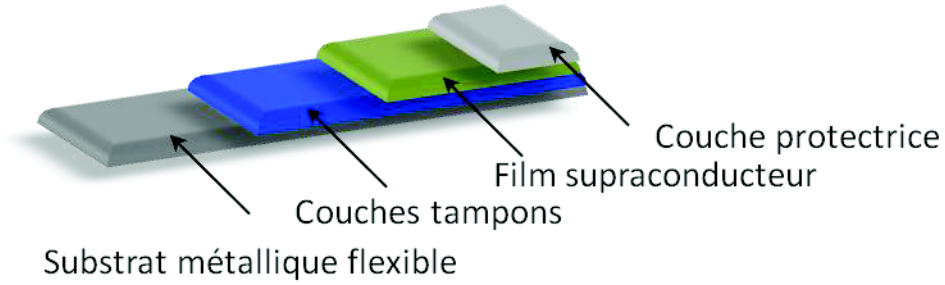


Figure I.9: Architecture de la seconde génération de Conducteur déposé (YBCO)

Chaque couche joue un rôle spécifique. Le substrat métallique formant la base, doit supporter les contraintes mécaniques pour permettre la fabrication d'un câble flexible sur des longueurs kilométriques. Les substrats doivent pouvoir résister à une traction supérieure à 170 MPa à 25°C pour résister à la mise en forme et à l'utilisation standard d'un câble [15]. Cette condition implique l'utilisation exclusive de métaux suffisamment rigides comme substrats. La texture cubique est soit induite par une première couche tampon (IBAD), ou initiée dans le substrat par un traitement mécanique et thermique (RABiTS). En effet, il existe principalement deux approches pour la texturation : la première est basée sur l'initiation de la texture cubique dans le substrat métallique par un laminage suivi d'un recuit (RABiTS : Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate); la deuxième met en œuvre des systèmes de dépôt sous vide pour obtenir une couche tampon texturée cubique sur un substrat non texturé (IBAD ou ISD) (Figure I.10). Les substrats les mieux adaptés pour la conception de rubans de grande longueur sont les rubans métalliques flexibles.

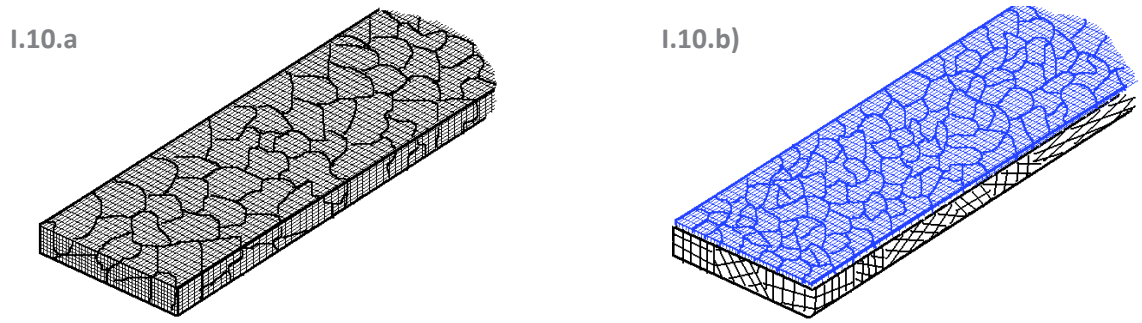


Figure I.10: Schémas des deux types de substrat, a) Substrat à texture biaxiale, RABiTS, b) Substrat non orienté avec une couche superficielle texturée, IBAD ou ISD

Le substrat doit dans l'idéal être inoxydable, inerte, non magnétique (pour les applications en courant alternatif) et avoir un coefficient de dilatation proche de celui de la céramique supraconductrice ($1.1*10^{-5}$ K^{-1} pour YBCO). Comme il n'existe encore aucun matériau possédant toutes ces qualités, il faut faire des compromis entre les propriétés physiques du substrat et la méthode de texturation choisie. Les couches tampons permettent d'éviter la diffusion d'ions métalliques, comme le Ni ou le Fe, vers le supraconducteur et l'oxydation du substrat métallique pendant les étapes de dépôts ultérieures. Elle permet également dans la technologie RABiTS d'assurer le transfert de la

texture par épitaxie vers le supraconducteur. La texturation de la céramique permet au courant de parcourir l'ensemble du ruban supraconducteur en deça d'une limite beaucoup plus élevée. Enfin une couche protectrice en argent joue le rôle de couche stabilisatrice électrique et thermique.

I.2.3.1. RABiTS

Dans le procédé RABiTS, le substrat métallique est texturé dans toute l'épaisseur (y compris la surface). Ce dernier terme est apparu dès la première publication relative à l'utilisation de substrats à texture biaxiale [16]. Le substrat est la base du transfert de texture vers la couche supraconductrice par épitaxie. L'obtention d'un tel substrat se fait par déformation-recuit : un barreau métallique (de composition spécifique) est laminé à plus de 90%, en plusieurs passes, puis recuit à sa température de recristallisation. Ce procédé a largement été étudié depuis plus d'un demi-siècle dans les métaux cubiques faces centrées (cfc) [17–20] notamment pour produire les aimants permanents, les tôles magnétiques et les tôles d'emboutissage [21]. Cependant, il n'est utilisé que depuis 1994 pour la fabrication de substrat pour supraconducteur. En 1996, cette technique a été associée à un dépôt épitaxié d'oxyde, et a été brevetée par Goyal et al.[22].

I.2.3.1.1. Substrats métalliques RABiTS et dépôt chimique

I.2.3.1.1.1. Procédés de fabrication

Les rubans métalliques sont obtenus par traitements thermomécaniques de laminage- recuits. Il est possible de distinguer cinq étapes dans la réalisation du ruban, dans chacune desquelles tous les paramètres auront leur importance : l'élaboration de l'alliage, les déformations à chaud (forgeage et laminage à chaud), les déformations à froid (décapage, laminage à froid, polissage mécanique), les préparations de surface (fonctionnalisation et électropolissage) et enfin le recuit de texturation.

La fusion des composés est réalisée sous atmosphère réductrice (Ar + H_2) dans des fours résistifs, des fours à induction [23–28] ou des fours à arc [29–34]. La fusion est en

général répétée plusieurs fois pour s'assurer de l'homogénéité [30]. Le lingot obtenu doit ensuite être mis aux dimensions spécifiques pour être laminé : cylindre ou barreau. L'alliage est coulé en lingotière [23], [24], [32], puis mis en forme par forgeage [29], [28], ou étirage [35]. Dans le cadre de feuillard (cas des substrats métalliques de NiW), le lingot est laminé à chaud en plat après forgeage. Outre la mise au format, les opérations de transformation à chaud servent à homogénéiser les ségrégations chimiques, à casser les microstructures anisotropes d'élaboration, à cristalliser de façon beaucoup plus homogène, à densifier le bloc métallique, et enfin à donner une texture fibre au lingot et à la bande laminée à chaud. Ce qui induira une bonne résistance mécanique à la bande métallique.

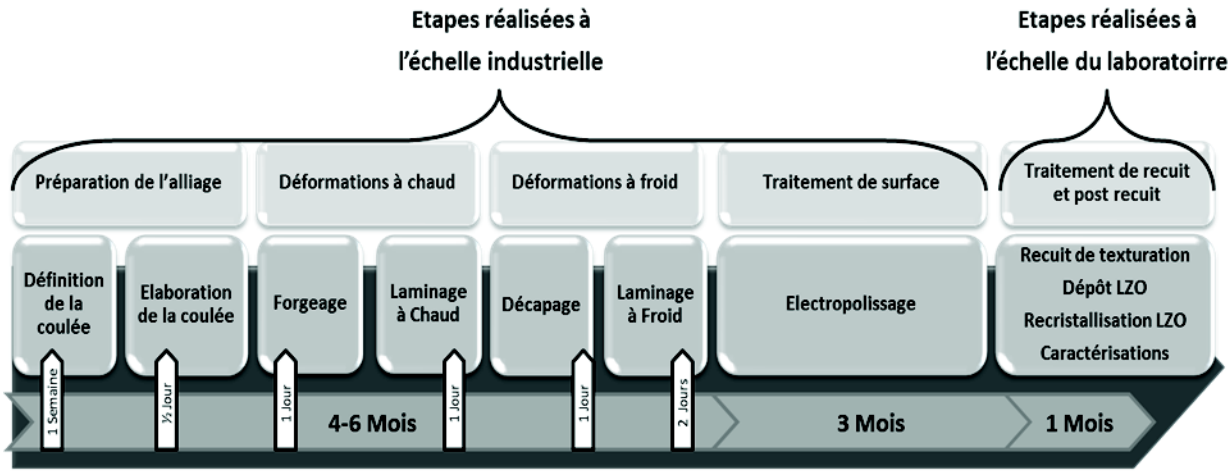


Figure I.11: Frise chronologique du procédé de fabrication d'un ruban métallique texturé d'APERAM

A titre d'exemple (Figure I.11), les alliages ayant servi à la fabrication des rubans métalliques dans ce travail ont été élaborés au Centre de Recherche d'APERAM, dans le four à induction sous vide de 50 kg. Les étapes de forgeage et de laminage à chaud ont ensuite été sous-traitées. Après le forgeage, le lingot a les dimensions suivantes : diamètre 150 mm écroûté et a une hauteur de 300 mm. Le lingot est ensuite laminé à chaud pour former une bande de 5,5 mm d'épaisseur, 1m de long et 10cm de large. Une étape de décapage, elle aussi sous traitée a permis d'ôter les oxydes présents en surface. Enfin, les étapes de laminage à froid ont été réalisées par APERAM. Pour obtenir un ruban métallique de 50µm d'épaisseur, la déformation totale a été de 95 à 98%. Au cours du laminage à froid une étape de polissage mécanique a dû être ajoutée selon les cas. Ainsi un lingot de 50 kg permet de produire 1,2 à 1,5 km de rubans d'épaisseur 50µm et de largeur 10 mm. La production

industrielle d'un ruban métallique dépend de plusieurs prestataires différents et s'étale sur 4 à 6 mois. Les étapes de fabrication en elles-mêmes, propre au procédé APERAM, sont relativement courtes, de un à deux jours, par contre les temps de transfert des matériaux, leur programmation, et la logistique allongent la durée de production (Figure I.11).

I.2.3.1.1.2. Les fabricants de substrats métalliques RABiTS

Suite au dépôt de brevet pour la fabrication de rubans RABiTS [22], l'IFW de Dresde (Allemagne) a créé en 2004 une start-up, EVICO, pour commercialiser des rubans métalliques texturés cubiques. Actuellement, cette entreprise est en mesure de fournir des rubans (de très bonne texture), d'une longueur maximale de 200 mètres au prix de 100€/m (Largeur : 10mm).

Entreprise	Fournisseur lingot de métal	Produit vendu	Longueur	Prix €/m
EVICO (Allemagne)	EVICO	NiW texturé	200 m Commercial	100
Superox (Russie)	Superox	NiCrW texturé	Km Commercial	60
Carpenter Technology Corporation (USA)	Carpenter Technology Corporation	NiW	Vente d'ébauche de NiW pour AmSC	
APERAM (France)	APERAM	NiW texturé	Plusieurs km Pas encore commercialisé	0,5

Tableau I.3: Etat du marché de la vente de substrats métalliques pour câble supraconducteur de 2ème génération [36]

Afin de réduire les coûts de production tout en assurant une qualité des substrats métalliques comparable à celle atteinte par EVICO, APERAM se positionne en tant que futur fournisseur industriel de rubans RABiTS à bas coûts. A ce jour, APERAM ne commercialise pas encore de substrat métallique RABiTS. Certains fabricants de rubans ou câbles supraconducteurs (Nexans, LG cable, AmSC et SuperOxx) ne possèdent pas, ou ont un unique fournisseur de rubans RABiTS ou d'ébauche de bonne qualité à bas coût, il existe donc un marché potentiel conséquent.

I.2.3.1.2. Couche tampon

I.2.3.1.2.1. Choix de la couche tampon

La couche supraconductrice est déposée sur des rubans ayant une architecture plus ou moins complexe composée de plusieurs couches tampon. Il s'agit en général d'oxyde à structure cubique de type fluorite (CeO_2, $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ Zircone stabilisée Yttrium : YSZ), pyrochlore ($La_2Zr_2O_7$, $Gd_2Zr_2O_7$), ou perovskite ($SrTiO_3$ (STO), $LaAlO_3$) de paramètre de maille équivalente proche de celle d'YBCO, Tableau I.4.

	Structure	Maille équivalente [28]	Désaccord de maille avec YBCO [%]	Désaccord de maille avec NiW [%]
Ni	Cubique faces centrées	3,52	-9,38	0,56
$Ni_{95}W_5$	Cubique faces centrées	3,54	-8,75	0
Ag	Cubique faces centrées	4,09	5,87	-15,54
YSZ	Cubique / Fluorite	3,63	-6,06	-2,54
Y_2O_3	Cubique / Mn_2O_3	3,75	-2,67	-5,93
CeO_2	Cubique / Fluorite	3,83	-0,52	-8,19
$SrTiO_3$	Cubique faces centrées	3,91	1,53	-10,45
$LaAlO_3$	Rhomboédrique / Pérovskite	3,79	-1,58	-7,06
$La_2Zr_2O_7$	Cubique / Pyrochlore	3,81	-1,05	-7,63
YBCO	Cubique / Mn_2O_3	3,85	0	-8,76

Tableau I.4: Paramètres de maille et désaccords relatifs des substrats et des principales couches tampons avec YBCO ($(a_x-a_{YBCO})/a_x$) et NiW ($(a_x-a_{NiW})/a_x$) ; si le désaccord de maille avec YBCO est < 0, la couche d'YBCO est en compression, sinon elle est en extension

Généralement, plusieurs couches tampons sont déposées successivement pour adapter la texture du substrat (accord de paramètre de maille), prévenir la diffusion des ions métalliques du substrat à la couche supraconductrice et empêcher l'oxydation du substrat métallique. Classiquement YSZ, $Gd_2Zr_2O_7$ et $La_2Zr_2O_7$ (LZO) sont utilisés comme barrière de diffusion cationique [37], [38]; MgO, $LaMnO_3$ et LZO constituent de bonnes barrières de diffusion contre l'O_2 (Tableau I.5). Jusqu'à présent CeO_2 a souvent été utilisé comme couche de germe (seed layer) pour YBCO car son paramètre de maille est proche de celui d'YBCO (-0,52% de désaccord de maille, Tableau I.4) et ce composé est chimiquement stable vis-à-vis de RE-BCO, mais c'est une mauvaise barrière à la diffusion de l'oxygène qu'il faut donc associer à une autre couche tampon (LZO, YSZ, STO…).

Matériaux	D_{ox} (800°C): coefficient de diffusion de l'oxygène
MgO	$1*10^{-20}$ cm^2/s
$SrTiO_3$	$2*10^{-12}$ cm^2/s
$La_2Zr_2O_7$	$1*10^{-9}$ cm^2/s
YSZ	$1*10^{-7}$ cm^2/s
CeO_2	$1*10^{-5}$ cm^2/s

Tableau I.5: Coefficients de diffusion de l'oxygène pour diverses couches tampon [1]

Actuellement, un des freins à la production, et donc à l'utilisation de câbles supraconducteurs HTS de seconde génération, est leur coût de fabrication. Le recours à des architectures complexes de couches tampon en est une des principales causes. Une solution envisagée est le recours à l'élaboration par voie chimique [39] combinée à l'utilisation de substrats RABiTS et à une couche tampon unique en LZO [40], déposée sur un substrat RABiTS de NiW préparé par APERAM.

I.2.3.1.2.2. Mécanisme d'épitaxie d'oxyde sur substrat métallique

L'épitaxie est une étape physico-chimique consistant à faire croître un nouveau cristal à partir d'un cristal déjà formé. Etymologiquement, "épi" signifie "sur" et "taxis", "arrangement". Ici, les grains du substrat sont utilisés comme germes cristallins de croissance sur lesquels on fait croître la couche par un apport d'éléments constituant la nouvelle couche. On dira qu'il y a épitaxie grains par grains. On parle d'hétéroépitaxie lorsque les deux matériaux sont différents. Dans ce cas, la croissance ne sera possible que s'il y a accord de maille (Tableau I.4), c'est-à-dire si la couche déposée a un paramètre de maille voisin de celui de la couche inférieure. La croissance cristalline des films déposés par trempe (dip-coating, cf chapitre III, partie 3.1.) est séquencée en deux étapes : la pyrolyse des précurseurs organiques et la cristallisation de la couche mince d'oxyde. Lors de la pyrolyse, les radicaux carbonés des précurseurs sont éliminés ; ceci permet au film de passer du stade

de polymère amorphe à celui d'oxyde amorphe (~ 300°C - 500°C). Ensuite, cet oxyde va cristalliser à plus haute température (~ 500°C - 1000°C) [41]; lors de cette étape, des phénomènes de frittage se produisent : croissance granulaire des cristallites, formation et mouvement de joints de grains, formation/élimination de pores. La cristallisation de l'oxyde amorphe obtenu après la pyrolyse se fait par nucléation-croissance. La microstructure des films découle de plusieurs paramètres et particulièrement du type de nucléation qui initie la croissance : lorsque la nucléation prend place à l'interface avec le substrat, le film a une structure colonnaire et est texturé, tandis que lorsque la nucléation prend place au sein de la couche ou en surface (nucléation homogène), le film est polycristallin.

I.2.3.2. Les solutions alternatives à la technologie RABiTS

I.2.3.2.1. IBAD et dépôts physiques

Dans le procédé appelé Ion Beam Assisted Deposition (IBAD), le substrat métallique n'est pas texturé. La première couche déposée sur le métal polycristallin va donner cette texture grâce au faisceau d'ions directif, indépendamment du métal sous-jacent. Ainsi, dans le processus IBAD, la texture de surface de la couche tampon sert de germe de croissance pour la couche d'YBCO. Divers métaux polycristallins peuvent être utilisés comme substrat métallique de base. L'Hastelloy, un alliage à base de nickel, est généralement choisi pour la compatibilité de sa dilatation thermique avec les couches tampons et la couche supraconductrice [42], [43].

Le dépôt de céramique est réalisé par une voie physique c'est-à-dire sous vide secondaire ($P<10^{-6}$ mbar). La méthode la plus utilisée est la déposition assistée par faisceau d'ion (IBAD) proposée en 1991 par la société Fujikura [44]. Les dépôts sont soit du MgO, soit de la Zircone Stabilisée Yttrium (YSZ). Les autres procédés physiques envisagés sont la déposition par laser pulsé sur surface inclinée (PL-ISD) [45] et une dérivée de la méthode de pulvérisation polarisée de magnétron radiofréquence (MBS) [46] ou par évaporation thermique [47].

Le procédé IBAD est lent (de l'ordre de 1nm/s, et une vitesse de tirage de quelques cm/h) [48]. Des progrès très importants ont été montrés par les japonais à EUCAS 2011 [48]. Le temps nécessaire pour déposer des couches dont l'épaisseur est supérieure à 1.5µm, est donc non négligeable (environ 4 heures) et en fait un facteur limitant pour la réalisation de rubans supraconducteurs, qui peut être pallié en partie en déposant sur plusieurs rubans en même temps. Certains industriels ont développé des offres commerciales de rubans supraconducteurs à partir de substrats IBAD. Bruker (Allemagne) et Superpower (USA) [49] ont réalisé des rubans supraconducteurs de plus de 500 mètres de longueur avec un courant critique supérieur à 200 $A.cm^{-1}$ à 77k.

I.2.3.2.2. Techniques alternatives

D'autres alternatives à la technique RABiTS ont été proposées pour produire un substrat métallique orienté, comme la métallurgie des poudres, l'électrodéposition, le DABiTS ou encore les substrats métalliques composites.

Le processus de métallurgie des poudres consiste à remplir de nickel sous forme de poudre un moule de caoutchouc, ces poudres sont ensuite frittées pour former des fils. Des traitements thermomécaniques (laminage et recuit) sont réalisés afin d'obtenir la texture cubique [28], [50–54]. Cette technique donne d'excellents résultats.

Enfin, Eickemeyer et al ont récemment proposé une méthode DABiTS [55] où l'étape de laminage est remplacée par une étape d'étirage dans des filières rectangulaires.

A la différence d'une architecture simple, où un seul matériau forme le substrat métallique, le substrat composite comporte plusieurs couches de matériaux métalliques. Réalisés afin de bénéficier des avantages des différents matériaux formant le composite, il associe en général un cœur diamagnétique et une surface peu réactive. Deux techniques se distinguent :

- Le colaminage : les matériaux sont assemblés puis laminés simultanément pour donner la structure en couche attendue. Certaines équipes ont étudié des substrats

composites Inox-Nickel [52], [53], [56] afin d'obtenir une meilleure résistance mécanique et diminuer la température de Curie provenant de la base Ni du composite.

- L'électrodéposition : une couche métallique est déposée par électroépitaxie ou pulvérisation sur un substrat. L'électrodéposition de nickel sur cuivre éventuellement sous champ magnétique rend possible la formation de films de nickel texturé cubique [57–59].

I.3. Contexte de l'étude

La région Rhône-Alpes concentre un grand nombre d'acteurs reconnus (physiciens, chimistes, électrotechniciens) autour des supraconducteurs et de leurs applications, en collaboration avec les industriels du domaine. Précédemment, des projets innovants (SUPERFLEX : Projet régional, 2003-2006, MADISUP : ANR, 2006-2008) ont permis de développer, à Grenoble, des compétences de niveau européen sur l'élaboration des conducteurs déposés et leur mise en œuvre dans des systèmes électriques.

I.3.1. Projet « Superfacts »

Nexans, industriel leader de la fabrication de câbles électriques, collabore depuis quelques années avec APERAM (Imphy) et les laboratoires grenoblois du LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique), de l'Institut Néel et du CRETA (Consortium de Recherche pour l'Emergence de Technologies Avancées). De cette collaboration est née un projet commun de trois ans (2009-2011), appelé SUPERFACTS. Il s'agit d'un projet d'un budget de 2,8 M€ financé par le FUI (Fond Unique Interministériel) et le FEDER (Fonds Européen de Développement Régional) Rhône Alpes. Ce projet a été labélisé en 2008 par le pôle de compétitivité énergies renouvelables TENERRDIS. L'objectif principal de ce projet était l'étude d'une solution pour fabriquer un câble compact en remplaçant les rubans supraconducteurs périphériques par des fils supraconducteurs positionnés au centre du câble. Jusqu'ici le composant supraconducteur était développé sous la forme d'un ruban,

plus difficile à mettre en œuvre dans les machines électrotechniques prévues pour des fils, en particulier dans les câbles de puissance. Le fil supraconducteur permettrait de concevoir des câbles plus compacts, d'utiliser des machines de câblage courantes et des structures de câbles bien connues. Il s'agissait de fabriquer un fil pour les câbles de puissance en conservant les mêmes propriétés que les rubans, malgré le changement de géométrie (Figure I.12) [9].

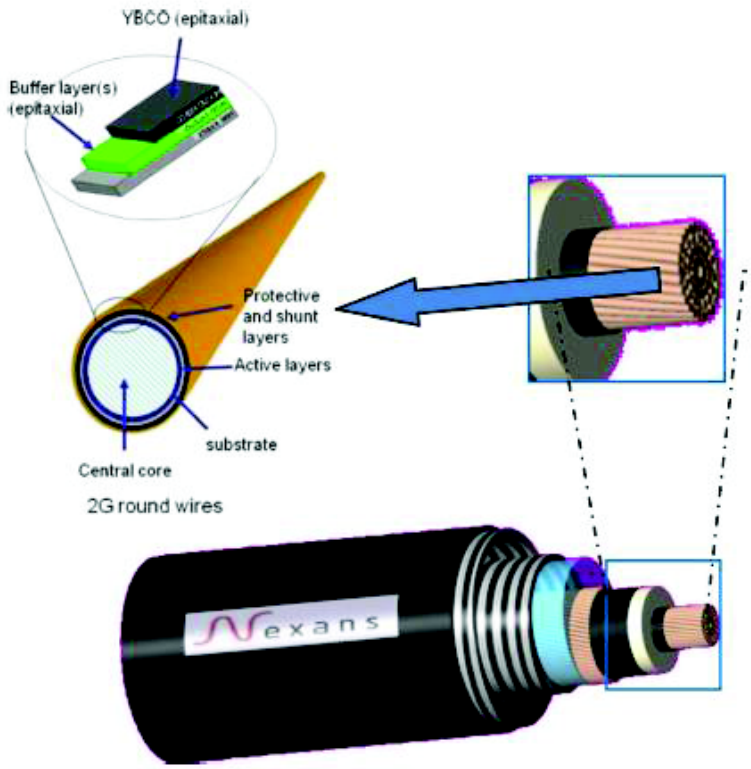


Figure I.12: Schéma de la nouvelle génération de fil supraconducteur 3G rond [9]

Un des enjeux du projet SUPERFACTS était de développer un nouveau substrat fabriqué à l'échelle industrielle en France par APERAM qui serait ensuite converti en tube cylindrique, mettre au point une nouvelle technique de dépôt des matériaux supraconducteurs adaptée aux fils ronds pour former la troisième génération de câbles supraconducteurs (3G). Concernant le substrat, l'originalité de ce projet était d'élaborer un ruban supraconducteur à partir d'un substrat de NiW fabriqué à l'échelle industrielle alors que les substrats concurrents se limitent à de petites coulées (kg pour AMSC, 50 kg pour APERAM). Les substrats actuels fournis sont économiquement trop onéreux car produits à l'échelle du laboratoire en quelques dizaines de mètres, ou avec plusieurs couches tampons.

Par contre leurs propriétés sont remarquables et sont donc l'objectif minimum à reproduire industriellement. Par ailleurs le projet était centré sur des procédés chimiques pour produire les différentes couches (couches tampon et supraconductrices), en raison de leurs faibles coûts.

I.3.2. Objectifs de la thèse

Le travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « Superfacts », et concerne sa partie dédiée aux substrats métalliques fabriqués à l'échelle industrielle en collaboration avec APERAM en se focalisant sur les rubans plans. Par ailleurs, les résultats obtenus ont été pris en compte dans le projet « Superfacts » pour la réalisation de fils ronds. L'objectif de cette thèse était d'identifier les paramètres pertinents contrôlant l'épitaxie de la couche tampon de LZO sur des alliages NiW à texture cubique aigüe. Partant de substrats NiW obtenus à partir de lingots de NiW de 50 kg (Elaboration APERAM), l'étude visait à :

- Trouver des conditions de recuit statique du NiW reproductibles permettant l'épitaxie de LZO,
- Isoler les caractéristiques de procédé qui contrôlent soit la texturation adéquate, soit l'état de surface (topographie), soit la fonctionnalisation de surface avant dépôt de LZO,
- Mettre en évidence qualitativement les relations de cause à effet entre l'état de surface local du substrat métallique et le succès ou non de l'épitaxie de la couche tampon de LZO,
- Approfondir les techniques expérimentales (recuits, caractérisations), définir des protocoles expérimentaux aptes à appréhender finement l'interaction locale substrat métallique – épitaxie.

Il fallait trouver les conditions adéquates au recuit de cristallisation de NiW, identifier les traitements de surface permettant l'épitaxie de la couche tampon réalisée par une méthode de chimie douce. Parallèlement, nous avons étudié la faisabilité d'un procédé de recuit de texturation et de fonctionnalisation du substrat métallique en continu en vue d'un développement industriel. Ainsi l'ensemble de l'étude avait pour objectif d'identifier les

interactions entre le substrat métallique industriel et l'épitaxie, y compris en expérimentant les connaissances acquises sur un démonstrateur de recuit au défilé préindustriel. Nos résultats devraient permettre à APERAM d'identifier les paramètres cruciaux nécessaires au développement d'une ligne « substrat métallique pour supraconducteur » à l'échelle industrielle.

I.4. Conclusion

Ce premier chapitre d'introduction a montré l'intérêt des câbles supraconducteurs pour le transport d'électricité et a présenté les différentes architectures de rubans supraconducteurs existantes. L'architecture retenue dans le cadre des travaux de thèse est constituée d'un substrat métallique de NiW, d'une couche tampon de LZO et d'une couche de supraconducteur. Le chapitre suivant développera l'état de l'art de l'état concernant la métallurgie et la surface du substrat métallique RABiTS pour permettre l'épitaxie d'une couche tampon d'oxyde LZO.

I.5. Références

[1] T. Caroff, « Thèse: Développement de conducteurs à base d'YBCO sur des substrats flexibles par MOCVD », Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2008.

[2] TENNERDIS, « Description du projet SUPERFACTS », http://www.tenerrdis.fr/Gestion-des-reseaux-et-Stockage-electriques/superfacts.html.

[3] D. C. Larbalestier, *One hundred years of Superconductivity*. 2011.

[4] P. Tixador, *Les supraconducteurs*. Paris: Hermès, 1995.

[5] B. Leridon et J. P. Contour, « Supraconducteurs à haute température critique et applications », *Techniques de l'ingénieur*, vol. E1110, 1999.

[6] D. Dimos, P. Chaudhari, et J. Mannhart, « Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa2Cu3O7 bicrystals », *Physical Review B*, vol. 41, p. 4038, 1990.

[7] J. Mannhart et P. Chaudhari, « High-Tc Bicrystal Grain Boundaries », *Physics Today*, vol. 54, n°. 11, p. 48-53, 2001.

[8] C. E. Bruzek, « Présentation interne », 2011.

[9] C. E. Bruzek, A. Allais, S. Morice, C.-F. Theune, S. Petit, M. Mikolajczyk, N. Dechoux, C. Jimenez, E. Sarigiannidou, L. Porcar, J. Soubeyroux, P. Odier, et T. Waeckerle, « New HTS 2G Round Wires », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 22, n°. 3, p. 5800204, juin 2012.

[10] P. A. EPRI, « Superconducting Power Equipment: Technology Watch 2010 », 1019995, 2010.

[11] P. F. Herrmann, « Brin supraconducteur multifilamentaire HTS et un procédé de fabrication d'un tel brin », 1997.

[12] J. Schwartz, H. Sekine, T. Asano, T. Kuroda, K. Inoue, et H. Maeda, « Fabrication, current density and strain dependence of sintered, Ag-sheathed BiSrCaCuO (2212) single filament and multifilamentary tape superconductors », *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 27, p. 1247-1249, 1991.

[13] C. E. Bruzek, « Les câbles supraconducteurs : Une technologie clef pour le transport et de distribution d'énergie ? », Grenoble - France, 21-nov-2011.

[14] S. Fleshler, D. Buczek, B. Carter, P. Cedrone, K. DeMoranville, J. Gannon, J. Inch, X. Li, J. Lynch, A. Otto, E. Podtburg, D. Roy, M. Rupich, S. Sathyamurthy, J. Schreiber, C. Thieme, E. Thompson, D. Tucker, K. Nagashima, et M. Ogata, « Scale-up of 2G wire manufacturing at American Superconductor Corporation », *Physica C: Superconductivity*, vol. 469, p. 1316-1321, 2009.

[15] S. Donet, « Thèse: Obtention de supraconducteurs textures sur des substrats flexibles par MOCVD: optimisation de l'architecture du conducteur pour de grandes longueurs », Grenoble, 2004.

[16] A. Goyal, D. P. Norton, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Paranthaman, D. M. Kroeger, J. D. Budai, Q. He, F. A. List, R. Feenstra, H. R. Kerchner, D. F. Lee, E. Hatfield, P. M. Martin, J. Mathis, et C. Park, « Epitaxial superconductors on rolling-assisted biaxially-textured substrates (RABiTS): a route towards high critical current density wire », *Applied Superconductivity*, vol. 4, p. 403-427, 1996.

[17] I. L. Dillamore et W. T. Roberts, « Preferred orientation in wrought and annealed metals », *Metallurgical review*, vol. 10, p. 271-380, 1965.

[18] H. G. Müller, « Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel », *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 31, p. 161, 1939.

[19] A. Badoux et P. Blanchard, « Anisotropie de déformation de solutions solides à base de cuivre », *Comte Rendu de l'Académie des Sciences*, vol. 259, p. 803-806, 1964.

[20] H. Makita et S. Hanada, « Recrystallization in cold-rolled pure nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 36, p. 403-412, 1988.

[21] P. Coulomb, *Applications industrielles des textures chap.9, Les textures dans les métaux de réseau cubique*. Paris: , 1972.

[22] A. Goyal et J. D. Budai, « Structures having enhanced biaxial texture and method of fabricating same », 1996.

[23] V. S. Sarma, J. Eickemeyer, C. Mickel, L. Schultz, et B. Holzapfel, « On the cold rolling textures in some fcc Ni-W alloys », *Materials Science and Engineering A*, vol. 380, p. 30-33, 2004.

[24] B. de Boer, N. Reger, L. Fernandez G.-R, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit, et P. Berberich, « Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBCO film growth », *Physica C: Superconductivity*, vol. 351, p. 38-41, 2001.

[25] A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, J. E. Evetts, et R. I. Tomov, « Biaxially textured NiCrX (X=W and V) tapes as substrates for HTS coated conductor applications », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, Part 2, p. 759-762, 2002.

[26] G. Yuan, J. Yang, et K. Shi, « Epitaxial buffer layers on Ni and Cu-Ni substrates for Y-Ba-Cu-O film », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 11, n°. 1, p. 3382 -3384, mars 2001.

[27] K. Shi, Y. Zhou, J. Meng, J. Yang, G. Y. Hu, H. W. Gu, et G. S. Yuan, « Fabrication of biaxially textured Cu–Ni alloy tapes for YBCO coated conductor », *Physica C: Superconductivity*, vol. 386, p. 353-357, 2003.

[28] R. Nast, B. Obst, W. Goldacker, et B. Holzapfel, « Highly cube textured Cu-based substrates for YBCO-coated conductors », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 43, p. 357, 2006.

[29] R. Nast, B. Obst, A. Nyilas, et W. Goldacker, « BiTEP (biaxially textured electroplating): A novel route for making improved coated conductors, based on a well established technique », *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 710, 2004.

[30] E. Varesi, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrisor, A. Rufoloni, et A. Vannozzi, « Biaxial texturing of Ni alloy substrates for YBCO coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, p. 763-766, 2002.

[31] T. Petrisor, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, U. Gambardella, S. Ceresara, et P. Scardi, « Development of biaxially aligned buffer layers on Ni and Ni-based alloy substrates for YBCO tapes fabrication », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 9, p. 2256-2259, 1999.

[32] J. R. Thompson, A. Goyal, D. K. Christen, et D. M. Kroeger, « Ni-Cr textured substrates with reduced ferromagnetism for coated conductor applications », *Physica C: Superconductivity*, vol. 370, p. 169-176, 2002.

[33] E. Villa, A. Tuissi, R. Tomov, et J. E. Evetts, « Microstructural characterisation of non-magnetic Ni-Based biaxially textured substrates for HTS coated conductor applications », *International Journal of Modern Physics B (IJMPB)*, vol. 14, p. 3145-3152, 2000.

[34] J. H. Lim, K. T. Kim, J. Joo, H. Kim, S.-B. Jung, Y. Jeong, et C.-J. Kim, « Development of textured Ni substrates prepared by powder metallurgy and casting », *Physica C: Superconductivity*, vol. 436, p. 103-109, 2006.

[35] N. A. Yust, R. Nekkanti, L. B. Brunke, R. Srinivasan, et P. N. Barnes, « Copper metallic substrates for high temperature superconducting coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, n°. 1, p. 9-13, janv. 2005.

[36] A. R. Kaul, S. . Samoilenkov, V. . Amelichev, A. V. Blednov, S. . Ibragimov, A. . Kamenev, A. . Mankevich, A. V. Markelov, A. I. Kuchaev, et A. P. Vavilov, « Development of non magnetic biaxially textured tape and MOCVD processes for coated conductor fabrication », in *EUCAS 2011*, The Haugue, The Netherlands, 2011.

[37] J. W. Seo, J. Fompeyrine, A. Guiller, G. Norga, C. Marchiori, H. Siegwart, et J.-P. Locquet, « Interface formation and defect structures in epitaxial La2Zr2O7 thin films on (111) Si », *Applied Physics Letters*, vol. 83, n°. 25, p. 5211-5213, déc. 2003.

[38] S. Petit, M. Mikolajczyk, J.-L. Soubeyroux, T. Waeckerle, R. Batonnet, S. Pairis, et P. Odier, « LZO, a Protective Barrier Against Oxidation of NiW Alloys », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 21, n°. 3, p. 2977 -2980, juin 2011.

[39] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Romà, J. Gázquez, J. C. González, O. Castaño, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J. M. Moretó, S. Piñol, D. Isfort, et J. Bock, « Progress towards all-chemical

superconducting YBa 2 Cu 3 O 7 -coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, p. S13, 2006.

[40] T. Caroff, S. Morlens, A. Abrutis, M. Decroux, P. Chaudouet, L. Porcar, Z. Saltyte, C. Jimenez, P. Odier, et F. Weiss, « La2Zr2O7 single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, p. 075007, 2008.

[41] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, et B. Holzapfel, « Detailed investigations on La2Zr2O7 buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 517-529, 2007.

[42] A. Sheth, H. Schmidt, et V. Lasrado, « Review and evaluation of methods for application of epitaxial buffer and superconductor layers », *Applied Superconductivity*, vol. 6, p. 855-873, 1999.

[43] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, et Y. Ikeno, « In-plane aligned YBa2Cu3O7−x thin films deposited on polycrystalline metallic substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 60, n°. 6, p. 769-771, févr. 1992.

[44] Y. Iijima, N. Tanabe, Y. Ikeno, et O. Kohno, « Biaxially aligned YBa2Cu3O7-x thin film tapes », *Physica C: Superconductivity*, vol. 185-189, p. 1959-1960, 1991.

[45] K. Hasegawa, K. Fujino, H. Mukai, K. Sato, S. Honjo, Y. Sato, H. Ishii, Y. Iwata, et T. Hara, « In-plane Aligned YBCO Thin Film Tape Fabricated by Pulsed Laser Deposition. », *Adv Supercond*, vol. 9, n°. Vol.2, p. 745-748, 1997.

[46] M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, et H. Maeda, « Laser deposition of YBa2Cu3Oy thin films on a metallic substrate with biaxially textured YSZ buffer layers prepared by modified bias sputtering », *Physica C: Superconductivity*, vol. 219, p. 333-339, 1994.

[47] U. B. Vetrella, G. Celentano, U. Gambardella, A. Mancini, et A. Santoni, « Electronic structure of superconducting MgB 2 film », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 43, p. 301-304, juin 2006.

[48] « Advanced Superconductors | Bruker EST ». [Online]. Available: http://www.bruker-est.com/home-best.html. [Accessed: 28-août-2012].

[49] V. Selvamanickam, « Coated Conductors: From R&D to Manufacturing to Commercial Applications », in *EUCAS 2011*, Den Haag, The Netherlands, 2011.

[50] D.-W. Lee, B. Ki Ji, J. Hyung Lim, C.-H. Jung, J. Joo, S.-D. Park, B.-H. Jun, G.-W. Hong, et C.-J. Kim, « Powder metallurgy for the fabrication of bi-axially textured Ni tapes for YBCO coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 386, p. 304-308, 2003.

[51] A. Goyal, R. Feenstra, M. Paranthaman, J. R. Thompson, B. Y. Kang, C. Cantoni, D. F. Lee, F. A. List, P. M. Martin, E. Lara-Curzio, C. Stevens, D. M. Kroeger, M. Kowalewski, E. D. Specht, T. Aytug, S. Sathyamurthy, R. K. Williams, et R. E. Ericson, « Strengthened, biaxially textured Ni substrate with small alloying additions for coated conductor applications », *Physica C: Superconductivity*, vol. 382, p. 251-262, 2002.

[52] M. Gao, H. Suo, Y. Zhao, J. C. Grivel, Y. Cheng, L. Ma, R. Wang, P. Gao, J. Wang, M. Liu, Y. Ji, et S. Kou, « Characterization and properties of an advanced composite substrate for YBCO-coated conductors », *Acta Materialia*, vol. 58, p. 1299-1308, 2010.

[53] Y. Zhao, H. Suo, M. Liu, D. He, Y. Zhang, L. Ma, et M. Zhou, « Highly reinforced and cube textured Ni alloy composite substrates by a hybrid route », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 2609-2614, 2007.

[54] B. K. Ji, D.-W. Lee, M.-W. Kim, B.-H. Jun, P. Y. Park, K.-D. Jung, et C.-J. Kim, « Processing condition for the development of cube texture in Ni and Ni alloy tapes fabricated by powder metallurgy process », *Physica C: Superconductivity*, vol. 412-414, Part 2, p. 853-858, 2004.

[55] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, V. Subramanya Sarma, B. Holzapfel, et L. Schultz, « Nickel DABiTS-tapes as a promising alternative to RABiTS-tapes », *Physica C: Superconductivity*, vol. 408-410, p. 906-907, 2004.

[56] H. Suo, Y. Zhao, M. Liu, Y. Zhang, D. He, L. Ma, Y. Ji, et M. Zhou, « Technique for developing highly strengthened and biaxially textured composite substrates for coated superconductor tapes », *Acta Materialia*, vol. 56, p. 23-30, 2008.

[57] K. H. Lee, J. Yoo, J. Ko, H. Kim, H. Chung, D. Chang, et J.-Y. Lee, « Fabrication of biaxially textured Ni tape for YBCO coated conductor by electrodeposition », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, Part 2, p. 866-868, 2002.

[58] J. Yoo, Y.-K. Kim, J. Ko, K.-H. Lee, H.-G. Lee, D. Youm, et H.-S. Chung, « Electrodeposition of biaxially textured nickel substrates for coated conductor by magnetic texturing », *Physica C: Superconductivity*, vol. 412-414, Part 2, p. 848-852, 2004.

[59] Z. Yu, « Thèse: Fabrication d'un nouveau substrat bi-métallique Cu-Ni et dépôt de films de La2Zr2O7 (LZO) sur substrat métallique par procédé chimique en solution », Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Northeastern University, Shenyang, China, 2008.

Chapitre II Texture et état de surface des substrats métalliques RABiTS

CHAPITRE II TEXTURE ET ETAT DE SURFACE DES SUBSTRATS METALLIQUES RABITS 40

II.1. HYPER TEXTURATION CUBIQUE 41

II.1.1. FORMATION DE LA TEXTURE CUBIQUE 41

II.1.1.1. Texture de déformation 41

II.1.1.2. Restauration 43

II.1.1.3. Recristallisation 43

II.1.1.3.1. Germination orientée 44

II.1.1.3.2. Croissance orientée 44

II.1.1.4. Croissance discontinue 45

II.1.2. FACTEURS CONTROLANT LA TEXTURE CUBIQUE 45

II.1.2.1. Choix du matériau 46

II.1.2.1.1. Substrat texturé à base d'argent 46

II.1.2.1.2. Substrat texturé à base de Nickel 47

II.1.2.1.3. Eléments d'addition et rôle des minoritaires 48

II.1.2.2. Ecrouissage 49

II.1.2.3. Sens de laminage 50

II.1.2.4. Température de laminage 51

II.2. RUGOSITE 51

II.2.1. REDUIRE LA RUGOSITE 53

II.2.1.1. Pendant le laminage à froid 53

II.2.1.1.1. Rôle de la lubrification 53

II.2.1.1.2. Laminage « skin pass » 54

II.2.1.2. Electropolissage 54

II.3. SURFACE FONCTIONNALISEE 60

II.3.1. ADSORPTION DU SOUFRE SUR LE NICKEL – VOIE 1 62

II.3.2. DIFFUSION – SEGREGATION – VOIE 2 64

II.4. PROPRETE DE SURFACE 67

II.4.1. OXYDATION 67

II.4.2 MOUILLABILITE 68

II.5. CONCLUSION 70

II.5. RÉFÉRENCES 71

Ce chapitre présente l'état de l'art des conditions d'épitaxie de la couche tampon sur substrat métallique RABiTS. Peu d'articles traitent des problèmes d'interface entre le métal et l'oxyde. Les mécanismes de développement de la texture cubique et les paramètres d'influence sur celle-ci sont détaillés. La nécessité d'une faible rugosité du substrat métallique est justifiée et les moyens pour la réduire sont décrits. Cette partie sera longuement développée car l'importance de la rugosité du substrat métallique sur la couche tampon n'a jamais été étudiée auparavant et est matière à de nombreuses questions. Puis l'utilité d'une sur-structure de soufre en surface du substrat métallique est démontrée et les deux mécanismes conduisant à l'établissement de la sur-structure de soufre sont détaillés. Enfin, l'importance de la propreté de surface est soulignée, après avoir défini deux des ingrédients principaux (oxydation et mouillabilité).

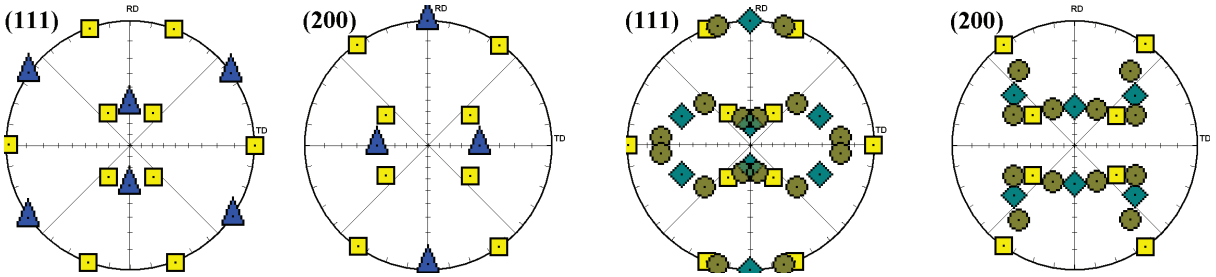
II.1. Hyper texturation cubique

II.1.1. Formation de la texture cubique

II.1.1.1. Texture de déformation

La nature de la texture de déformation stable est caractéristique du matériau et de la nature de l'écoulement qui a eu lieu au cours du processus de déformation. Après la mise en forme par laminage à froid, et pour des taux de laminage élevés, les métaux ou alliages cfc (Cubique Face Centré) développent une texture de laminage qui dépend de leur énergie de défaut d'empilement (notée EDE). L'EDE dépend elle-même de la composition chimique du métal et de la température. Les métaux à faible EDE présentent une texture de type laiton qui correspond sensiblement à l'orientation {110} <1-12> dite texture du laiton β (β pour Brass) avec éventuellement une faible proportion de l'orientation {110} <001> dite texture de Goss (G pour Goss). Les métaux à forte EDE, dont font partie les alliages à base de Nickel, présentent une texture de laminage de type cuivre (C). Cette texture ne correspond pas à une orientation idéale simple. Parmi la vingtaine d'orientations proposées, la somme des orientations C, S et B est la plus fréquemment retenue. L'orientation {112} <11-1> correspond à l'orientation Cuivre (C) et l'orientation {123} <63-4> correspond à

l'orientation S. Les figures de pôles théoriques des textures de déformation de type laiton et cuivre sont représentées figure II.1.



a b c d

= G{110}<001>, = B {110}<1-12>, = C{112}<11-1>, = S{123}<63-4>

a et b type laiton (B+G) c et d type cuivre (C+S+B)

Figure II.1: Localisation des zones de diffraction (χ, ϕ) théoriques pour les texture de type laiton (a et b) et de type cuivre (c et d) sur les figures de pôle (111) et (200)

Le traitement thermique a pour objectif de transformer la texture de laminage en texture « cubique » {100} <001>. La théorie distingue quatre étapes de transformations lors d'un recuit complet : restauration, recristallisation, croissance continue et éventuellement croissance discontinue. On parle également de recristallisation primaire (qui regroupe les trois premières étapes) et de recristallisation secondaire (pour la dernière). La croissance discontinue conduit à des orientations de grains très disparates lorsque les germes de la recristallisation secondaire ne sont pas sélectionnés en orientation cristallographique. En effet, dans le cas inverse d'une sélection de germes, par exemple lors d'une précipitation agissant pendant le recuit comme une inhibition sélective, une texture très marquée de recristallisation secondaire peut être obtenue. Ce qui est le cas de la texture {110} <001> dans le Fe3%Si. Dans ce cas de germes non sélectionnés, le recuit devra donc être arrêté avant la recristallisation secondaire.

Un substrat de NiW texturé comporte des grains « cubiques » et parfois des macles orientées <122> {2-21} ou {21-2}. Les macles sont des défauts dans l'ordre d'empilement des couches denses d'atomes. Le joint de macle sépare deux parties du grain d'orientations

symétriques [1]. Au cours de la solidification d'un métal liquide ou de la recristallisation d'un solide, l'ordre des plans peut s'inverser : par-dessus une couche A, par exemple, il y aura une couche C au lieu d'une couche B, ce qui produit une faute d'empilement. L'empilement global des couches devient alors CABCACBAC …Le plan A est le plan de maclage, et la partie maclée du cristal (CBAC …) est l'image miroir de la partie non maclée, le plan de maclage faisant office de plan miroir.

II.1.1.2. Restauration

La restauration change peu les orientations cristallographiques des grains du matériau: cette étape correspond à une réduction du nombre de défauts atomiques, interstitiels et lacunes, et à une diminution de la densité de dislocations introduites par l'écrouissage. Ceci est obtenu par un réarrangement des dislocations qui forment alors des parois de « cellules d'écrouissage » ou « sous-grains ». Dans certains métaux fortement laminés à froid, cette structure en cellules existe déjà partiellement et le traitement thermique n'apporte qu'une croissance du diamètre moyen des cellules, sans modification de l'orientation acquise lors de la déformation plastique. Dans la plupart des cas, la croissance des cellules est lente et limitée, et elle est généralement masquée par l'apparition de nouveaux grains (germination) et par leur croissance. [2] Dans le NiW la restauration a lieu entre 500 et 650°C environ.

II.1.1.3. Recristallisation

La recristallisation intervient à des températures de l'ordre de 50% de la température de fusion. Germination orientée ou croissance orientée sont les deux principaux mécanismes invoqués pour expliquer la texture unique finale. Lorsque l'écrouissage réalisé est suffisant, le recuit fait apparaître de nouveaux cristaux, généralement répartis d'une manière homogène et dont l'orientation cristalline est très différente de l'orientation des grains déformés dans lesquels ils se développent. Ils vont envahir le matériau par germination

orientée ou croissance orientée jusqu'à élimination complète de la matrice écrouie : la recristallisation primaire est alors achevée.

II.1.1.3.1. Germination orientée

Le mécanisme de germination orientée pour la formation de textures de recristallisation fut proposé par Burger et al [3]. Ces auteurs émirent l'hypothèse que les zones de matrice écrouies présentant déjà l'orientation cubique se restaurent et polygonisent plus vite que les zones de matrices d'orientations différentes. Ainsi les zones écrouies d'orientation cubique seraient, par polygonisation rapide, à l'origine des premiers germes de cette même orientation qui pourraient alors grossir par migration des joints à grand angle. [2]

II.1.1.3.2. Croissance orientée

Le concept de croissance orientée fut proposé en premier par Barett [4] puis réactualisé ensuite [5]. Ces auteurs expliquèrent la formation de la texture des métaux cfc par la croissance rapide de nouveaux grains se déduisant de la texture de déformation par une rotation de 40° autour de l'axe <111>. La formation d'une texturation accusée, c'est-à-dire d'une grande acuité, telle que la texture cubique peut alors s'interpréter comme une texture de compromis qui se développe dans l'ensemble des composantes de la texture de déformation. [2] Après recuit les composantes de la texture cuivre forment la texture cubique ou sa macle par rotation <111>. La base est le phénomène d'inhibition :

- Soit par une pré-agitation accompagnée d'un phénomène de levée sélective d'inhibition, c'est le cas de MnS et AlN dans Fe3%G.O
- Soit par une inhibition de la matrice primaire. C'est le cas de la texture « cubique », par exemple dans FeNi et NiW. Dans ces matériaux, la mobilité des joints est faible et décroît encore lorsque la désorientation diminue. La matrice primaire est donc à la

merci du moindre germe d'autres orientations qui aura lui une grande mobilité, en raison de sa grande désorientation par rapport à l'orientation « cubique ».

II.1.1.4. Croissance discontinue

Cette phase est marquée par l'apparition de grains se développant exagérément aux dépens d'autres grains cristallisés et dans des directions ne correspondant pas nécessairement à la texture.

Le cycle thermique résulte donc d'un compromis entre le besoin de pousser au maximum la croissance normale et obtenir une texture {100} <001>, et la nécessité d'éviter la croissance anormale, synonyme de perte de texture. La température de recuit va dépendre de l'alliage utilisé. En effet, plus la température de fusion est élevée, plus la température optimale de recuit le sera. Typiquement des températures de 550°C à 1100°C sont utilisées. La gamme haute convient au nickel et aux alliages riches en nickel [6], la gamme basse correspond au cuivre pur [7], [8].

II.1.2. Facteurs contrôlant la texture cubique

Quand un matériau polycristallin est soumis au laminage, l'écoulement plastique provoque une réorientation des grains de la matière polycristalline, et tend à développer une texture de déformation. Comme par exemple celles citées, en fonction de l'EDE, dans le cas des FeNiX et NiX cfc.

Les étapes de laminage sont des étapes critiques du procédé qui déterminent les deux principales caractéristiques attendues du ruban : la texture et l'état de surface. Le diamètre et l'état de surface des rouleaux, la puissance et la vitesse d'entraînement, gouvernent les forces de laminage et la longueur de contact ruban - rouleaux. Celles-ci déterminent la nature des déformations et des contraintes encaissées par le ruban [9], [10]. Une vitesse d'entraînement importante lors du laminage à chaud crée une recristallisation dynamique en sous surface. Au cœur du métal laminé à froid, les grains sont compressés et

allongés, la texture est de type {100} <011>. En sous-surface, il y a des phénomènes de cisaillement et la texture est de type Goss. Parmi les quelques détails d'expérimentation tirés des articles, le laminoir est souvent de type classique à 2 rouleaux [7], [8], [11–14], ceux-ci sont relativement petits (diamètre 50mm [15], 75mm [8]) et polis ([8], [15], Ra=20 nm [13], [14]). Seule une équipe précise l'utilisation d'un laminoir à 4 rouleaux (dit à tête de turc) [7]. Deuxièmement, la technique de mise en œuvre comme la déformation totale, la déformation par passe, le sens de laminage, la lubrification et la température sont d'autres paramètres ajustables.

II.1.2.1. Choix du matériau

II.1.2.1.1. Substrat texturé à base d'argent

Les premiers travaux ont porté sur des rubans en argent car ceux-ci sont inoxydables, inertes vis-à-vis de la couche supraconductrice en YBCO et ils ont l'avantage de laisser diffuser l'oxygène nécessaire au recuit d'YBCO. Il a été démontré que la croissance d'YBCO pouvait se faire sur des rubans non orientés d'argent [16], [17]. La densité de courant critique obtenue sur ce type de ruban était de 1.4×10^4 A/cm^2 (0 T, 77.3 K). Simultanément Budai [18] et Yamazaki [19] ont prouvé l'intérêt de texturer l'argent {110}<uvw>, pour améliorer les propriétés de transport du supraconducteur. Gladstone et al [20] montrent que l'argent peut être texturé {110}<110> et stable jusqu'à 900°C. Cependant la texturation de l'argent est très difficile car la texture est instable en raison d'une EDE faible. Après traitement thermomécanique, Wang [21] et Suo [22] observent une orientation {110}<1-12> alors que Wells [23] et Doi [24] stabilisent la texture {110}<1-10>. Ces orientations sont obtenues après recristallisation de ruban laminé à froid. La diversité du triplet <uvw> est principalement fonction de la température de recuit. D'autres considérations comme la teneur en oxygène lors du cycle thermique, le taux de déformation et l'état initial du barreau sont à prendre compte. En plus de ces inconvénients de reproductibilité des textures, l'argent recuit ne présente ni de bonnes qualités de surface, ni des propriétés mécaniques suffisantes. Quelques améliorations ont été apportées en ajoutant des éléments d'alliage, mais les propriétés intrinsèques de l'argent, et son coût trop onéreux, font qu'à ce jour il n'est plus le matériau de prédilection pour les substrats de conducteur déposé.

II.1.2.1.2. Substrat texturé à base de Nickel

La première étude du nickel comme substrat a été menée par l'équipe d'Oak Ridge National Laboratory [25]. Le but était de remplacer l'argent, aux propriétés de texture et mécaniques trop limitées. Les auteurs rapportent les avantages du nickel : très bonne texture cube (Désorientation dans le plan : 7°, hors du plan 6°), stable en température et avec un paramètre de maille assez proche de celui d'YBCO (Tableau I.3). Cependant, et à la différence de l'argent, la diffusion du nickel contamine YBCO et il est oxydable au dessus de 500°C. Des couches tampons sont donc nécessaires pour protéger le supraconducteur et adapter les paramètres de maille (Tableau I.3).

Le nickel a donc été le second métal à être développé [6], [7], [25–27]. Il a un bon potentiel de texturation biaxiale [28], [29] grâce notamment à sa forte énergie de fautes d'empilements (300 mJ/m^2[30]). Des désorientations de 5,5° et 6,2°, respectivement hors du plan et dans le plan [25] ont été obtenues [31]. Le nickel a en outre un coefficient de dilation thermique en accord avec celui d'YBCO ($7,9*10^{-6}$ $°C^{-1}$ pour l'YBCO et 13 à $17,4*10^{-6}$ $°C^{-1}$ pour le nickel) [32], [33] [34]. Très vite, des alliages de nickel ont été étudiés afin de pallier aux principaux défauts du matériau pur :

- l'apparition d'une recristallisation secondaire à l'origine de gros grains, nuisibles à la texture finale.
- des propriétés mécaniques trop faibles pour supporter sous déformation les efforts de bobinage.
- des propriétés magnétiques incompatibles avec des applications en courant alternatif au dessus de la température de Curie.

II.1.2.1.3. Eléments d'addition et rôle des minoritaires

A cause des propriétés ferromagnétiques du nickel pur (T_c=625K à 77K), les rubans supraconducteurs fabriqués à partir de ce composé montrent des pertes électromagnétiques en courant alternatif. Ce qui pose problème pour les câbles supraconducteurs fonctionnant en courant alternatif [35]. Comme le montre la figure II.2, des alliages comme le tungstène abaissent la température de Curie jusqu'à approcher une température d'utilisation à l'azote liquide (Ni-5%atW : Tc=325K à 77K et Ni-9%atW : Tc=100K à 77K) [36]. De plus le tungstène améliore la tenue mécanique du ruban, le rendant plus facile à manipuler, et élève la température de recristallisation secondaire. Le $Ni_{95}W_5$ présentent des pertes ferro-magnétiques deux fois plus faibles que celles du nickel pur [37], [38] (à 77K), et peut être utilisé dans les câbles supraconducteurs en courant alternatif [39], [40]. Pour faire chuter ces pertes magnétiques et réaliser un alliage paramagnétique à 77K, deux solutions ont été envisagées. La première vise à augmenter le taux de W [38] mais la texturation est alors perturbée, en augmentant la teneur en tungstène de 5% atomique à 7,5, le pourcentage de texture cubique obtenu par EBSD diminue de 100% à 75% [36], [41]. La seconde solution est de réaliser des alliages ternaires, par exemple avec le chrome [39], [42–45] mais l'interface substrat – couche tampon provoque alors l'apparition d'une couche d'oxyde de chrome. Le dépôt de Ni électrochimique provoque après recuit un alliage Ni-Cu texturé et non magnétique [46].

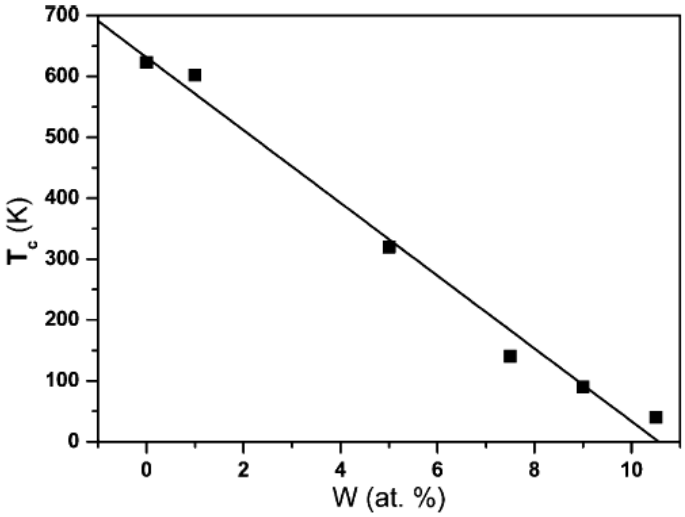


Figure II.2: Température de Curie T_c en fonction de la teneur en tungstène

Le nickel-tungstène ($Ni_{95}W_5$) est à l'heure actuelle l'alliage de référence. Il présente une bonne texture {100} <001> [11], [47] et une résistance mécanique 4 à 5 fois supérieure à celle du matériau pur [37], [48] ($R_{m\text{-}NiW}$ = 195MPa ; $R_{m\text{-}Ni\ pur}$ = 400MPa, $R_{m\text{-}NiW\ EVICO}$ = 170 MPa [49] pour un allongement de 0,2%). La stabilité de la texture {100} <001> du nickel avec la température de recuit est principalement due à sa teneur en impuretés [6], [47], [50] qui peuvent avoir un impact à partir d'une concentration de 100 ppm. Ainsi l'ajout d'un élément d'alliage tel que Mo [50], [51], W [50], [51], Mg [52] ou Mn [51] en très faible quantité (0.1% atomique) bloque la croissance anormale et permet des recuits à plus haute température améliorant la texture. Le manganèse est parfois ajouté à la coulée pour faciliter la découpe (via la fine précipitation de MnS) et la désoxydation. Le magnésium peut être employé en complément ou en substitution du manganèse pour précipiter des sulfures et éviter la fragilité aux températures élevées. En effet, le manganèse peut interagir avec le soufre de façon concurrente au magnésium. Notons que le manganèse diffuse moins vite que le magnésium. Bien que le soufre présent en surface du Ni soit indispensable à l'épitaxie de LZO (Cf. Partie II.3 de ce chapitre), lorsqu'il est contenu dans l'alliage de NiW il a une influence néfaste sur la formation de la texture cubique [53]. Des conditions de recuits particulaires peuvent cependant réduire cet effet.

II.1.2.2. Ecrouissage

La déformation, ou taux de réduction r, est définie par l'équation II.1, à ne pas confondre avec la déformation vraie ou généralisée ε, utilisée par les mécaniciens (équation II.2). h_1 est l'épaisseur initiale et h_2 l'épaisseur finale.

$$r = \frac{h_1 - h_2}{h_1} \qquad \text{[II.1]}$$

$$\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \ln \frac{h_1}{h_2} \qquad \text{[II.2]}$$

La déformation totale est toujours supérieure à 95% (ε=3.46) afin d'obtenir des textures fines, ce pourcentage n'est justifié que par Zhou et al. [54] et Liu et al. [55] pour le nickel et Yust et al. [8] pour le cuivre. La réduction par passe est généralement comprise entre 2% et 10%, et est limitée à 30% par les capacités du laminoir [56]. De faibles déformations par passe avantagent la formation de le texture de déformation en limitant

l'allongement latéral [54]. D'après Zhou et al [54], et Goyal et al [56] plus le taux de réduction par passe est faible, meilleure sera la texture cubique.

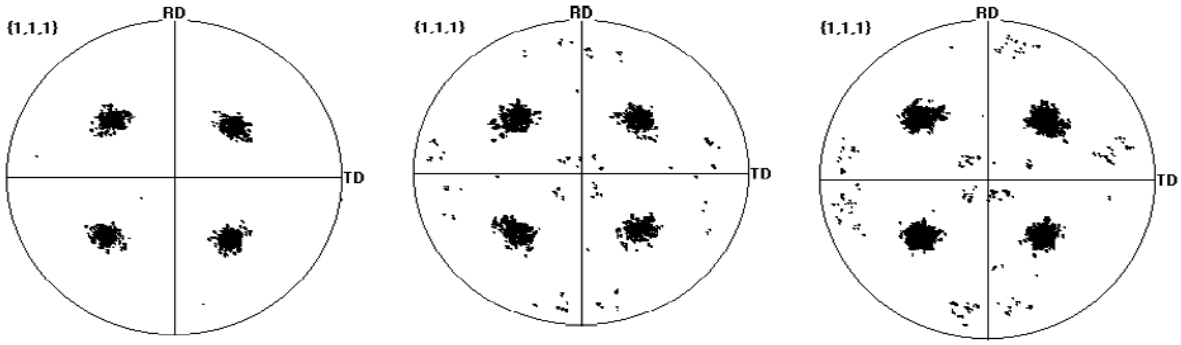


Figure II.3: Figure de pôles (111) du Ni obtenue après II.2.a) 2%, II.2.b) 5%, II.2.c) 10% de réduction par passe et après recuit de texturation du Ni

La figure II.3 montre que les composantes macles augmentent avec le taux de réduction par passe. D'autres comme Piñol et al. [57] ne remarquent pas cet effet notoire. A noter que plus le taux de réduction par passe est faible, plus le nombre de passes sera grand et ainsi rapidement dépasser la cinquantaine, jusqu'à plus de 200 pour une déformation par passe de 2% si la déformation totale doit atteindre 99%. La vitesse de laminage peut être importante dans le développement de la texture, mais son effet serait limité [56]. Pour des raisons économiques, des vitesses élevées de laminage sont appliquées.

II.1.2.3. Sens de laminage

Le sens de laminage est très peu évoqué [54]. Des essais sur des laminages avec renversement (la direction de laminage est inversée après chaque passe) et dans le même sens ont en effet montré, sur l'aluminium, quelques différences [58]. D'après Goyal et al. [56], le laminage unidirectionnel peut induire une texture homogène dans l'épaisseur du feuillard, mais le laminage avec renversement produit de meilleures textures.

II.1.2.4. Température de laminage

Le contrôle de la température s'avère être important car les propriétés du matériau telle l'énergie de faute d'empilement en dépendent directement [58–60]. Dans le $Cu_{70}Ni_{30}$ les textures de laminage peuvent basculer d'un type cuivre à un type laiton en diminuant les températures de 25°C à -200°C [61]. Sur différents alliages cfc lorsque la température de laminage à froid diminue, l'EDE croît et la texture se rapproche alors d'une texture de laminage de type cuivre. Dans la pratique, le laminage à température ambiante est le plus courant, même si peu de références le confirment [8], [57].

II.2. Rugosité

La structure fortement anisotrope de l'YBCO et le caractère d_{x2-y2} de la supraconductivité HTS [62] rendent les propriétés supraconductrices d'YBCO fortement dépendantes de la microstructure. Ainsi Dimos et al [63] montrent que la désorientation entre grains influence énormément le courant critique. La plupart des articles traitant du rôle de la rugosité (ou planéité) sur le courant critique considèrent que les défauts de planéité induisent des désorientations de la couche épitaxiée d'YBCO avec un effet négatif sur le transport de courant. Ainsi A. Hassini et al [64] montrent quantitativement le rôle de la planéité sur la densité de courant critique qui augmente d'un facteur 10 quand le pourcentage de planéité passe de 12 à 50 puis sature entre 50 et 100. Après avoir soustrait une image AFM à une valeur seuil de la rugosité, le pourcentage de planéité est défini comme le rapport des pixels se trouvant en-dessous du seuil sur les pixels se trouvant au-dessus du seuil. De cette façon, un filtre de planéité est construit. Ce filtre est appliqué à l'image originale AFM pour obtenir une image binaire et ainsi observer et quantifier les régions plates. La rugosité n'est pas le paramètre adéquat car elle n'indique pas l'extension des zones atomiquement plates (à 3 ou 4 unités de maille près) qui importent pour le transport du courant. Partant d'un seuil de 1.5 nm, la surface dont la rugosité était inférieure à ce seuil a été extraite par des mesures en AFM. L'expérience sur $YBCO_{MOD-TFA}$/$LSMO_{MOD}$/STO a montré qu'à partir de 25% de planéité, le courant critique était élevé et quasi indépendant de la planéité. Cet effet serait lié au type de croissance par ilots d'YBCO

(qui exacerberait les défauts de planéité au contraire d'un mécanisme où un liquide aplanirait la surface). Dans un article suivant en 2009 [65], le même groupe a repris cette étude sur CeO_2 (sous-couche terminale). Le courant critique augmente avec la planéité de CeO_2 (estimée de la même façon) jusqu'à des valeurs très élevées (3 MA/cm^2 à 77 K). Un effet du mode de dépôt a été mis en évidence : lorsque YBCO est déposé par TFA-MOD l'augmentation de Jc avec le pourcentage de planéité est régulière au delà de 30% alors qu'elle sature à 30% de planéité si YBCO est déposé par PLD. Les terrasses atomiquement plates pourraient être des centres de nucléation pour l'épitaxie d'YBCO. La raison pour laquelle le maximum de J_c est déjà atteint pour 30% dans le cas du dépôt PLD tiendrait à un mode de croissance différent en PLD. Ces auteurs avaient montré trois ans auparavant [66] que la qualité de la texture d'YBCO (quantifiée par la proportion d'axes c) diminuait avec la rugosité ou l'indice de planéité. En 2006, Develos-Bagarinao et al [67] montrent aussi l'importance de surfaces atomiquement plates pour la croissance d'YBCO à haut courant critique. Ils attribuent cet effet à un ancrage de vortex dans des nano-porosités observées à proximité des terrasses plates.

Plus récemment, ces idées ont été reprises sur des architectures sur RABITS, plus proche des applications « coated conductors ». En 2010, L. Liu et al [68] déposent de l'YBCO par PLD sur une sous couche de CeO_2 et constatent que seules les couches d'YBCO déposées sur CeO_2 très lisse donnent un courant critique important (3MA/cm^2). Ceci a été attribué à la qualité de la texture. La croissance d'axe a, très défavorable au passage du courant est évitée si la surface est suffisamment lisse. Ces auteurs [69] retrouvent ce phénomène et montrent le rôle de la microstructure du substrat. Ils suggèrent que les sillons des joints de grains du nickel jouent un rôle dans la croissance. La température de surface dépend de la rugosité (pour une même puissance fournie, plus le joint de grain est rugueux, plus il est proche du corps noir et donc plus la surface est chaude). Cette idée avait été proposée l'année précédente par le même groupe qui montre l'influence de la profondeur des sillons du substrat sur la rugosité de la couche tampon [70]. Le groupe de Xi'an observait en 2010 un lien direct entre la rugosité de la couche tampon, (LZO sur YSZ cristal) et le courant critique. Celui-ci décroît d'un facteur deux (à partir de 1MA/cm^2) quand la rugosité passe de 13 à 36 nm [71]. Les substrats IBAD sont remarquablement lisses (1 à 3 nm) grâce au dépôt MOD de « planérisation » de couches de Y_2O_3 (rugosité divisée par 10 au bout de 12 dépôts successifs). L'auteur [72] a réalisé un multicouche métal/couche de lissage/$YBCO_{PLD}$/

métal/couche de lissage/$YBCO_{PLD}$ qui lui a permis d'augmenter l'épaisseur totale d'YBCO sans perte de propriétés, grâce à la couche de lissage obtenue par « planerization » et décrite initialement par C. Sheean et al [73].

La couche tampon déposée par MOD (phase liquide) serait en mesure de boucher partiellement les sillons des joints de grains en raison de la planéité de la surface imposée par la tension de surface du liquide. Très peu d'études existent sur cet aspect. Seul l'article de K. Knoth et al 2008 [74] a montré l'effacement progressif d'un joint de grain par des épaisseurs croissantes de couche tampon : deux couches d'environ 100 nm diminuent l'épaisseur d'un sillon (large) d'un facteur 2.

II.2.1. Réduire la rugosité

Second impératif après obtention de la texture, la surface doit avoir une rugosité inférieure à la dizaine de nanomètres. Cette spécification a été donnée par un des concurrents d'APERAM (EVICO – IFW Dresden) de façon informelle. C'est en effet au niveau local que l'interface doit être la plus lisse possible pour permettre une bonne épitaxie des couches supérieures. Les mesures de rugosité ont été effectuées grâce à plusieurs outils de caractérisation décrits dans le chapitre III partie 3.3.

II.2.1.1. Pendant le laminage à froid

II.2.1.1.1. Rôle de la lubrification

La lubrification, omniprésente dans le laminage industriel [9], [10], [75], [76], notamment pour les laminages à froid [77], influe sur les forces de frottement, les contraintes de cisaillement [78] et sur l'homogénéité des déformations dans l'épaisseur. Les forces de frottement étant néanmoins indispensables au laminage, la lubrification permet de répartir les contraintes de laminage sur tout le volume du matériau, ainsi elle atténue et uniformise le cisaillement en sous surface du métal laminé. En l'absence de lubrification des bandes de cisaillement apparaissent, et ont un effet négatif sur l'établissement de la texture.

La présence de bandes de cisaillement dans la microstructure après laminage diminue l'intensité de la texture cubique. En effet, les bandes de cisaillement font un angle de 35° avec le plan de laminage, ce qui casse les cellules de dislocation. Ainsi, la taille des grains décroît et devient inférieure au rayon critique de grain nécessaire pour que la nucléation ait lieu. En outre, les grains d'orientation non cubique se forment rapidement le long des bandes de cisaillement. C'est pourquoi la lubrification lors du laminage à froid est essentielle. Là encore très peu d'articles y sont consacrés pour l'application substrats, seuls Tuissi et al. [14] précisent qu'ils laminent à sec. Selon la texture désirée, pas ou peu de lubrifiant (huile minérale légère, huile minérale lourde, le kérosène, etc) est utilisé pour assurer une texture homogène [56]. Dans le cas des bandes laminées par APERAM, la formulation exacte de l'huile de laminage est gardée secrète par le fournisseur.

II.2.1.1.2. Laminage « skin pass »

Le skin-pass est la dernière étape possible de laminage à froid des bandes métalliques pour substrat RABiTS. Actuellement, nous ne savons pas si cette étape est nécessaire, et si l'électropolissage permettrait de s'en affranchir. L'objectif du skin-pass est de donner à la tôle un état de surface précis par transfert de la rugosité du cylindre sur la tôle. Les rouleaux de laminage sont donc rectifiés afin d'obtenir une très faible rugosité (R_a = 10 à 20 nm). Le laminage skin-pass est réalisé à sec. A ce niveau de rugosité, la qualité de l'atmosphère (poussières) doit être maîtrisée.

II.2.1.2. Electropolissage

Afin de réduire la rugosité du substrat métallique, des polissages peuvent être envisagés. Cependant toute opération mécanique, après le recuit, est à éviter car elle risque d'induire de nouvelles contraintes, d'amorphiser la surface et de modifier la texture [79–81]. Yu [46] observe sur le cuivre laminé une absence de texture après polissage mécanique alors que le polissage électrochimique donne de bons résultats. L'électropolissage est donc préféré au polissage mécanique.

L'électropolissage (dit aussi polissage électrochimique ou polissage électrolytique) est utilisé pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène. C'est un processus de dissolution anodique normalement utilisé pour enlever une fine couche en surface d'un matériau métallique, grâce à un ensemble de réactions électrochimiques dans un milieu concentré en acide. Les ions se déposent à la cathode, il y a donc transport de matière de l'anode vers la cathode. La technique consiste à immerger dans une solution (l'électrolyte) deux électrodes métalliques entre lesquelles un courant électrique est appliqué (Figure II.4). L'échantillon dont la surface est à électropolir est placé comme anode (électrode positive). Une électrode de référence peut être ajoutée aux deux autres afin de fixer le potentiel électrochimique et de mesurer les tensions à leurs bornes.

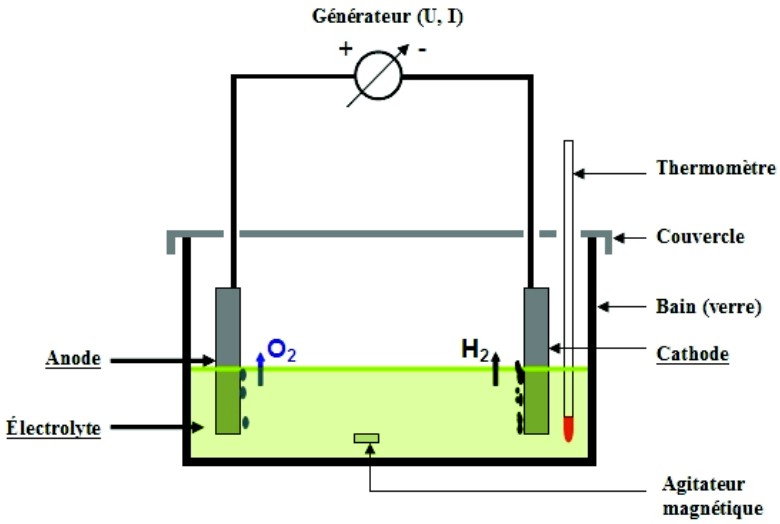


Figure II.4: *Schéma d'une cellule d'électropolissage*

Deux effets majeurs sont observés sur une surface électro-polie efficacement : la brillance et l'aplanissement.

Le phénomène de brillance apparaît lorsque l'électropolissage produit une surface dont la rugosité est inférieure à la longueur d'onde de la lumière. Le "micro-smoothing" permet la dissolution d'aspérités en surface de moins de 10 nm de hauteur. Il s'explique par la présence d'un film mince solide qui se forme à l'anode, dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques couches atomiques et dont les caractéristiques sont encore peu connues. Le phénomène d'aplanissement peut s'expliquer par la présence d'une couche épaisse, dite

couche visqueuse anodique, présente à l'interface entre l'électrolyte et la surface. Elle est formée des produits de corrosion responsables du "macro-smoothing". Son épaisseur est indépendante de la microstructure de la surface du métal et est maintenue constante au cours du procédé de polissage.

La figure II.5 représente une surface métallique placée comme anode dans une solution d'électropolissage. Le film mince solide, la couche visqueuse et l'électrolyte y sont représentés, avec les vitesses de dissolution V_1 et V_2 d'une aspérité et d'un creux de surface, respectivement. La résistance créée par la couche visqueuse face aux attaques acides de l'électrolyte est plus ou moins grande, selon la distance à la surface métallique par rapport à l'électrolyte. Sur les aspérités (de plus de 1 µm de hauteur), l'épaisseur de la couche visqueuse est petite, donc la vitesse d'électropolissage est plus grande qu'au niveau des creux de surface. Il y a donc un phénomène de dissolution préférentielle, entraînant une diminution de la rugosité de la surface.

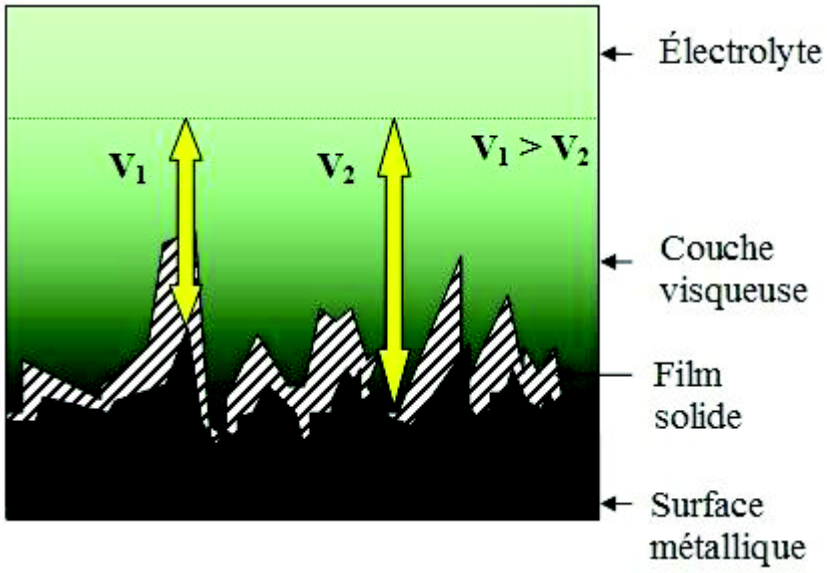


Figure II.5: Représentation schématique de l'interface entre une surface métallique et une solution d'électrolyte (V1 et V2 : vitesses de dissolution)

Cependant, la vision schématique du processus d'électropolissage qu'offrent les phénomènes de "micro- et macro-smoothing" n'est qu'un premier pas vers sa compréhension. Il est alors nécessaire de définir avec plus de précision les réactions

chimiques mises en jeu globalement dans la cellule d'électropolissage, ou celles plus locales aux électrodes. Initialement, lorsqu'aucun courant électrique n'est appliqué entre les électrodes, la solution d'électrolyte acide est en équilibre avec les sels métalliques. Lorsqu'un courant est appliqué, le film de solution en contact avec la surface de l'échantillon à polir (anode) change ses caractéristiques, changements représentés par le diagramme potentiel anodique-densité de courant donné figure II.6.

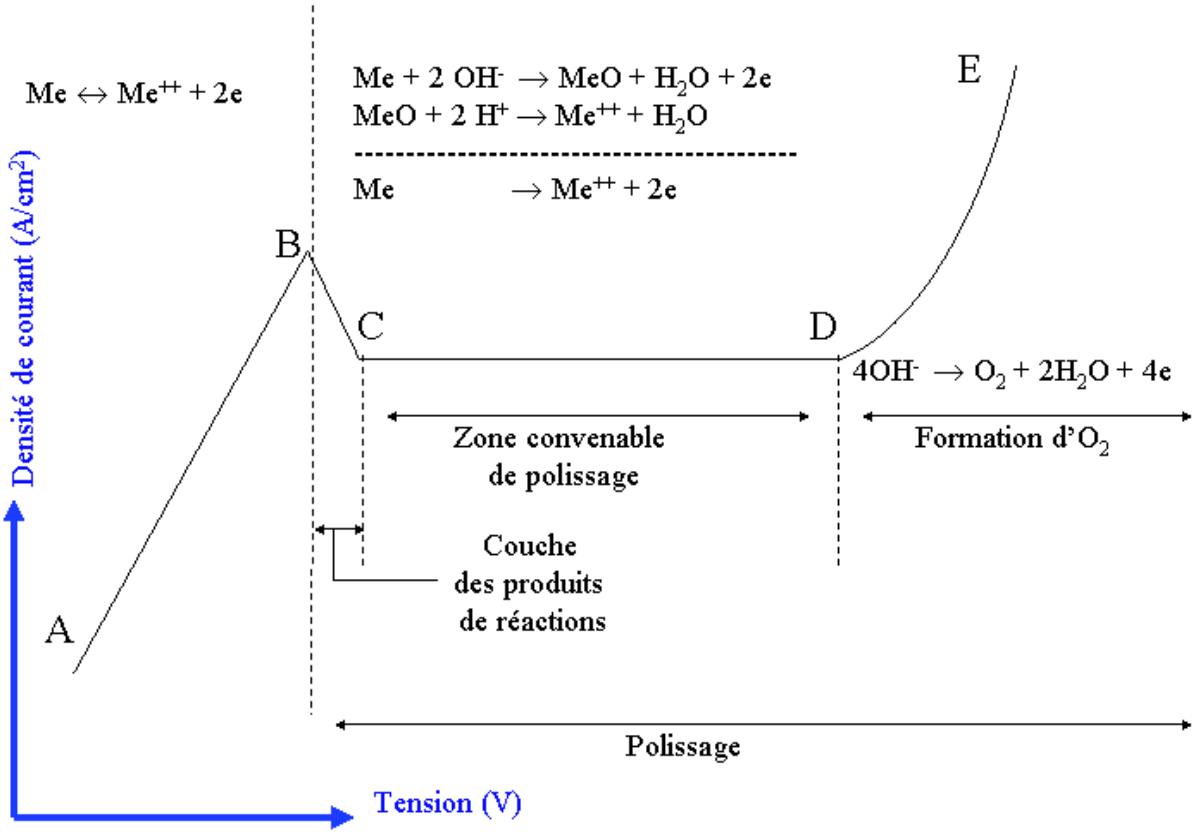


Figure II.6: Densité de courant en fonction du potentiel anodique et réactions anodiques

Plusieurs zones peuvent être distinguées : de A à B, l'anode est attaquée par l'acide car directement en contact avec l'électrolyte. Une couche liquide se forme en surface de l'anode avec une plus grande concentration d'ions métalliques que dans le reste de la solution. Ce sont des conditions (Tension, Courant) favorables à l'attaque de l'anode par piqûres. De B à C, la couche visqueuse des produits de réaction se forme à la surface de l'anode. Le potentiel correspondant au point C est appelé potentiel de Flade. De C à D, un plateau définit le courant limite d'électropolissage (I_l). C'est dans cette gamme (V-I_l) que le

processus d'électropolissage est optimal. De D à E, il y a production d'oxygène sous forme de bulles gazeuses, qui restent un certain temps à la surface de l'anode, pouvant occasionner de la corrosion par piqûres. Lorsque les conditions optimales (V-I_l) d'électropolissage sont atteintes, les réactions qui se produisent aux électrodes sont multiples, mais peuvent s'expliquer dans un premier temps par un mécanisme global d'oxydo-réduction. Une réduction des ions métalliques est observée à la cathode, tandis que le métal à l'anode est oxydé.

En ne considérant plus les réactions globales qui se produisent dans l'ensemble du bain d'électropolissage, mais plutôt celles mises en jeu à la surface de l'anode, il est généralement admis que deux processus sont en compétition : la dissolution et la reformation du film mince solide, qui se produisent simultanément ou en alternance. Les mécanismes de formation, la nature, la conductivité, les propriétés chimiques et électriques de ce film solide ne sont pas encore totalement élucidés à ce jour. Cependant, il est reconnu que sa dissolution est contrôlée par des phénomènes de transport de masse [82].

Deux théories peuvent expliquer le mécanisme d'électropolissage, la théorie de viscosité et la théorie de passivation. Wang et al.[83] discutent ces deux théories au regard de l'électropolissage du NiW et prouvent qu'ils peuvent écarter la théorie de la passivation dans le cas de l'électropolissage du NiW. Des analyses XPS après un nettoyage par un faisceau d'argon (0.2nm.min-1, pendant 10 min) ont montré que la couche passivée aurait une épaisseur de moins de 2 nm. La rugosité de leur substrat est de 25nm (mesurée par AFM sur une zone de 20x20 nm^2), il est impossible qu'une couche passivée de NiW, d'une épaisseur de moins de 2 nm, ait pu recouvrir les rugosités dans une solution d'acide sulfurique. Par contre, l'influence de la couche visqueuse doit être considérée car elle permet la formation de Ni^{2+} en solution (Equation. (1)):

$$Ni \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2e^{-} \quad (1)$$

Le tungstène présent dans l'alliage du substrat, généralement à hauteur de 5% at, est également un élément chimique jouant un rôle important pendant les réactions contrôlant l'électropolissage (2–5):

$$W + 2H_2O \Leftrightarrow WO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (2)$$

$$W + 3H_2O \Leftrightarrow WO_3 + 6H^+ + 6e^- \quad (3)$$

$$W + 4H_2O = WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \quad (4)$$

$$WO_4^{2-} + 2H^+ = H_2WO_4 \quad (5)$$

Le nickel se dissout dans la solution sous forme d'ions Ni^{2+}, et le tungstène se dissout essentiellement en WO_4^{2-}. En solution acide, H_2WO_4 forme une couche épaisse et compacte, assimilée aux films visqueux évoqués plus haut. Les différentes épaisseurs de ce film H_2WO_4 conduiraient à des taux de dissolution différents (V1 et V2, Figure II.5) entre les parties concaves et convexes des substrats. En même temps, H_2WO_4 permettrait aussi d'empêcher l'absorption de H_2O sur la surface de nickel et la formation d'une couche épaisse de NiO.

Les conditions optimale d'électropolissage [83] sont pour le NiW: température de l'électrolyte 30 ◦ C, densité de courant de 1,3 A/cm^2 et temps d'électrolyse de 60 s. Avec ces paramètres, la rugosité R_a peut être réduite d'un facteur 100 pour atteindre 0,4 nm (Caractérisation par AFM d'une zone de 20 × 20 µm^2 ; Ra initiale 25,5nm)[83].

Un des inconvénients de l'électropolissage est la nécessité de sur-dimensionner les échantillons à polir, car la quantité de matière enlevée pendant le processus peut être importante. De nombreux paramètres peuvent influencer la qualité de l'électropolissage, comme la densité de courant, la température de l'électrolyte, la durée du traitement, etc. ... Étant donné que les mécanismes de l'électropolissage ne sont pas encore totalement élucidés à l'heure actuelle, l'optimisation du procédé nécessite de nombreux essais. Il n'existe donc pas à proprement parler de théorie sur l'électropolissage, mais plutôt un ensemble de principes établis empiriquement. Cependant, l'électropolissage permet un travail en continu et une industrialisation à faible coût. La mise au point du procédé est délicate et doit être adaptée pour chaque type d'alliage. Certains groupes de recherche mentionnent le recourt à l'électropolissage pour réduire la rugosité des substrats, il s'agit

principalement d'équipes travaillant sur des substrats IBAD [81], [84], et plus récemment des groupes travaillant sur les substrats RABiTS [83], [84] .

II.3. Surface fonctionnalisée

L'adsorption chimique du soufre sur le nickel a fait l'objet de nombreux travaux. Cet intérêt est justifié par le fait que l'empoisonnement par le soufre des catalyseurs à base de nickel a des implications industrielles importantes [85]. Cependant, en ce qui concerne les applications de type Coated Conductors, il existe très peu de publications détaillant l'état de surface du nickel approprié pour l'épitaxie de couche tampon. Seuls quelques articles discutent du rôle du soufre en surface du nickel pour l'épitaxie de couches tampons alors que les propriétés de surface du Ni sont connues depuis longtemps [86], [87]. En 2001, Cantoni et al [88] sont les premiers à s'y être intéressé et à insister sur l'importance de la structure et de la chimie de surface du Nickel texturé sur la croissance hétéroépitaxiale de la couche tampon. Ainsi la présence de soufre est mise en évidence par Auger, alors qu'une structure du soufre en surface *C(2x2)* (Figure II.7) est obtenue par RHEED. Cette couche ne peut être enlevée, ni par recuit sous vide ni par recuit jusqu'à 800°C sous Ar-4%H_2. Le soufre est présent sous forme d'une monocouche atomique en extrême surface du Nickel texturé. Les atomes d'oxygène contenus dans les plans atomiques externes de YSZ viendraient se lier aux atomes de soufre [3,4]. Les atomes de soufre et d'oxygène appartiennent au groupe VI et sont chimiquement très proches. Cantoni et al proposent que ce schéma s'applique à beaucoup d'oxydes cubiques (fluorite, perovskite, RE_2O_3) mais pas nécessairement à tous selon la configuration atomique de la couche externe de l'oxyde. Une extrapolation de ces résultats appliquée à une couche tampon de LZO a été faite par Girard [46], [90], [91]. Les résultats obtenus montrent que la sur-structure C(2x2) de soufre en surface du substrat métallique est indispensable à l'épitaxie de LZO.

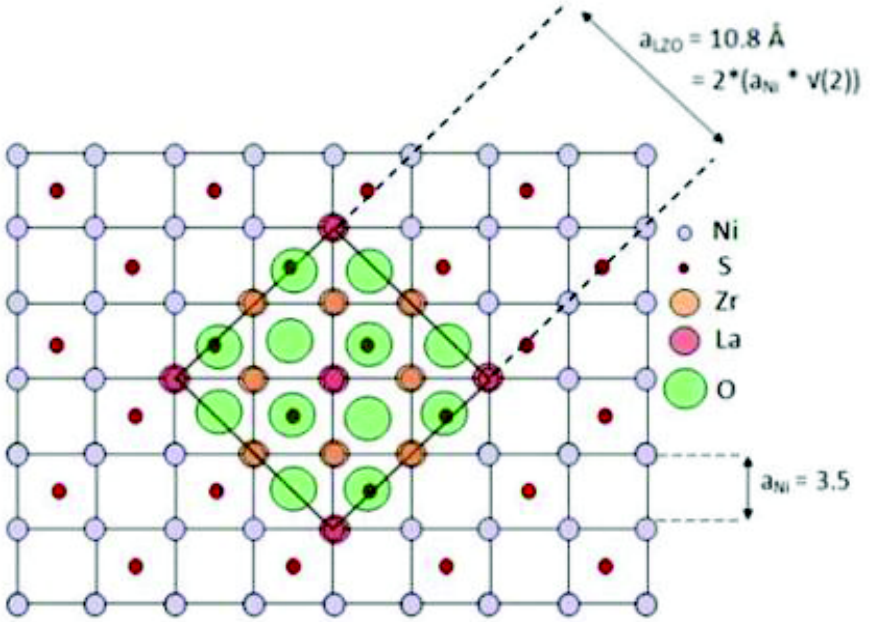


Figure II.7: Schéma de la sur-structure de soufre en surface du Nickel et de la couche de LZO [90]

L'expérience [89] montre que le carbone et l'oxygène interfèrent avec l'établissement d'une couche de soufre. Les signaux Auger de l'oxygène et du carbone diminuent après recuit à au moins 600°C sous vide poussé, en même temps que s'installe la couche de soufre (Figure II.8).

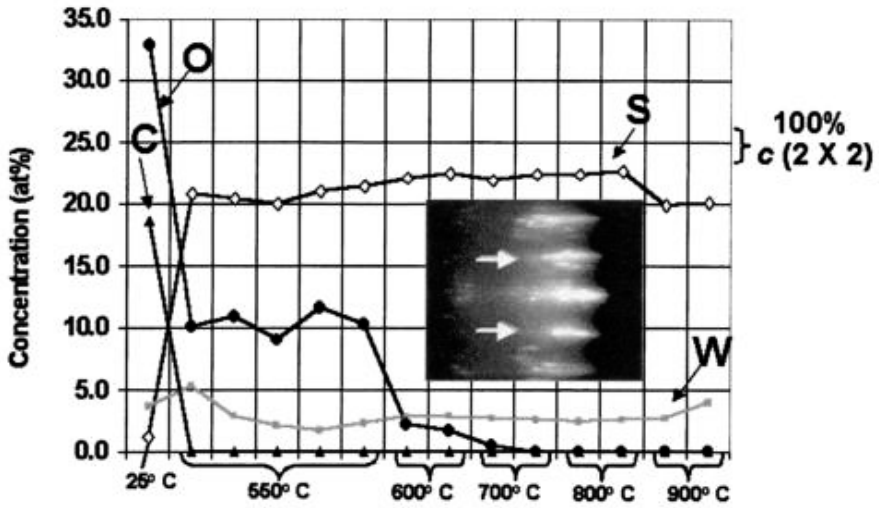


Figure II.8: Données Auger obtenues à partir d'un substrat texturé de Ni-3%W après différentes températures de recuit pendant 10 à 60min sous vide poussé. L'image illustre le résultat RHEED obtenu après un recuit à 550°C. [89]

Selon [89], afin d'obtenir une couche *C(2x2)* de Soufre sur le Ni, il faut nettoyer au préalable le substrat de Nickel, en appliquant un recuit de 1h sous vide (P=1x10^{-8} Torr) à au moins 600°C pour ôter les espèces faiblement liées au nickel ainsi que le carbone et l'oxygène qui se sont adsorbés pendant l'exposition à l'air du substrat métallique. Le soufre ségrége à la surface et forme une sur-structure *C(2x2)* après que les atomes de soufre aient diffusés à travers le nickel, ce qui a lieu pendant un recuit à 750°C ou plus, d'une heure ou plus. C'est un processus lent. Si le substrat métallique contient moins de 30 ppm en poids, l'ensemble du soufre ségrége en surface et s'évapore à 1100°C. L'épuisement en soufre entrave la formation d'une couche continue de *C(2x2)*. Les paragraphes ci-dessous décriront les deux voies qui permettront d'amener la quantité nécessaire de soufre en surface du substrat métallique.

II.3.1. Adsorption du soufre sur le nickel – Voie 1

L'exposition d'une face (100) de nickel au sulfure d'hydrogène entraîne l'adsorption de soufre par dissociation de H_2S à température ambiante. Le soufre prend alors les structures d'adsorption primitive *P(2x2)* ou Centrée *(2x2)* (Figure II.9). Leurs taux de recouvrement sont 0,25 pour la structure *P(2x2)* et 0,5 pour la structure *C(2x2)* (Taux de recouvrement = atomes de soufre en surface / atome de nickel en surface).

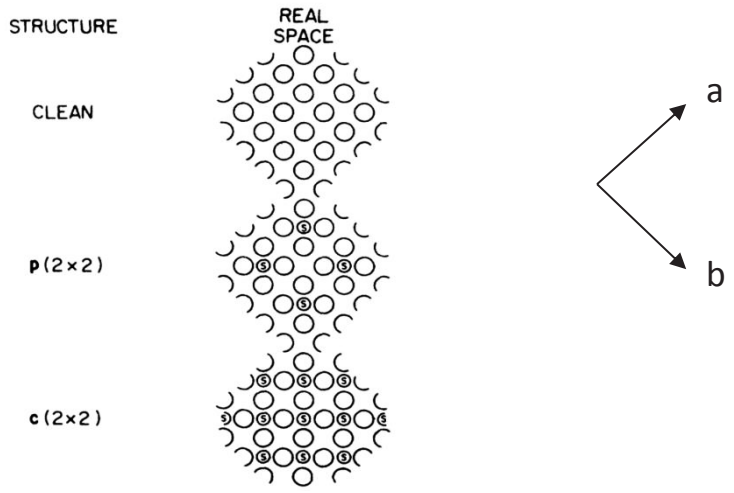


Figure II.9: Illustration des structures P(2x2) et *C(2x2)* [92]

Le mécanisme d'adsorption du soufre sur les faces (100) du cristal cfc de nickel peut être décrit de la façon suivante. Après dissociation du H_2S, les atomes de soufre se fixent sous forme ionique S^{2-} à la surface du métal. Ces ions forment des arrangements dont la symétrie est en relation directe avec celle du substrat métallique. Les ions se placent sur les sites de coordinence maximale de la surface lorsque le taux de recouvrement est faible ($\theta<0.5$). Lorsque ce recouvrement augmente, les ions peuvent se placer en dehors des sites de coordinence maximale, mais l'influence de la structure cristalline de surface du substrat métallique est toujours prépondérante sur leur position. Les forces répulsives entre ions absorbés stabilisent les structures ainsi formées. Dans une seconde étape, la surface se reconstruit, nécessitant un réarrangement des atomes les plus superficiels du métal. Cela donne lieu à la formation en surface d'une couche mixte soufre-nickel qui peut être considérée comme un véritable sulfure bidimensionnel absorbé. La reconstruction entraîne la formation d'îlots de sulfure bidimensionnel dispersés à la surface du métal. La formation de ces îlots se fait par un mécanisme de nucléation. A partir de ce stade l'adsorption se poursuit grâce à la croissance latérale de germes de sulfures bidimensionnels. Elle s'arrête lorsque le composé recouvre la surface. Cette étape nécessite une activation thermique qui est d'autant plus faible que le recouvrement moyen en soufre avant transformation est grand [87] (Figure II.10).

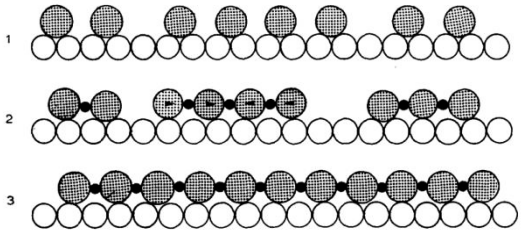


Figure II.10: Les 3 étapes du mécanisme d'adsorption : 1) Etape initiale ; 2) Etape de reconstruction, nucléation d'un composé bidimensionnel ; 3) Croissance latérale du composé bidimensionnel. [87]

L'oxygène peut également se chimisorber à la surface du nickel pour former les mêmes types de structures, *P(2x2)* et *C(2x2)* qui interfèrent avec les ilots de soufre [93]. L'oxygène forme des oxydes qui se développent dans le volume en ilots tridimensionnels.

Il existe une relation entre la qualité de la texture du substrat métallique et le degré de recouvrement de soufre sur le nickel [89]. En 2011, Li et al [69] définissent un nouveau procédé de sulfuration afin de créer une sur-structure *C(2x2)* en surface du NiW texturé. Les procédés de sulfuration proposés par [88], [89] nécessitent un vide poussé et un contrôle de la concentration de H_2S gazeux. Ce procédé comprend une étape de nettoyage du substrat sous vide primaire à 650°C, une trempe à température ambiante sous vide primaire puis les substrats sont exposés 10 minutes à une atmosphère d'Ar-0.1%H_2S à température ambiante, puis après un nouveau vide les substrats sont recuits à 850°C sous Ar-5%H_2. Cette procédure de sulfuration est comparable à celle utilisée depuis 2006 au CRETA pour adsorber du soufre en surface, mais n'avait pas fait l'objet de publication.

II.3.2. Diffusion – Ségrégation – Voie 2

La valeur élevée de l'enthalpie de ségrégation du soufre indique une forte tendance à la ségrégation du soufre dans le fer, le nickel et d'autres métaux. Ainsi les métaux ne contenant que quelques microgrammes de soufre par gramme de cristal, recuits à des températures où le soufre peut diffuser à la surface, seront recouverts par une sur-structure *C(2x2)* de soufre. Miyahara et al [96] ont étudié la quantité de soufre ségrégée dans un Ni-200 ppm S atomique polycristallin en fonction de la température de recuit. Lors de la montée en

température très lente (1K/h) ils ont établi qu'à partir de 402°C la ségrégation du soufre commence. Le taux de recouvrement de soufre en surface augmente jusqu'à atteindre un palier vers 727°C. Jusqu'à 977°C le recouvrement en soufre est à saturation. A partir de 977°C, le taux de recouvrement diminue de façon réversible suggérant une désorption de soufre. Cette désorption a également été observée après recuit sous vide à des températures supérieures à 1227°C par Blaszczyszyn[97]. Lors de la descente en température le taux de recouvrement reste maximal aux températures inférieures à 977°C et constant jusqu'à 402°C (Figure II.11), car la surface avec la couche de soufre ségrégée est plus stable (énergie libre inférieure) que la surface nue.

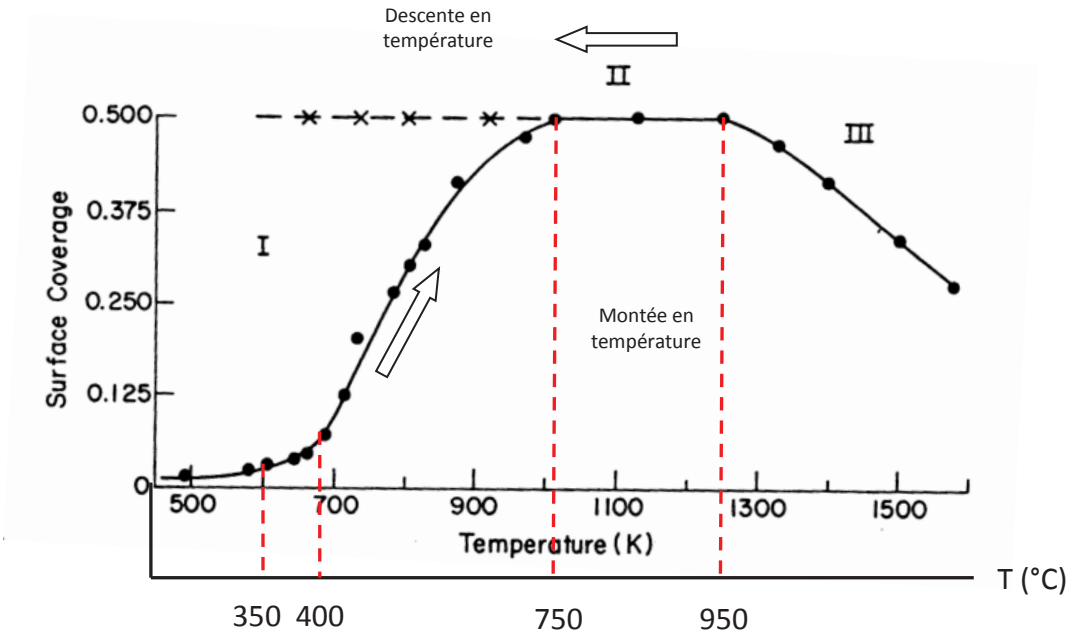


Figure II.11: Quantité de soufre ségrégé à la surface du Ni en fonction de la température. La ligne pleine indique les données acquises pendant la phase de chauffage tandis que la ligne pointillée indique les données acquises pendant la descente en température [96].

Pop et al [98] ont étudié la ségrégation en surface d'un alliage base $NiCr_{22}W_{14}$. Ils observent que la ségrégation du soufre a lieu à partir de 700°C. La ségrégation du soufre en surface s'accompagne de la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage. La présence de soufre a un impact sur la ségrégation d'autres éléments ségrégés comme le carbone, le silicium ou le phosphore. [94], [95]. A partir de 700°C, la ségrégation du soufre implique également une compétition entre sites des éléments contenus dans l'alliage (W, Mo, N, Si et

P). Au-delà de 875°C, seuls le soufre, le phosphore et le silicium ségrégent encore en surface, avec une quantité de P et de Si augmentant avec la température. La ségrégation implique une diffusion en volume qui est le facteur limitant de la cinétique. Ben Mostefa et al [99] définissent les aspects cinétiques de la diffusion du soufre en surface dans l'Invar, $Fe_{74}Ni_{36}$ qui a lieu entre 600°C et 1000°C.

Le coefficient de diffusion du soufre dans les alliages à base de nickel est le suivant [100] :

$$D_V(cm^2 . s^{-1}) = 2 * 10^6 exp[-376\,812(J.mol^{-1})/RT] \qquad \text{[II.3]}$$

La distance caractéristique de propagation d'une impulsion de température ou de compostion est donnée grossièrement par [II.4] avec le temps de recuit.

$$d_c = \pi\sqrt{Dt} \qquad \text{[II.4]}$$

d_c est à comparer à la moitié de l'épaisseur pour évaluer si le temps est suffisant pour que le soufre arrive massivement en surface. Il faut 10 à 20 min à 100°C et 1 à 3h à 900°C. A 800°C, le soufre se déplace de 2µm après une heure de recuit, de 6µm après 10h.

En théorie, la quantité volumique nécessaire de soufre pour avoir un taux de recouvrement surfacique de la surface du NiW de 50% par une sur-structure *C(2x2)* est au minimum de 2ppm. Les alliages que fournissent APERAM contiennent au moins cette quantité. Dans les alliages avec lesquels ces travaux ont été réalisés, les teneurs en soufre sont environ de 5ppm.

II.4. Propreté de surface

Quatrième impératif après la texture, la rugosité et la sur-structure *C(2x2)* de soufre, la surface du substrat métallique ne doit pas être polluée par des oxydes et doit avoir une mouillabilité permettant le dépôt de la solution de précurseurs de LZO (Cf chapitre III partie 3.1. Solution de LZO et dépôt de la couche tampon par MOD). L'oxydation du NiW peut empêcher l'épitaxie de la couche tampon.

II.4.1. Oxydation

Lorsqu'un métal est au contact d'oxygène, une fraction de ce gaz se fixe à la surface du métal soit par absorption physique (ex : Force de Van de Waals, à basse température) ou par adsorption chimique. Lors de l'adsorption chimique, il y a mise en commun d'électrons entre le gaz et le métal. L'énergie de cette liaison chimique est grande et au-delà de ce stade d'adsorption, l'oxydation exige une certaine énergie d'activation (Ea) pour qu'il puisse y avoir une diffusion des réactants. Ensuite, le passage de l'état chimisorbé à l'état oxydé se fait par un processus de germination croissance (Figure II.12). Généralement, les germes apparaissent sur les défauts structuraux ou les impuretés du métal. Le film d'oxyde alors généré constitue une barrière entre le métal et l'atmosphère gazeuse. La cinétique de la corrosion est alors liée à la diffusion des réactants dans cette couche. La vitesse de la réaction diminue lorsque le film d'oxyde est plus épais. L'oxydation des alliages NiW a été étudiée par quelques groupes [101–105] et récemment, l'oxydation des substrats RABiTS $Ni_{95}W_5$ a été étudiée par Blednov et al. [106].

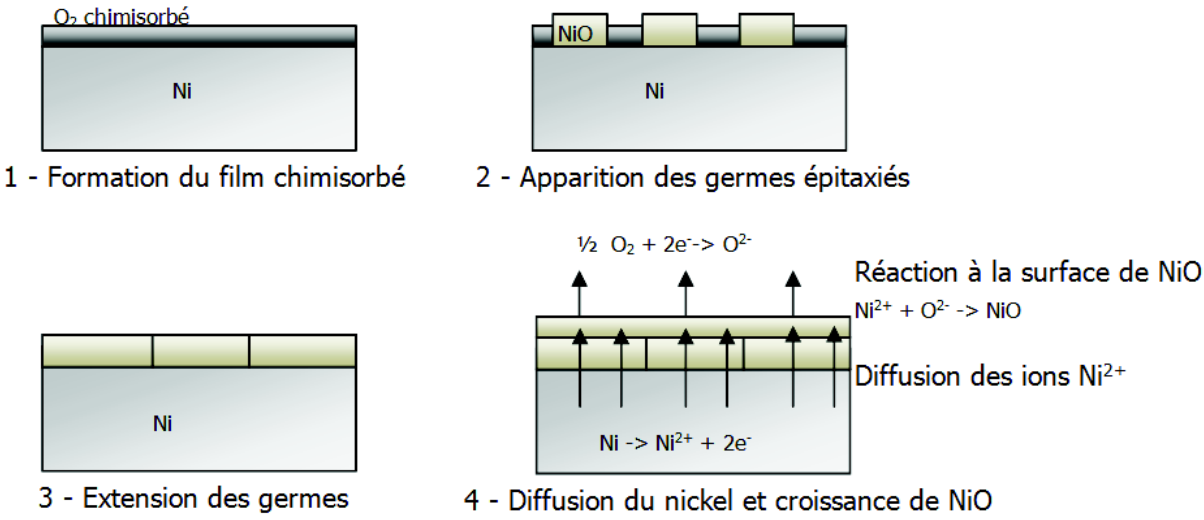


Figure II.12: Mécanisme de croissance d'un film d'oxyde sur Ni

Des vides poussés (10^{-7} torr) ou des atmosphères réductrices (Ar+5%H_2 par exemple) conviennent [27] pour assurer la bonne texturation de substrats de NiW tout en évitant l'oxydation. Afin d'éviter l'oxydation des substrats de NiW, les différents traitements de recuit réalisés pendant ces travaux de thèse ont eu lieu sous un balayage d'Ar+5%H_2.

II.4.2 Mouillabilité

Lors du dépôt de la solution de LZO sur le substrat métallique texturé, la solution mouille plus au moins le substrat. Plusieurs paramètres influent sur le mouillage comme par exemple, la rugosité du substrat, la méthode de nettoyage du substrat préalable au dépôt ou encore la présence d'oxyde ou de couche chimisorbée en surface. C'est pourquoi nous rappelons ici ce qu'est une tension superficielle et le mouillage.

Une molécule dans le volume du liquide est en interaction avec toutes les voisines présentes dans son environnement immédiat, ainsi leurs interactions se compensent. Au contraire, une molécule localisée près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines. Cette organisation n'étant pas aussi favorable du point de vue énergétique, les molécules vont avoir tendance à s'entourer d'autant de molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz, d'où l'existence de la tension superficielle γ. Celle-ci

peut être définie comme l'énergie libre E à fournir pour augmenter la surface S d'une unité d'aire :

$$\gamma = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{T,n_i} \qquad [II.5]$$

La tension superficielle peut également s'exprimer en tant que force par unité de longueur. L'exemple représenté sur la figure II.13 permet traditionnellement d'illustrer ce phénomène : un film de liquide est maintenu dans un cadre dont l'un des côtés peut se déplacer librement.

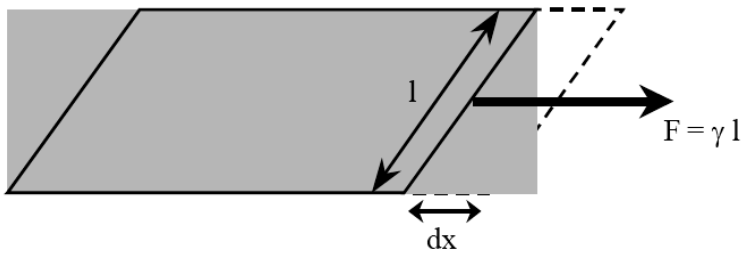


Figure II.13: Schéma illustrant la tension de surface

Pour déplacer la limite entre les surfaces des deux milieux d'une quantité dx, il faut appliquer une force F proportionnelle à la longueur l de la tige déplacée ; le coefficient de proportionnalité est la tension superficielle γ. L'unité employée pour la tension superficielle γ est le milliNewton par mètre ($mN.m^{-1}$) [S.I].

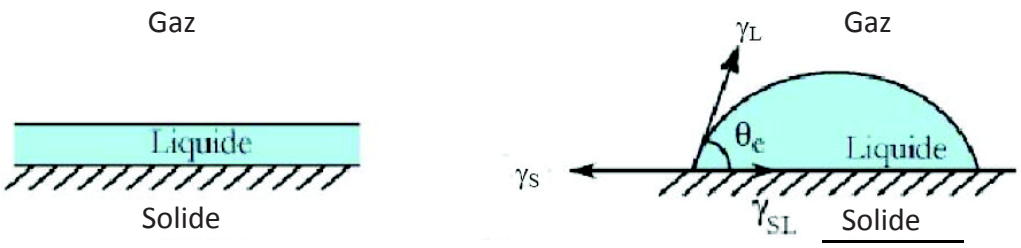


Figure II.14: a) Mouillage total: le liquide s'étale complètement sur le substrat sous la forme d'un film. b) Mouillage partiel: le liquide forme une goutte d'angle de contact θ_e avec le substrat

Le mouillage décrit les phénomènes physiques de mise à l'équilibre d'une goutte liquide sur une surface en présence d'une atmosphère, lorsque trois phases, dont au moins une est un liquide, sont mises en contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, deux comportements peuvent apparaître. Soit il existe une ligne de contact qui est la ligne à l'interface des trois phases (aussi appelée ligne triple, figure II.14.b), le mouillage est dit partiel. Soit la goutte s'étale complètement sur le solide : on dit alors qu'il y a mouillage total (Figure II.14.a). [107] [108]

II.5. Conclusion

Ce chapitre présentait les quatre conditions que doit remplir le substrat métallique afin que la couche tampon puisse s'épitaxier :

- La texture « cubique » (les mécanismes de développement de la texture « cubique » et les paramètres l'influençant ont été développés grâce à une métallurgie dédiée).
- Une faible rugosité au sens large, tant sur le plan macroscopique et statistique (R_a) que sur le plan local. Des hétérogénéités importantes, non visibles statistiquement, peuvent avoir des conséquences graves par l'ampleur de la non épitaxie de la couche tampon et sur le comportement du supraconducteur (présence de défauts microscopiques 3D). Cet aspect est très peu étudié et sera largement développé dans cette thèse.
- Une quantité minimale de soufre, homogène et répartie selon une sur-structure *C(2x2)* d'extrême surface. (Cette sur-structure peut être créée par adsorption chimique ou par diffusion et ségrégation).
- Et enfin l'importance de la propreté de surface, en considérant l'oxydation et la mouillabilité.

Le chapitre suivant développe la méthode de dépôt de la couche tampon de LZO ainsi que les techniques expérimentales utilisées pendant mes travaux de thèse.

II.5. Références

[1] S. Mahajan, C. S. Pande, M. A. Imam, et B. B. Rath, « Formation of annealing twins in f.c.c. crystals », *Acta Materialia*, vol. 45, n°. 6, p. 2633-2638, juin 1997.

[2] B. T. Penelle R, *Les alliages de fer et de Nickel*, vol. Chapitre 8: Recristallisation et textures de recristallisation. Lavoisier TEC & DOC, 1996.

[3] W. Burger et T. Tiedema, « The influence of crystal orientation on polygonisation of aluminium single crystals », *Nederlanse Akademie van wetenschappen*, vol. 54, p. 459-463, 1951.

[4] C. Barrett, « Recrystallization Texture of Aluminum after Compression », *Trans. AIME*, vol. 137, p. 128-145, 1940.

[5] P. A. Beck et H. Hu, *The origin of recrystallization textures,. In: Recrystallization, grain growth and textures*, The American Society for Metals. Metals Park, Ohio: , 1966.

[6] A. Goyal, F. A. List, J. Mathis, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. P. Norton, C. Park, D. F. Lee, D. M. Kroeger, D. K. Christen, J. D. Budai, et P. M. Martin, « High Critical Current Density YBa2Cu3Ox Tapes Using the RABiTs Approach », *Journal of Superconductivity*, vol. 11, n°. 5, p. 481-487, 1998.

[7] W. Goldacker et B. Ullmann, « Biaxially texured substrate tapes of Cu, Ni, alloyed Ni, (Ag) for YBCO films », in *EUCAS97*, Veldhoven - Netherlands, 1997, vol. 158, p. 1279-1282.

[8] N. A. Yust, R. Nekkanti, L. B. Brunke, R. Srinivasan, et P. N. Barnes, « Copper metallic substrates for high temperature superconducting coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 18, n°. 1, p. 9-13, janv. 2005.

[9] P. Montmitonnet, « Laminage: Objectifs et modélisation », *Techniques de l'ingénieur*, vol. M3065, p. 1-12, 2002.

[10] P. Montmitonnet, « Laminage: Analyse thermomécanique et applications », *Techniques de l'ingénieur*, vol. M3066, p. 1-28, 2003.

[11] E. Varesi, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, V. Galluzzi, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrisor, A. Rufoloni, et A. Vannozzi, « Biaxial texturing of Ni alloy substrates for YBCO coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, p. 763-766, 2002.

[12] T. Petrisor, V. Boffa, G. Celentano, L. Ciontea, F. Fabbri, U. Gambardella, S. Ceresara, et P. Scardi, « Development of biaxially aligned buffer layers on Ni and Ni-based alloy substrates for YBCO tapes fabrication », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 9, p. 2256-2259, 1999.

[13] E. Villa, A. Tuissi, R. Tomov, et J. E. Evetts, « Microstructural characterisation of non-magnetic Ni-Based biaxially textured substrates for HTS coated conductor applications », *International Journal of Modern Physics B (IJMPB)*, vol. 14, p. 3145-3152, 2000.

[14] A. Tuissi et R. Corti, « Biaxially textured Ni and CuNi alloy substrate tapes for HTS coated conductor applications », in *EUCAS 1999*, Sitges, Spain, 2000, vol. 167, p. 399-402.

[15] D.-W. Lee, B. Ki Ji, J. Hyung Lim, C.-H. Jung, J. Joo, S.-D. Park, B.-H. Jun, G.-W. Hong, et C.-J. Kim, « Powder metallurgy for the fabrication of bi-axially textured Ni tapes for YBCO coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 386, p. 304-308, 2003.

[16] W. Tao, M. P. Yuan, H. T. Huang, X. Z. Liao, X. M. Xie, H. L. Zhou, et Z. L. Wu, « Rapid deposition of high temperature YBa[sub 2]Cu[sub 3]O [sub 7 - x] superconducting thin films directly on silver substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 62, p. 894-895, 1993.

[17] J. Zhao, Y. Q. Li, C. S. Chern, P. Norris, B. Gallois, B. Kear, et B. W. Wessels, « Superconducting YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub 7 - x] thin films on silver substrates by in situ plasma-enhanced metalorganic chemical vapor deposition », *Applied Physics Letters*, vol. 58, p. 89-91, 1991.

[18] J. D. Budai, R. T. Young, et B. S. Chao, « In-plane epitaxial alignment of YBa2Cu3O7 - x films grown on silver crystals and buffer layers », *Applied Physics Letters*, vol. 62, p. 1836-1838, 1993.

[19] M. Yamazaki et T. Thanh, *Preparation of in-plane aligned YBCO film on textured Ag tape*. Tokyo: Springer-Verlag, 1998.

[20] T. A. Gladstone, J. C. Moore, B. M. Henry, S. Speller, C. J. Salter, A. J. Wilkinson, et C. R. M. Grovenor, « Control of texture in Ag and Ag-alloy substrates for superconducting tapes », *Superconductor Science and Technology*, vol. 13, n°. 9, p. 1399-1407, sept. 2000.

[21] R. Wang, Y. Zhou, S. Pan, M. He, Z. Chen, et G. Yang, « A new direct process to prepare YBa2Cu3O7-d films on biaxially textured Ag{110}<211> », *Physica C: Superconductivity*, vol. 328, p. 37-43, 1999.

[22] H. Suo, Y. Zhao, M. Liu, Y. Zhang, D. He, L. Ma, Y. Ji, et M. Zhou, « Technique for developing highly strengthened and biaxially textured composite substrates for coated superconductor tapes », *Acta Materialia*, vol. 56, p. 23-30, 2008.

[23] J. J. Wells, J. L. MacManus-Driscoll, J. Y. Genoud, H. L. Suo, E. Walker, et R. Flukiger, « {110}<110> textured Ag ribbons for biaxially alignedYBa2Cu3O7-x coated conductor tapes », *Superconductor Science and Technology*, vol. 13, p. 1390-1398, 2000.

[24] T. Doi, M. Mori, H. Shimohigashi, Y. Hakuraku, K. Onabe, M. Okada, N. Kashima, et S. Nagaya, « {110} <112> and {110} <110> textured Ag tapes for biaxially oriented YBa2Cu3O7 coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 378â€“381, Part 2, p. 927-931, 2002.

[25] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield, et V. K. Sikka, « High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa2Cu3Ox thick films on biaxially textured metals », *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 1795-1797, 1996.

[26] D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E. D. Specht, Q. He, B. Saffian, M. Paranthaman, C. E. Klabunde, D. F. Lee, B. C. Sales, et F. A. List, « Epitaxial YBa2Cu3O7 on Biaxially Textured Nickel (001): An Approach to Superconducting Tapes with High Critical Current Density », *Science*, vol. 274, p. 755-757, 1996.

[27] E. D. Specht, A. Goyal, D. F. Lee, F. A. List, D. M. Kroeger, M. Paranthaman, R. K. Williams, et D. K. Christen, « Cube-textured nickel substrates for high-temperature superconductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 11, p. 945, 1998.

[28] H. G. Müller, « Über die Erholung und Rekristallisation von kaltbearbeitetem Nickel », *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 31, p. 161, 1939.

[29] H. Makita et S. Hanada, « Recrystallization in cold-rolled pure nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 36, p. 403-412, 1988.

[30] L. E. Murr, « Stacking-fault anomalies and the measurement of stacking-fault free energy in f.c.c. thin films », *Thin Solid Films*, vol. 4, p. 389-412, 1969.

[31] « Textured Substrates - EVICO ». [Online]. Available: http://www.evico.de/en/superconductor-material/textured-substrates/. [Accessed: 09-sept-2012].

[32] C. Cantoni, D. K. Christen, E. D. Specht, M. Varela, J. R. Thompson, A. Goyal, C. Thieme, Y. Xu, et S. J. Pennycook, « Characterization of suitable buffer layers on Cu and Cu–alloy metal substrates for the development of coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, p. S341, 2004.

[33] J. L. MacManus-Driscoll, « RECENT DEVELOPMENTS IN CONDUCTOR PROCESSING OF HIGH IRREVERSIBILITY FIELD SUPERCONDUCTORS », *Annual Review of Materials Science*, vol. 28, p. 421-462, 1998.

[34] S. Beauquis, C. Jimenez, et F. Weiss, *"Coated Conductors and HTS Materials by chemical deposition processes" in « High temperature superconductivity I: Materials »*, A.V Narkilar, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2004.

[35] J. R. Thompson, A. Goyal, D. K. Christen, et D. M. Kroeger, « Ni-Cr textured substrates with reduced ferromagnetism for coated conductor applications », *Physica C: Superconductivity*, vol. 370, p. 169-176, 2002.

[36] V. Subramanya Sarma, J. Eickemeyer, L. Schultz, et B. Holzapfel, « Recrystallisation texture and magnetisation behaviour of some FCC Ni–W alloys », *Scripta Materialia*, vol. 50, n°. 7, p. 953-957, avr. 2004.

[37] M. W. Rupich, U. Schoop, D. T. Verebelyi, C. Thieme, W. Zhang, X. Li, T. Kodenkandath, N. Nguyen, E. Siegal, D. Buczek, J. Lynch, M. Jowett, E. Thompson, J. S. Wang, J. Scudiere, A. P. Malozemoff, Q. Li, S. Annavarapu, S. Cui, L. Fritzemeier, B. Aldrich, C. Craven, F. Niu, R. Schwall, A. Goyal, et M. Paranthaman, « YBCO coated conductors by an MOD/RABiTS™ process », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 13, p. 2458-2461, 2003.

[38] A. O. Ijaduola, J. R. Thompson, A. Goyal, C. L. H. Thieme, et K. Marken, « Magnetism and ferromagnetic loss in Ni–W textured substrates for coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 403, p. 163-171, 2004.

[39] R. C. Duckworth, M. J. Gouge, J. W. Lue, C. L. H. Thieme, et D. T. Verebelyi, « Substrate and stabilization effects on the transport AC losses in YBCO coated conductors », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 15, p. 1583-1586, 2005.

[40] R. C. Duckworth, J. R. Thompson, M. J. Gouge, J. W. Lue, A. O. Ijaduola, D. Yu, et D. T. Verebelyi, « Transport ac loss studies of YBCO coated conductors with nickel alloy substrates », *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, p. 1294, 2003.

[41] V. S. Sarma, J. Eickemeyer, C. Mickel, L. Schultz, et B. Holzapfel, « On the cold rolling textures in some fcc Ni-W alloys », *Materials Science and Engineering A*, vol. 380, p. 30-33, 2004.

[42] R. Nast, B. Obst, et W. Goldacker, « Cube-textured nickel and Ni alloy substrates for YBCO coated conductors », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, p. 733-737, 2002.

[43] A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, J. E. Evetts, et R. I. Tomov, « Biaxially textured NiCrX (X=W and V) tapes as substrates for HTS coated conductor applications », *Physica C: Superconductivity*, vol. 372-376, Part 2, p. 759-762, 2002.

[44] R. I. Tomov, A. Kursumovic, M. Majoros, B. A. Glowacki, J. E. Evetts, A. Tuissi, E. Villa, M. Zamboni, Y. Sun, S. Tönies, et H. W. Weber, « YBa2Cu3O7−δ coated conductor deposited onto non-magnetic ternary alloy NiCrW RABiTS tape by in situ pulsed laser deposition », *Physica C: Superconductivity*, vol. 383, n°. 4, p. 323-336, janv. 2003.

[45] R. Nast, B. Obst, A. Nyilas, et W. Goldacker, « BiTEP (biaxially textured electroplating): A novel route for making improved coated conductors, based on a well established technique », *Superconductor Science and Technology*, vol. 17, p. 710, 2004.

[46] Z. Yu, « Thèse: Fabrication d'un nouveau substrat bi-métallique Cu-Ni et dépôt de films de La2Zr2O7 (LZO) sur substrat métallique par procédé chimique en solution », Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Northeastern University, Shenyang, China, 2008.

[47] Y. Zhou, A. Godfrey, W. Liu, Z. Han, et Q. Liu, « Development and stability during high temperature annealing of the cube texture in rolled Ni substrate materials », *Physica C: Superconductivity*, vol. 386, p. 358-362, 2003.

[48] N. Cheggour, J. W. Ekin, C. C. Clickner, D. T. Verebelyi, C. L. H. Thieme, R. Feenstra, A. Goyal, et M. Paranthaman, « Transverse compressive stress effect in Y-Ba-Cu-O coatings on biaxially textured Ni and Ni-W substrates », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 13, p. 3530-3533, 2003.

[49] « Evico ». [Online]. Available: http://www.evico.de/en/home/. [Accessed: 24-oct-2012].

[50] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Optiz, E. Maher, et W. Prusseit, « Effect of nickel purity on cube texture formation in RABiT-tapes », *Physica C: Superconductivity*, vol. 341-348, p. 2425-2426, 2000.

[51] B. de Boer, N. Reger, L. Fernandez G.-R, J. Eickemeyer, B. Holzapfel, L. Schultz, W. Prusseit, et P. Berberich, « Biaxially textured Ni-alloy tapes as substrates for buffer and YBCO film growth », *Physica C: Superconductivity*, vol. 351, p. 38-41, 2001.

[52] K. Detert et G. Dressler, « Rekristallisationsverhalten von zonengeschmolzenem nickel », *Acta Metallurgica*, vol. 13, n°. 7, p. 845-853, juill. 1965.

[53] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, H. Wendrock, S. Baunack, V. S. Sarma, B. Holzapfel, L. Schultz, et E. Maher, « Effect of sulphur on cube texture formation in microalloyed nickel substrate tapes », *Physica C: Superconductivity*, vol. 418, p. 9-15, 2005.

[54] Y. X. Zhou, S. Bhuiyan, S. Scruggs, H. Fang, et K. Salama, « Role of mechanical deformation in the texturing of coated conductor composites », *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, p. 1077, 2003.

[55] L. Danmin, Z. Meiling, W. Xue, S. Hongli, Z. Tieyong, S. Michael, et F. René, « Epitaxial growth of biaxially oriented YBCO films on silver », *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, p. 806, 2001.

[56] A. Goyal et J. D. Budai, « Structures having enhanced biaxial texture and method of fabricating same », 1996.

[57] S. Piñol, J. Díaz, M. Segarra, et F. Espiell, « Preparation of biaxially cube textured Cu substrate tapes for HTS coated conductor applications », *Superconductor Science and Technology*, vol. 14, p. 11, 2001.

[58] P. Coulomb, *Applications industrielles des textures chap.9, Les textures dans les métaux de réseau cubique*. Paris: , 1972.

[59] H. Chang et I. Baker, « Effects of Degree of Deformation and Deformation Temperature on Primary Recrystallization Textures in Polycrystalline Nickel », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 38, n°. 11, p. 2815-2824, 2007.

[60] B. . Sokolov, « Influence of rolling temperature on the perfection degree of recrystallization cube texture in nickel », *Textures and microstructures*, vol. 35, p. 1-22, 2001.

[61] A. Badoux et P. Blanchard, « Anisotropie de déformation de solutions solides à base de cuivre », *Comte Rendu de l'Académie des Sciences*, vol. 259, p. 803-806, 1964.

[62] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, C. C. Chi, L. S. Yu-Jahnes, A. Gupta, T. Shaw, J. Z. Sun, et M. B. Ketchen, « Pairing Symmetry and Flux Quantization in a Tricrystal Superconducting Ring of YBa2Cu3O7-δ », *Physical Review Letters*, vol. 73, p. 593-596, 1994.

[63] D. Dimos, P. Chaudhari, et J. Mannhart, « Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa2Cu3O7 bicrystals », *Physical Review B*, vol. 41, p. 4038, 1990.

[64] A. Hassini, A. Pomar, J. Gutiérrez, M. Coll, N. Romà, C. Moreno, A. Ruyter, T. Puig, et X. Obradors, « Atomically flat MOD La 0.7 Sr 0.3 MnO 3 buffer layers for high critical current YBa 2 Cu 3 O 7 TFA films », *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, p. S230, 2007.

[65] M. Coll, J. Gàzquez, R. Huhne, B. Holzapfel, Y. Morilla, J. García-López, A. Pomar, F. Sandiumenge, T. Puig, et X. Obradors, « All chemical YBa2Cu3O7 superconducting multilayers: Critical role of CeO2 cap layer flatness », *Journal of Materials Research*, vol. 24, p. 1446-1455, 2009.

[66] A. Pomar, M. Coll, A. Cavallaro, J. Gàzquez, N. Mestres, F. Sandiumenge, T. Puig, et X. Obradors, « Interface Control in All MOD Coated Conductors: Influence on Critical Currents », *MRS Online Proceedings Library*, vol. 868, p. null-null, 2005.

[67] K. Develos-Bagarinao, H. Yamasaki, et Y. Nakagawa, « Effect of surface modification of CeO 2 buffer layers on J c and defect microstructures of large-area YBCO thin films », *Superconductor Science and Technology*, vol. 19, p. 873, 2006.

[68] L. Linfei, Z. Zuncheng, L. Huaran, et L. Yijie, « Microstructure Analysis of High-Quality Buffer Layers on Textured NiW Tapes for YBCO Coated Conductors », *Applied Superconductivity, IEEE Transactions on*, vol. 20, p. 1561-1564.

[69] C. S. Li, Z. M. Yu, P. Odier, Y. Wang, L. H. Jin, et Y. F. Lu, « Deposition of La2Zr2O7 (LZO) films on NiW substrates by chemical solution deposition process », *Physica C: Superconductivity*, vol. 471, n°. 21-22, p. 974-977, nov. 2011.

[70] S. Zhu, L. Liu, D. Xu, H. Liu, X. Song, D. Hong, W. Ying, et Y. Li, « Influences of Ni–5 at.%W Alloy Substrates on the Epitaxial Growth and Surface Morphologies of CeO2 Films Deposited by PLD », *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 24, p. 1869-1875.

[71] L. Jin, Z. Yu, Y. Zhang, Y. Wang, G. Yan, C. Li, et Y. Lu, « Effect of La2Zr2O7-buffered YSZ substrate on YBa2Cu3Oy thin films by chemical solution deposition », *Physica C: Superconductivity*, vol. 470, p. 602-605.

[72] Y. Jung, C. J. Sheehan, J. Y. Coulter, V. Matias, et D. Youm, « Pushing Coated Conductor Critical Currents Beyond 1 kA per cm Width: Stacks of YBCO Layers », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 21, n°. 3, p. 2953 -2956, juin 2011.

[73] C. Sheehan, Y. Jung, T. Holesinger, D. M. Feldmann, C. Edney, J. F. Ihlefeld, P. G. Clem, et V. Matias, « Solution deposition planarization of long-length flexible substrates », *Applied Physics Letters*, vol. 98, p. 071907-3.

[74] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Molina, O. Eibl, L. Schultz, et B. Holzapfel, « Growth of thick chemical solution derived pyrochlore La2Zr2O7 buffer layers for YBa2Cu3O7-x coated conductors », *Thin Solid Films*, vol. 516, p. 2099-2108, 2008.

[75] P. Montmitonnet, « Laminage à chaud: Théorie du laminage », *Techniques de l'ingénieur*, vol. M7840, p. 1-24, 1991.

[76] J. Escoffet et P. Guyon, « Laminage à chaud des produits plats sur train à bandes », *Techniques de l'ingénieur*, vol. M7940, p. 1-15, 1993.

[77] J. Calmon et J. Cenac, « Laminage à froid des produits plats », *Techniques de l'ingénieur*, vol. M7950, 1994.

[78] M. Y. Huh, Y. S. Cho, et O. Engler, « Effect of lubrication on the evolution of microstructure and texture during rolling and recrystallization of copper », *Materials Science and Engineering A*, vol. 247, p. 152-164, 1998.
[79] B. A. Glowacki, M. E. Vickers, N. A. Rutter, E. Maher, F. Pasotti, A. Baldini, et R. Major, « Texture development in long lengths of NiFe tapes for superconducting coated conductor », *Journal of Materials Science*, vol. 37, p. 157-168, 2002.
[80] L. S. Andrade, S. C. Xavier, R. C. Rocha-Filho, N. Bocchi, et S. R. Biaggio, « Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration », *Electrochimica Acta*, vol. 50, p. 2623-2627, 2005.
[81] K. Sascha, N. A. Paul, E. B. Lawrence, R. F. Steve, et M. Vladimir, « Continuous electropolishing of Hastelloy substrates for ion-beam assisted deposition of MgO », *Superconductor Science and Technology*, vol. 16, p. 613, 2003.
[82] M. Haïdopoulos, « Thèse: Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires », Faculté des études supérieures de l'Université Laval, 2005.
[83] X. Wang, C. Li, Z. Yu, H. Zheng, Y. Ji, P. Ji, Z. Chen, et Z. Fan, « Electropolishing of Ni–5at.%W substrates for YBCO coated conductors », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 133, p. 212-217, 2012.
[84] S. (Los A. Kreiskott, « High current density electropolishing in the preparation of highly smooth substrate tapes for coated conductors », 2009.
[85] C. L. Fu et A. J. Freeman, « Covalent bonding of sulfur on Ni(001): S as a prototypical adsorbate catalytic poisoner », *Phys. Rev. B*, vol. 40, n°. 8, p. 5359-5362, sept. 1989.
[86] J. Oudar, *Physics and chemistry of surfaces*. Blackie, 1975.
[87] M. Perdereau et J. Oudar, « Structure, mécanisme de formation et stabilité de la couche d'adsorption du soufre sur le nickel », *Surface Science*, vol. 20, p. 80-98, 1970.
[88] C. Cantoni, D. K. Christen, R. Feenstra, A. Goyal, G. W. Ownby, D. M. Zehner, et D. P. Norton, « Reflection high-energy electron diffraction studies of epitaxial oxide seed-layer growth on rolling-assisted biaxially textured substrate Ni(001): The role of surface structure and chemistry », *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 3077-3079, 2001.
[89] C. Cantoni, « Growth of oxide seed layers on Ni and other technologically interesting metal substrates: issues related to formation and control of sulfur superstructures for texture optimization », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 13, p. 2646 - 2650, 2003.
[90] T. Caroff, « Thèse: Développement de conducteurs à base d'YBCO sur des substrats flexibles par MOCVD », Institut Polytechnique de Grenoble, Grenoble, 2008.
[91] A. Girard, « Thèse: Nouveaux substrats métalliques à texture biaxiale pour câbles supraconducteurs à haute température critique », Université de Savoie, Grenoble, 2006.
[92] E. W. Plummer, B. Tonner, N. Holzwarth, et A. Liebsch, « Electronic structure of ordered sulfur overlayers on Ni(001) », *Physical Review B*, vol. 21, p. 4306, 1980.
[93] T. Fleisch, N. Winograd, et W. N. Delgass, « Chemisorption of oxygen on Ni(100) by SIMS and XPS », *Surface Science*, vol. 78, p. 141-158, 1978.
[94] H. J. Grabke, « Segregation and oxidation », *Materiali in technologije*, vol. 40, n°. 2, p. 39, 2006.
[95] C. Pei-Lin et Z. Zhong-Guo, « Properties of the surface diffusion of sulfur on nickel and the effects of surface defects », *Phys. Rev. B*, vol. 39, n°. 14, p. 9963-9966, mai 1989.
[96] T. Miyahara, K. Stolt, D. A. Reed, et H. K. Birnbaum, « Sulfur segregation on nickel », *Scripta Metallurgica*, vol. 19, p. 117-121, 1985.

[97] M. Blaszczyszyn, R. Blaszczyszyn, R. Meclewski, A. J. Melmed, et T. E. Madey, « Interactions of sulfur with nickel surfaces: Adsorption, diffusion and desorption », *Surface Science*, vol. 131, p. 433-447, 1983.

[98] D. Pop et K. Wolski, « Surface segregation in HAYNES 230 alloy », *Applied Surface Science*, vol. 253, p. 2244-2250, 2006.

[99] B. Mostefa, Roptin, et G. Saindrenan, *Surface segregations on invar alloy*, vol. 6. London, ROYAUME-UNI: Maney, 1990.

[100] A. . Vladimorov, « Diffusion of sulfur in nickel », *Fiz Met Metalloved*, vol. 39, p. 319, 1975.

[101] K. Gupta, J. P. Marton, et J. Shewchun, « Oxidation Characteristics of Some Nickel Alloy Films in Air and Water Vapor », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 121, p. 118-122, 1974.

[102] M. E. El-Dahshan, D. P. Whittle, et J. Stringer, « The oxidation of nickel—tungsten alloys », *Corrosion Science*, vol. 16, p. 83-90, 1976.

[103] C. Louro et A. Cavaleiro, « The role of nickel in the oxidation resistance of tungsten-based alloys », *Surface and Coatings Technology*, vol. 116-119, p. 121-127, 1999.

[104] D. B. Lee, J. H. Ko, et S. C. Kwon, « Oxidation of Ni–W coatings at 700 and 800 °C in air », *Surface and Coatings Technology*, vol. 193, p. 292-296, 2005.

[105] T. D. N. and D. B. L. Jae Chun Lee, « Thermal Oxidation Mechanism of W-1.1wt% Ni Films Sputtered on Steel », *J. Korean Phys.Soc*, vol. 54, p. 1146, 2009.

[106] A. V. Blednov, O. Y. Gorbenko, D. P. Rodionov, et A. R. Kaul, « Revealing the mechanism of the early stages of Ni–W RABiTS oxidation », *Journal of Materials Research*, vol. 25, p. 2362-2370, 2010.

[107] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, et D. Quéré, *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Nouv. éd. Belin, 2005.

[108] M. Bouteau, F. Perrot, D. Teyssié, Université de Cergy-Pontoise, et École doctorale Sciences et ingénierie, « Thèse: Propriétés de mouillage de surfaces chimiquement hétérogènes », [s.n.], [S.l.], 2008.

Chapitre III Techniques expérimentales

CHAPITRE III TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 78

III.1. TECHNIQUE DE DEPOT « METAL ORGANIC DECOMPOSITION » MOD APPLIQUEE AU LZO 79

III.2. CARACTERISATION DE LA TEXTURE 81

III.2.1. DIFFRACTION DES RAYONS X 82

III.2.1.1. Principe 82

III.2.1.2. Diffractomètre de mesure de texture 83

III.2.1.3. Scan Théta-2Théta 84

III.2.1.4. Scan en Phi 85

III.2.1.5. Scan en Oméga 87

III.2.1.6. Figures de pôle 89

III.2.2. DIFFRACTION DES ELECTRONS RETRODIFFUSES (EBSD) 93

III.2.2.1. Dispositif expérimental 93

III.2.2.2. Principe de fonctionnement 95

III.2.2.3. Etude EBSD des substrats et de la couche tampon 97

III.3. CARACTERISATION DE LA RUGOSITE 99

III.3.1. AFM 101

III.3.2. PROFILOMETRE OPTIQUE 102

III.3.3. PALPEUR CAPACITIF 103

III.3.4. IMPORTANCE DE L'ECHELLE D'OBSERVATION DE LA RUGOSITE 104

III.4. CARACTERISATION DE LA MORPHOLOGIE 105

III.4.1. METALLOGRAPHIE 105

III.4.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) 107

III.4.3. POLISSAGE IONIQUE 108

III.5. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION 110

III.5.1. NANO AUGER 110

III.5.2. XPS 112

III.6. CONCLUSIONS 113

III.7. REFERENCES 114

Dans ce chapitre, les techniques expérimentales et les méthodes de caractérisation sont décrites. La qualité du substrat métallique en tant que substrat pour supraconducteur ne peut pas être appréciée directement, mais par sa capacité à épitaxier une couche tampon grain par grain. Il est alors possible, à postériori, d'identifier les zones correctement épitaxiées. Les techniques exploitées ici en découlent directement. La méthode de dépôt de la couche tampon sur le substrat métallique sera détaillée avec en premier lieu quelques éléments sur la solution de précurseurs de LZO, puis j'expliquerai le procédé de dépôt par MOD, pour terminer par le recuit de cristallisation de la couche tampon de LZO. Dans un deuxième temps, les moyens de caractérisation du substrat et du dépôt seront présentés selon leur fonction :

- cristallinité (diffraction de rayons X et des électrons rétrodiffusés),
- rugosité (palpeur, profilomètre optique et AFM),
- morphologie (métallographie, microscopie électronique à balayage et polissage ionique)
- composition de surface (EDX, XPS et Nano-Auger).

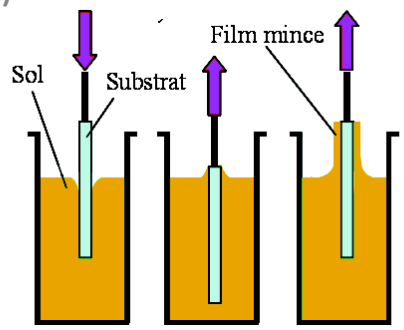
III.1. Technique de dépôt « Metal Organic Decomposition » MOD appliquée au LZO

La technique de dépôt utilisée a été développée par le CRETA et a fait l'objet de plusieurs publications [1–4][5][6]. La solution de précurseurs de LZO, de couleur jaune-orange, est obtenue en mélangeant en quantité stœchiométrique les précurseurs métal-organique de lanthane et de zircone (La : Zr = 1 : 1) dans de l'acide propionique afin d'obtenir la concentration finale de $[La^{3+}] = [Zr^{4+}] = 0.3$ mol.L^{-1}. La solution est ensuite entreposée dans un dessiccateur en salle grise thermalisée (Classe 1000) afin d'être utilisée pour le dépôt de LZO par dip coating. La solution est stable pendant plusieurs semaines à condition de ne pas dépasser la concentration maximale de 0.3 mol.L^{-1} pour chaque cation : une solution plus concentrée mène à la formation d'un précipité blanc. Ce précipité,

également observé par Knoth et al [7] a pu être identifié comme étant le propionate de lanthane, il est moins soluble que celui de zirconium.

Les couches tampon de LZO ont été déposées sur les substrats RABiTS fournis par APERAM. Les substrats sont préalablement nettoyés aux ultrasons dans de l'acétone pendant 15 minutes puis dans du méthanol pendant 15 minutes. Ils sont ensuite séchés une minute sous flux rapide d'azote sec. Les films sont déposés à température ambiante sous hotte à flux laminaire situé dans une salle grise, afin d'éviter toute poussière, de contrôler la température, l'hygrométrie, et d'éviter les effets turbulents de l'air qui peuvent affecter l'homogénéité du dépôt. Les substrats sont immergés dans la solution pendant 60 secondes puis retirés à une vitesse constante de 66 m/min : cette vitesse de retrait de l'échantillon mène classiquement à des épaisseurs d'oxyde de 80 à 100 nm pour un dépôt liquide de l'ordre du micron.

III1.a)



III.1.b)

Figures III.1: a) Principe du « dip coating », b) Dispositif de « dip coating » utilisé pour réaliser les dépôts de LZO

Après dépôt, les échantillons sont immédiatement séchés à 60°C entre des chaufferettes infrarouges pendant 120 secondes, toujours sous la hotte à flux laminaire (Figures III.1.a et b). Les échantillons sont ensuite transférés dans des fours tubulaires étanches, en alumine, à atmosphère contrôlée. Les échantillons sont posés horizontalement sur une nacelle en alumine afin d'être recuits. La procédure utilisée pour le recuit des couches de LZO est la suivante (Figure III.2): une triple purge sous vide primaire du four, suivie d'un remplissage à la pression atmosphérique d'Ar-5%H_2, afin d'éliminer en grande partie l'oxygène présent dans le four. La montée en température et le palier de pyrolyse se

font sous vide primaire (350°C – 60 min) suivis d'une montée en température et le palier de recristallisation du LZO (980°C – 30 min) se font sous flux d'argon hydrogéné (Ar-5%H_2, débit de 40 l.min^{-1}) (Figure III.2). La vitesse du gaz porteur joue un rôle prépondérant dans la croissance des couches de LZO : le gaz porteur aide au transport et à l'élimination des produits issus de la pyrolyse, principalement constitués de carbone. Pour de faibles débits de gaz la qualité cristalline des couches de LZO décroît fortement et la couche devient polycristalline avec des croissances de grains orientés (111) [4]. Lors de la descente en température, le four est refroidi par sa propre inertie thermique sous un flux d'argon hydrogéné (Ar-5%H_2).

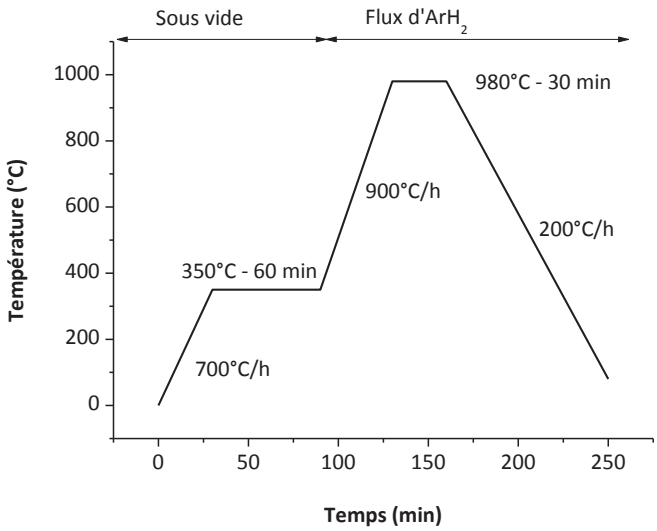


Figure III.2: Profil thermique du recuit de recristallisation des dépôts de LZO

III.2. Caractérisation de la texture

Au cours de la thèse la texture a été caractérisée par deux méthodes complémentaires : le diffractomètre de mesure de texture et la diffraction des électrons rétrodiffusés. Pour chacune de ces deux méthodes, le traitement des données est semi-quantitatif. Ces méthodes permettent d'identifier qualitativement le type de texture, la nature des phases et l'existence de macle et/ou de grains de recristallisation secondaire.

L'objectif était de pouvoir comparer les échantillons entre eux. Les éléments quantitatifs de comparaison sont :

- les valeurs des angles de désorientation dans le plan et hors du plan, et les pourcentages de texture cubique (méthode des couronnes présentée dans ce chapitre partie III.2.1.6) obtenus par diffractométrie de mesure de texture,
- les pourcentages surfaciques de macles et de grains orientés cubiques pour une désorientation maximale donnée, et la valeur moyenne de l'angle de déviation par rapport à l'orientation cubique idéale obtenus par diffraction des électrons rétrodiffusés.

III.2.1. Diffraction des rayons X

III.2.1.1. Principe

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour déterminer la nature des phases cristallines et pour quantifier la texture des différentes phases. Initialement, cette technique était surtout utilisée pour déterminer, à partir d'échantillons monocristallins, les structures des cristaux. Le principe de la diffraction des rayons X repose sur l'utilisation de l'interférence des ondes de photons X diffusées par un réseau périodique. Les photons X ont une interaction forte avec les électrons des atomes de la maille. La longueur d'onde (λ) des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques Å), la loi de Bragg peut s'appliquer si la distance inter-réticulaire du plan cristallin d_{hkl} diffractant et λ, la longueur d'onde de la source vérifie la relation :

$$2.d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda \qquad \text{[III.1]}$$

où n est un entier (appelé ordre de diffraction) et θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur). On observe alors un pic dans la direction 2θ lors d'un balayage $\theta - 2\theta$. Dans le cas d'une poudre, quel que soit le plan ($h_0k_0l_0$) diffractant considéré, il y a toujours des cristaux aléatoirement distribués en position de diffraction. De façon corollaire, un balayage en $\theta - 2\theta$, donc en plan diffractant ($h_0k_0l_0$),

fera toujours diffracter une partie des cristaux composant la poudre. Dans le cas d'un échantillon présentant des orientations préférentielles, tous les plans cristallographiques ne diffractent pas systématiquement lors d'un balayage en $\theta - 2\theta$. Seules certaines rotations du cristal leur permettent de diffracter, il est alors possible d'en déduire son orientation.

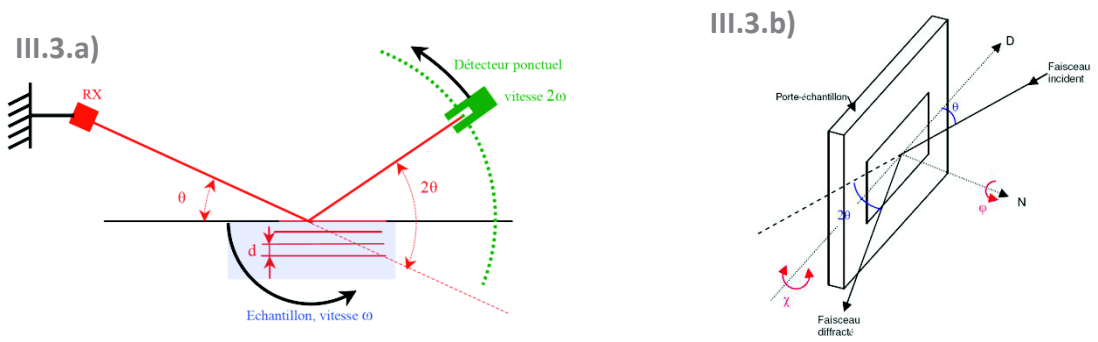
III.2.1.2. Diffractomètre de mesure de texture

La mesure de texture consiste à rechercher l'orientation d'une famille de plans ($h_0k_0l_0$) donnée (pôle), dans le volume de l'échantillon. La détection s'effectue avec un rayonnement monochromatique. On utilise un diffractomètre de géométrie $\theta/2\theta$ (Figures III.3) muni d'un système de détection et d'un porte-échantillon monté sur un goniomètre « quatre cercles ».

Le diffractomètre utilisé est un Seifert MZ-VI. Le générateur Seifert à anticathode de cuivre (Longueur d'onde : 1,54 Å) est utilisé à 50 kV, 40 mA. La collimation est assurée par une optique multicouche W/Si 2D de Xénocs qui assure un faisceau parallèle (divergence de 0,06°). L'empreinte du faisceau normal à la surface de l'échantillon, est de 0,8 mm horizontalement et 2 mm verticalement. Un analyseur graphite couplé à un détecteur à scintillation NaI recueille l'intensité diffractée avec un ratio signal/bruit élevé ($>10^5$). Le pilotage et l'acquisition se font par l'intermédiaire d'un PC et du logiciel RefleX. Expérimentalement, le ruban est collé à plat sur un substrat de silicium et monté sur une tête goniométrique. Un laser d'alignement permet par réflexion sur l'échantillon, de s'assurer que le faisceau est normal à l'échantillon. L'alignement du détecteur est réalisé en déplaçant celui-ci autour du faisceau direct, préalablement atténué par des filtres pour éviter de saturer le capteur. L'intensité des rayons X incidents est mesurée avant chaque mesure, ce qui permet de comparer les échantillons entre eux. Enfin la translation du porte-échantillon est ajustée pour que le faisceau direct soit coupé à moitié par la surface lorsque $\omega=0°$.

Le goniomètre possède quatre degrés de liberté en rotation (ω, θ, ϕ et χ). Une rotation selon ω donne l'angle d'incidence du faisceau de rayons X sur l'échantillon. La

rotation selon ϕ (0 à 360°) donne l'orientation dans le plan. Quand à la rotation selon χ (0 à 90°), elle permet d'incliner la normale à une famille de plans donnée. La translation z, amène la surface de l'échantillon étudié, sur le point d'intersection de l'axe de rotation ω et de la direction du faisceau incident. Le détecteur ponctuel a une seule rotation possible selon θ, lui permettant d'être dans la direction de Bragg d'une famille de plans cristallins donnée.

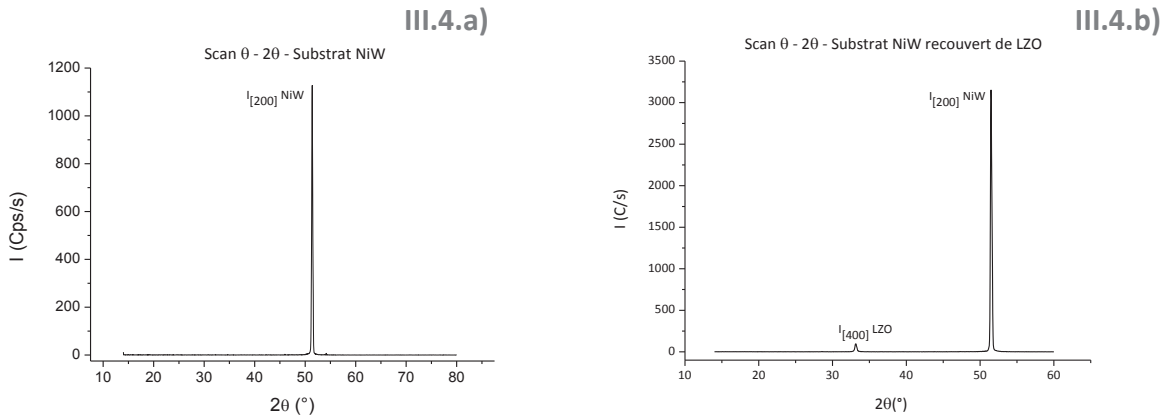


Figures III.3: a) Schéma du montage de Bragg-Brentano b) Schéma des axes de rotations du montage de Bragg-Brentano

III.2.1.3. Scan Théta-2Théta

Le scan θ-2θ permet la mesure de la position, de l'intensité et de la largeur d'un pic de Bragg. La figure III.3.a montre le schéma du montage conventionnel de Bragg-Brentano. Les rayons X pénètrent dans le matériau de 5 à 20µm de profondeur selon la longueur d'onde et la nature du matériau. L'échantillon tourne autour de la direction transverse avec une vitesse ω tandis que le détecteur se déplace à une vitesse de 2ω sur un cercle centré sur l'échantillon, également appelé cercle goniométrique. Le détecteur placé en 2θ, enregistre à tout instant les pics de diffraction correspondant à l'angle θ de l'échantillon. Le diffractogramme enregistré permet de visualiser et d'indexer les familles de plans parallèles à la surface, grâce aux références JCPDS (Joint Comittee Powder Diffraction Standard), proches en intensité et positions d'un échantillon polycristallin n'ayant pas d'orientation préférentielle. Dans le cas d'un échantillon texturé, les intensités des raies du diffractogramme sont différentes. Par exemple, dans le cas d'un matériau texturé biaxiallement, et si l'orientation des cristaux est parallèle à la surface, un pic unique correspondant à la diffraction par ces plans sera observé.

La figure III.4 donne deux diffractogrammes, le premier correspond à un substrat de NiW texturé. Le second correspond à un film de LZO déposé sur un substrat de NiW texturé. Sur le premier diffractogramme, un pic est visible à 51,5°, il s'agit du pic [200] du NiW. La couche de LZO étant fine (~100 nm), les rayons X passent à travers, ainsi deux pics sont visibles sur les diffractogrammes, le pic [400] du LZO à 33,2° correspondant à une maille équivalente de paramètre a_{LZO}=3,81 Å, et le pic [200] du NiW texturé à 51,5° correspondant à une maille cubique de paramètre a_{NiW} = 3,54 Å (Figures III.4).



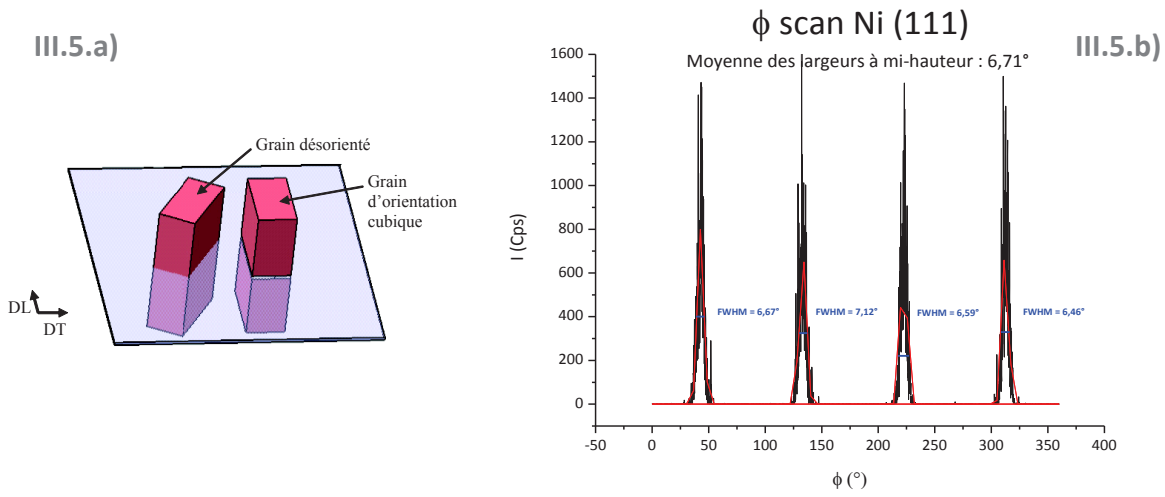
Figures III.4: Spectre θ-2θ obtenu sur un échantillon a) de NiW b) de NiW recouvert de LZO

Si l'épitaxie du LZO se fait dans le plan a x b, l'intensité du pic [400] du LZO est comprise entre 50 kCps et 250 kCps. Au contraire si l'épitaxie du LZO n'a pas eu lieu ou si le dépôt est de mauvaise qualité, l'intensité du pic [400] du LZO est faible et le pic [222] apparaît ver θ=28.35°.

III.2.1.4. Scan en Phi

Un ϕ-scan réalisé sur les raies (*h*0*l*) ou (0*kl*) renseigne sur l'orientation dans le plan du substrat des grains dont l'axe cristallographique est perpendiculaire au substrat. L'axe de rotation ϕ est parallèle à la normale de la surface de l'échantillon (Figures III.5). Un ϕ-scan consiste à balayer l'angle ϕ sur un domaine angulaire (typiquement de 0 à 360°), les angles θ

et χ étant fixés par le plan d'observation. La largeur à mi-hauteur ϕ_{FWHM} des pics gaussiens de diffraction obtenus donne une information quantitative sur la désorientation moyenne des cristallites dans le plan (Figure III.5.b).



Figures III.5: a) Schéma de la désorientation dans le plan entre les grains b) Exemple de ϕ scan sur un échantillon de NiW texturé

Pour obtenir directement cette désorientation, un ϕ-scan sur une raie correspondant à un plan orthogonal à la surface, serait nécessaire. Or en géométrie de réflexion, cela correspond à travailler avec un très faible angle de diffraction, et n'est donc pas adapté au matériel utilisé. Il sera donc fait des ϕ-scans sur des raies "mixtes" en général (111) ou (220), c'est-à-dire ne correspondant à des orientations ni dans le plan ni hors du plan. On notera $\Delta_{\phi(111)}$ ou $\Delta_{\phi(220)}$, la moyenne des largeurs à mi-hauteur (FWHM) des quatre pics observés.

$$\Delta_{\Phi_{(hkl)}} = \overline{FWHM_{(hkl)}} = \frac{1}{4}\sum_{i=1}^{4} FWHM_{(hkl)i} \qquad [III.2]$$

Il est cependant intéressant de noter que cette valeur est surestimée par rapport à la désorientation vraie dans le plan (W_{DN}). Specht et al. ont montré que chaque $FWHM_{(hkl)}$ pouvait s'exprimer en fonction des vraies désorientations W_{DN}, W_{DL}, W_{DT} et en supposant les distributions gaussiennes [8].

$$FWHM_{hkl} = \sqrt{\left(W_{DL}\frac{\cos\Phi}{\tan\chi}\right)^2 + \left(W_{DT}\frac{\sin\Phi}{\tan\chi}\right)^2 + {W_{DN}}^2} \qquad [III.2]$$

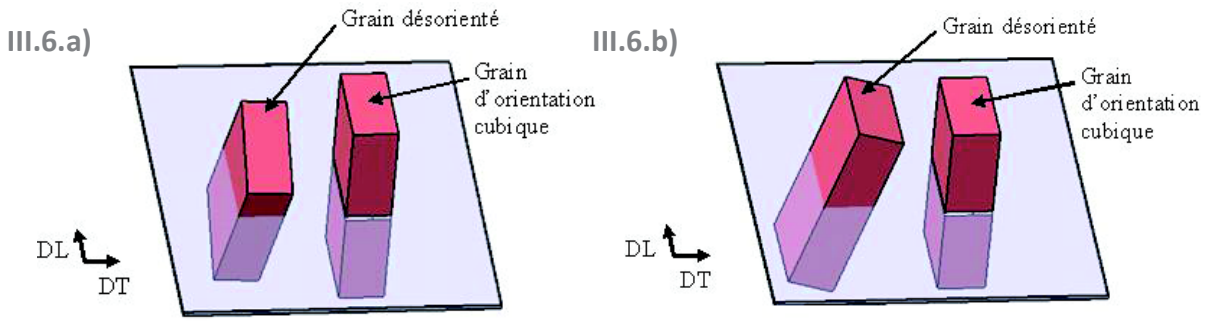
En considérant un échantillon isotrope (W_{DN}=W_{DL}=W_{DT}=W), l'équation [III.2] devient :

$$FWHM_{hkl} = \frac{W}{(\sin\chi)^2} = \Delta_{\Phi(\mathrm{hkl})} \qquad \text{[III.3]}$$

Pour un ϕ-scan (220), correspondant à une inclinaison en χ de 45°, la valeur mesurée $\Delta_{\phi(220)}$ surestime la vraie désorientation d'un facteur 2 ($1/(\sin 45\ )$^2 $= 2$). Pour un ϕ-scan (111), χ =54,74°, cette surestimation n'est que de 1,5 ($1/(\sin 54{,}74\ )$^2 $= 1{,}499$). Cette valeur plus faible se justifie bien car le ϕ-scan (111) est plus "proche" de la périphérie de la figure de pôles que le ϕ-scan (220), l'influence des désorientations hors du plan est donc minimisée. Nos échantillons présentent des anisotropies, notamment hors du plan. Les largeurs des pics des ϕ-scans seront donc différentes suivant le pic considéré, sauf si ces pics sont équidistants des orientations de laminage et transverse (ϕ=45°[90°]). C'est le cas du ϕ-scan (111). C'est donc la moyenne des pics du ϕ-scan (111), noté $\Delta_{\phi(111)}$, qui servira à quantifier la désorientation dans le plan. Comme mentionnée ci-dessus, la surestimation par rapport à la désorientation vraie est faible et la largeur des pics est constante.

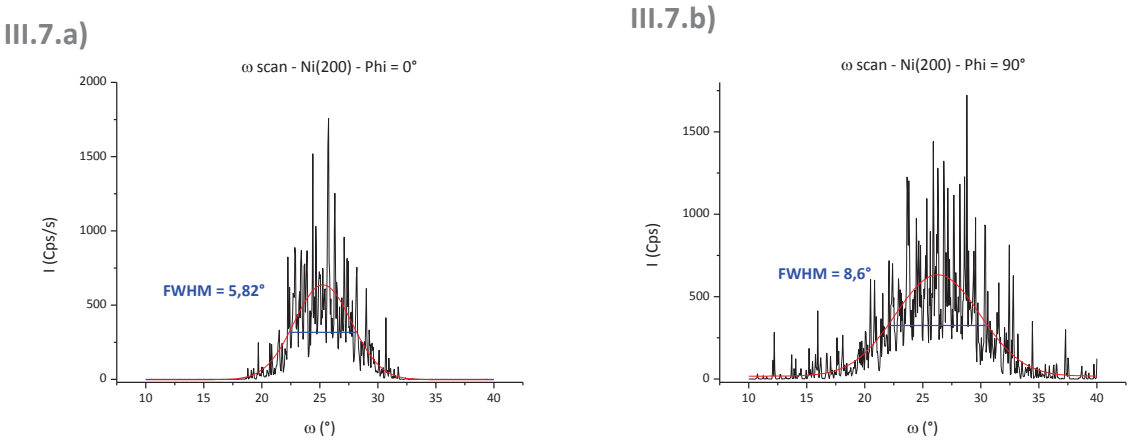
III.2.1.5. Scan en Oméga

Un ω-scan effectué sur les raies (00*l*) donne des informations sur la distribution angulaire moyenne de l'axe c des cristallites par rapport à la normale au substrat. Les « rocking curves » ou ω-scan permettent donc de déterminer la désorientation hors du plan (Figures III.6).



Figures III.6: a) Schéma de la désorientation hors du plan dans la direction de laminage b) Schéma de la désorientation hors du plan dans la direction transverse

L'angle 2θ est fixé sur une réflexion donnée (00*l*) et l'échantillon est incliné d'un angle χ correspondant à son plan de diffraction par rapport à l'angle incident θ. La source de rayons X et le détecteur sont fixes. La largeur à mi hauteur ω_{FWHM} du pic de l'ω-scan donne une information quantitative de la désorientation moyenne, hors du plan, des cristallites (Figures III.7).



Figures III.7: ω-scans. Désorientation hors du plan a) dans la direction de laminage b) dans la direction transverse

Notons la présence de pics très fins formant les gaussiennes. Ces pics sont liés à un problème d'échantillonnage en raison de la taille non petite des grains.

III.2.1.6. Figures de pôle

La mesure de la texture, consiste à rechercher les directions des différents plans cristallographiques, dans tout le volume de l'échantillon. On entend par volume, la zone d'interaction RX- matière. Pour la famille (hkl), on positionnera l'échantillon et le détecteur de telle sorte que les conditions de Bragg soient vérifiées pour des plans (hkl) parallèles à la surface et lorsque χ=0°. Une série de mesures est ensuite réalisée en faisant varier le couple (*φ, χ*). Dans tous les résultats présentés, les pas en *φ* et en *χ* sont respectivement de 2° (entre 0° et 360°), et de 3° (entre 0 et 90°), le temps d'acquisition est de 1 s par couple pour le Ni et 10 s pour le LZO. Ces pas sont relativement grossiers, afin de garder des durées d'expérimentation raisonnables : 4 h par figure. En fin d'expérimentation les données brutes sont donc une matrice d'intensité, de 180×30. Les intensités sont représentées dans une figure de pôle (hkl) en coordonnées polaires. Elle correspond à un disque à l'intérieur duquel on trace la projection stéréographique des lignes de niveau des intensités diffractées, enregistrées sur la sphère de pôles (Figures III.8.a). On représente les zones d'égales intensités par des zones de couleurs données, délimitées par des lignes d'égales intensités tracées à l'aide du logiciel IGOR PRO (Wavemetrics Inc) à partir de la matrice de données. Les angles (*φ, χ*) peuvent être retrouvés à l'aide du canevas de Wulff (Figures III.8.b).

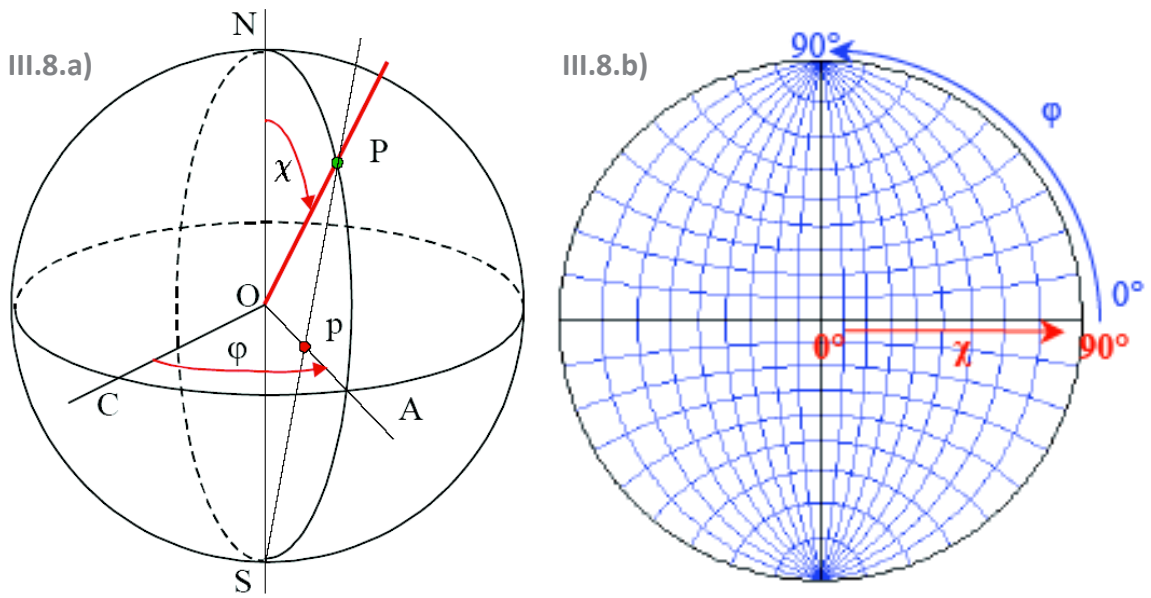


Figure III.8: a) Projection stéréographique, b) Canevas de Wulff

Les figures de pôles tracées dans cette thèse sont une simple projection des intensités recueillies pour une famille de plans (hkl). Plus la valeur de χ est grande, plus les intensités recueillies sont faibles. Par exemple la figure de pôles (h00) d'un monocristal cubique, avec ses plans (100) parallèles à la surface, présentera une forte intensité au centre, mais en périphérie de celle-ci aucune intensité ne sera visible (au lieu des 4 demi-taches attendues) du fait des effets d'ombrage du faisceau par l'échantillon et de la défocalisation. Les niveaux de couleurs ne sont donc pas proportionnels aux volumes de matière dans la direction considérée. Seules des conclusions qualitatives ont été tirées de ces figures. A noter qu'une intensité au centre de la figure de pôles (hkl) traduit la présence de plans (hkl) parallèles à la surface de l'échantillon. Sur les Figures III.9.a et b, on a tracé les figures de pôles par une simple projection des intensités recueillies pour la famille de plans (111) du NiW et (222) du LZO d'un film de LZO déposé sur un substrat texturé de NiW (Cf. partie III.1. de ce chapitre).

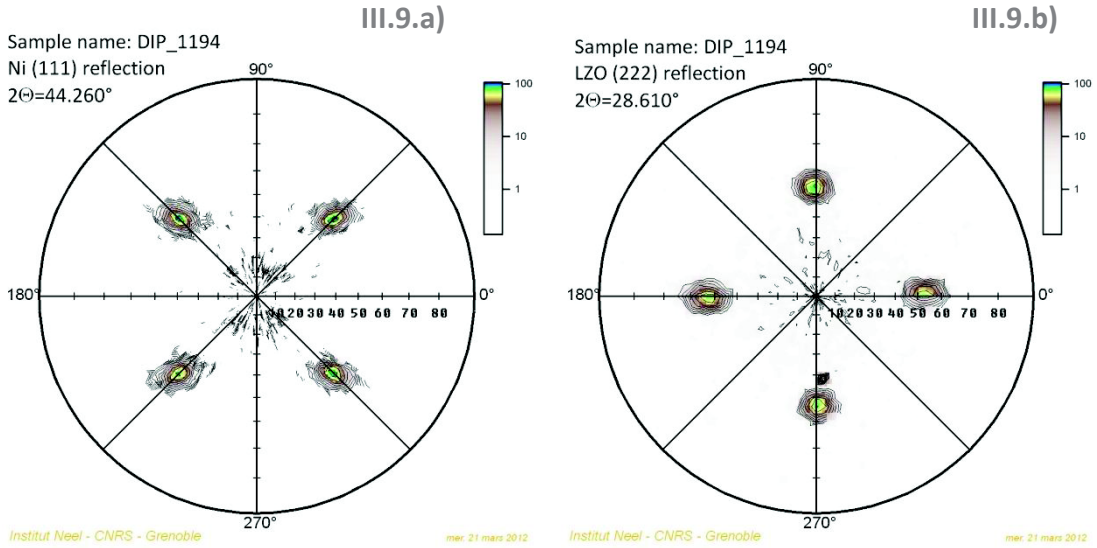


Figure III.9: Figures de pôle d'un échantillon de NiW recouvert de LZO. a) Ni(111) b) LZO (222)

On constate une rotation de 45° du système cristallin de LZO par rapport à celui du NiW, qui s'explique par des arguments liés à l épitaxie de LZO sur les grains de NiW. Le paramètre de maille du LZO est de 10,8 Å alors que celui du NiW est de 3,54 Å. Ainsi $a_{LZO} \cong 2\sqrt{2}\, a_{NiW}$, ce qui explique l'angle de 45° entre les deux systèmes cristallins (Figure III.10).

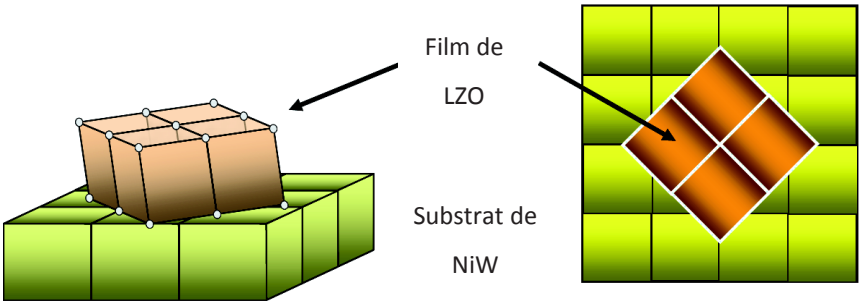


Figure III.10: Représentation de l'architecture de l'épitaxie du film LZO/NiW

Afin de pouvoir comparer les textures cubiques de différents substrats métalliques, une méthode semi-quantitative de comparaison a été mise au point par APERAM. Cette méthode appelée « méthode des couronnes » se base sur la répartition des intensités d'une figure de pôle et sur des critères géométriques simples. En nous référant aux positions théoriques des pôles de la texture cubique (χ=54,7°), un intervalle de χ a été choisi de façon à ce que les positions des pôles de la texture cubique obtenues expérimentalement y soient incluses.

$\chi_{Cubique}$= 54,7° ; Intervalle choisi $\Delta\pm$ 10°: [45 ; 65°]

Cet intervalle est schématisé figure III.11. Le pourcentage d'orientation cubique *Ic* est obtenu à partir du ratio de la somme des intensités dans l'intervalle χ = 45 à 65° sur la somme des intensités dans l'intervalle χ = 0 à 65° (Equation [III.4]).

$$I_C = \frac{\sum Intensités\ (45° \leq \chi \leq 65°)}{\sum Intensités\ (0° \leq \chi \leq 65°)} \times 100 \qquad [III.4]$$

L'intérêt de la méthode des couronnes est la rapidité du traitement des données, les échantillons ayant un pourcentage de texture supérieur à 90 seront ensuite analysés en EBSD. A noter qu'une des composantes des macles est confondue avec les pics d'orientation cubique, nous sommes donc conscients que cette méthode reste très approximative.

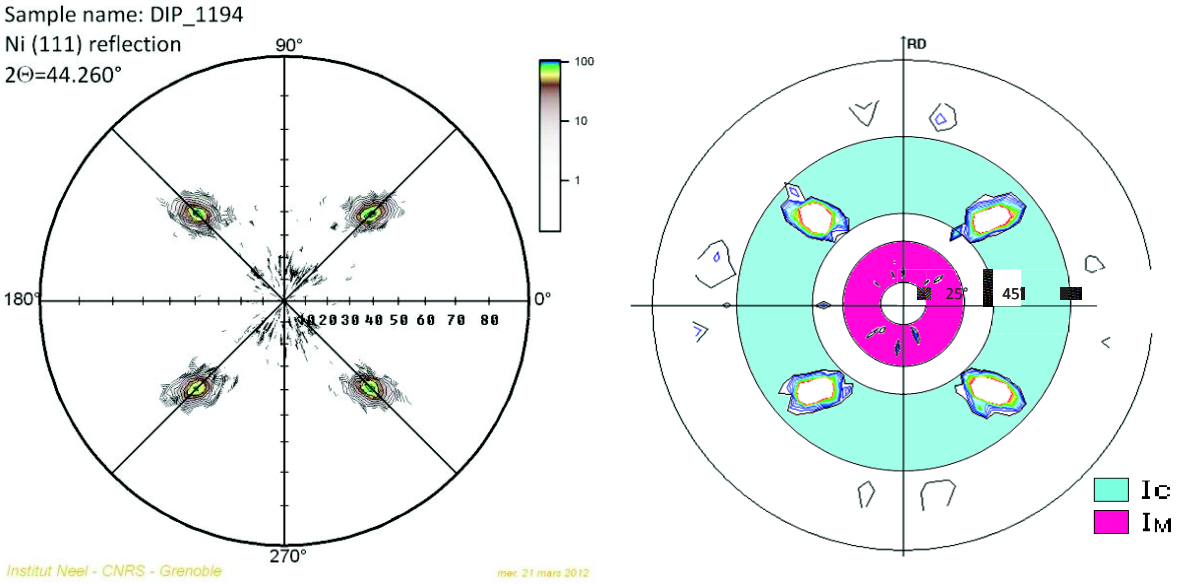


Figure III.11: Schéma de la méthode des couronnes

Aucun calcul d'ODF (Orientation Distribution Function) n'a été réalisé car les résultats que nous cherchions étaient purement qualitatifs (présence ou non de macles ou de croissance secondaire de grains). Les attaques colorantes associée à la métallographie (Cf. partie III.4.1 de ce chapitre) sont très efficaces pour repérer les macles et les grains de croissance secondaire.

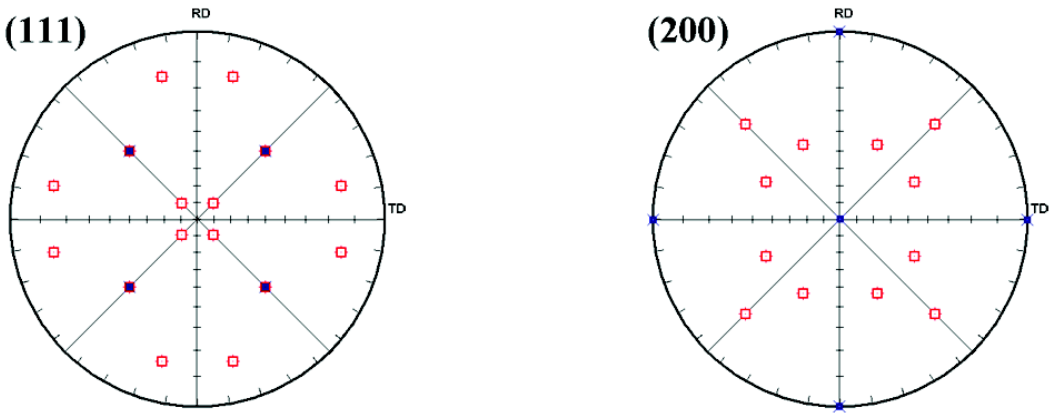


Figure III.12: Figures de pôle (111) et (200) d'une texture cubique idéale

■ **(Texture cubique) = D {100}<001>** □ **(Macles) = T = {122}<21-2> + {122}<-2-12> + {122}<2-21> + {122}<-22-1>**

III.2.2. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

L'étude de la surface des substrats de NiW et des couches tampons de LZO a été réalisée par Electron Back Scaterring Diffraction (EBSD). L'EBSD repose sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés par la surface de l'échantillon. Elle permet de caractériser la microstructure des matériaux polycristallins et la nature des phases en présence en réalisant des cartographies d'orientations cristallines. Elle permet également une analyse des phases présentes en surface. Comparativement à la diffraction des rayons X qui permet une analyse globale (quelques mm² pour 5 à 20 µm de profondeur), l'EBSD est une technique de sonde locale qui pénètre les 5 à 20 premiers nanomètres des matériaux observés sur la surface du spot irradié de 10 à 20 nm de diamètre. Ces deux types d'informations sont complémentaires dans l'étude cristalline des substrats et couches tampons. L'EBSD permet d'obtenir la texture de surface du substrat, cette information est essentielle puisque l'épitaxie de la couche tampon de LZO se fait à partir des premières couches atomiques des substrats de NiW. Nous étudions aussi la texture de surface du LZO qui servira à la reprise d'épitaxie d'YBCO. Cela nous permet de garantir la cristallinité de la couche de LZO jusqu'en extrême surface. Par comparaison, la diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations sur la texture du cœur des rubans de NiW en sondant l'ensemble de la couche tampon. [9], [10]

III.2.2.1. Dispositif expérimental

Les principaux éléments sont un faisceau focalisé d'électrons d'énergie 20keV, un échantillon cristallin ayant une surface plane, un détecteur EBSD spécifique. Ce détecteur est constitué d'un écran fluorescent au phosphore sur lequel les électrons rétrodiffusés forment des diagrammes de Kikucki et d'une caméra CCD à bas niveau de bruit qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes (Figure III.13).

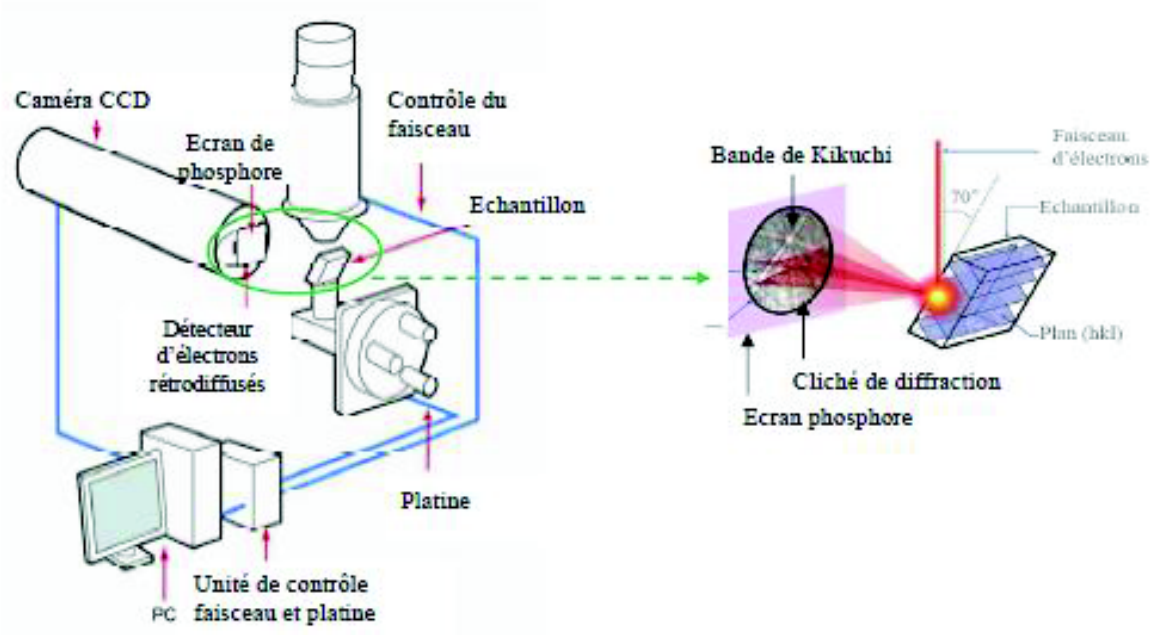


Figure III.13: Dispositif expérimental de la technique EBSD [11]

Un ordinateur muni d'un logiciel pour l'analyse EBSD des lignes de Kikuchi va récupérer lors de l'acquisition le signal du microscope, piloter le balayage du canon ou de la platine sur la zone à analyser via l'unité de contrôle du faisceau et de la platine. L'échantillon est fortement incliné par rapport à l'incidence normale. L'inclinaison optimale est de 70°, ce qui correspond à un bon compromis entre l'obtention d'une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la nécessité de limiter les effets néfastes de la rugosité résiduelle de l'échantillon (Figure III.13). Le Microscope électronique à balayage à canon à effet de champ Zeiss Ultra+, de marque Carl ZEISS de l'Institut Néel (CNRS) ou du Centre de Recherche d'APERAM Imphy, muni d'un système de détection, d'acquisition et d'analyse EBSD spécifique (HKL d'OXFORD) a été utilisé. La résolution spatiale de la caméra EBSD est de 10 à 20 nm. Le traitement des données est assuré par le logiciel d'acquisition HKL Fast Acquisition, et un ensemble de logiciels de traitement des données HKL CHANNEL 5. Les mêmes équipements EBSD ont été acquis récemment par l'institut Néel (2009) et par le centre de recherche d'APERAM (2009), cela m'a permis de faire des comparaisons significatives indépendamment du matériel et du logiciel d'exploitation. Ainsi, un travail important de maîtrise de l'outil et de compréhension des paramètres d'acquisition des données a été fait pendant la thèse. En effet, les paramètres d'acquisition :

- Tension d'accélération (20keV),
- Courant de sonde,
- Distance caméra – échantillon (11 ou 15 mm),
- Distance de focalisation (11 ou 15 mm),
- Résolution de la transformée de Hough (65),
- Nombre de bandes à détecter (6 à 7),
- Nombre de plans réflecteurs théoriques (50),

ont une grande influence sur la fiabilité des cartographies. Dans cette étude, les échantillons n'ont pas subi de préparation particulière puisqu'ils sont plans.

III.2.2.2. Principe de fonctionnement

Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de l'échantillon, une proportion minoritaire de ces électrons rétrodiffusés peut subir la diffraction de Bragg sur certaines familles de plans cristallins, ce qui donne lieu aux lignes de Kikuchi. La figure III.14.a représente schématiquement la « poire de diffusion » des électrons au voisinage de la surface d'un échantillon cristallin.

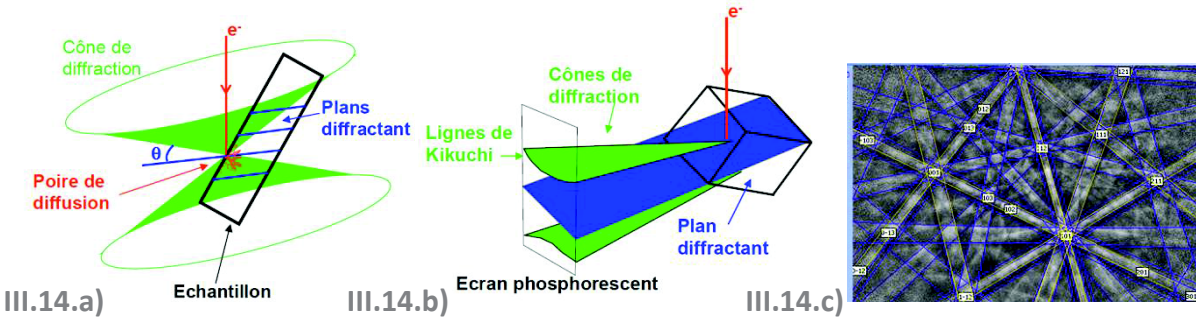


Figure III.14: Principe de la formation des diagrammes EBSD. (a) "Poire de diffusion" et cône de diffraction des électrons (b) Formation de bandes sur l'écran interceptant les cônes de diffraction (c) exemple de lignes de Kikuchi indexées

Cette « poire de diffusion » se comporte comme une source plus ou moins isotrope d'électrons internes à l'échantillon. Peuvent subir la diffraction de Bragg sur une famille donnée de plans cristallins, les électrons qui abordent ces plans sous un angle θ en respectant l'équation [III.1]. Pour λ et d fixés, la diffraction s'effectue donc suivant deux cônes, comme indiqué sur la figure III.14.a. En adoptant les valeurs typiques telles que λ ~ 0.6 Å (ce qui correspond à des électrons de 20 keV) et d ~ 3 Å (typique d'un métal), on obtient comme valeur de l'angle de Bragg au premier ordre θ ~ 10°. Les cônes de diffraction correspondant à des électrons de haute énergie dans le MEB sont fortement ouverts, et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne lieu à deux lignes qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées, ou lignes de Kikuchi, sont donc simplement la trace des plans diffractants. La largeur des bandes varie approximativement comme θ, c'est-à-dire à λ constant, comme l'inverse de la distance inter-réticulaire. En d'autres termes, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites (et aisément détectables) qu'elles correspondent à des plans de bas indices. Après soustraction du bruit de fond continu, le diagramme subit un traitement d'image par l'intermédiaire de filtres numériques et la transformée de Hough. La transformée de Hough consiste à représenter une droite de l'espace (X, Y) par un point dans l'espace (ρ, θ). A l'issue de cette transformation, les différentes bandes d'un diagramme apparaissent comme un ensemble de points dans l'espace de Hough (figure III.15.b). Une transformée inverse restitue un diagramme filtré (figure III.15.c).

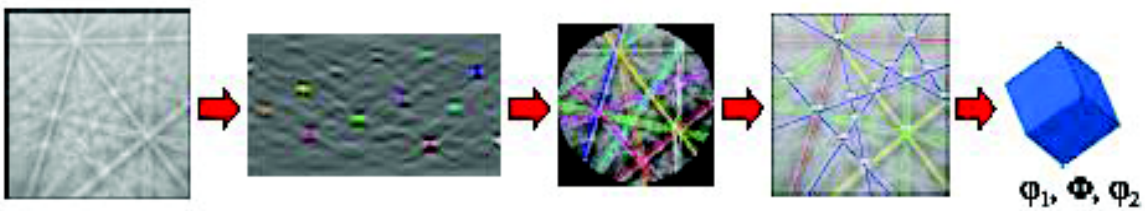


Figure III.15: Les étapes du traitement d'un cliché EBSD. (a) Cliché EBSD, Image du réseau réciproque, (b) Espace de Hough, (c) Détection des bandes, (d) Indexation, (e) Orientation

Pour indexer chaque point, le logiciel utilise les bandes détectées, leurs divers points d'intersection et leurs espacements. Il les convertit en angles d'Euler, grâce à la distance

entre l'écran et l'échantillon au niveau du point d'impact du faisceau d'électrons et les caractéristiques cristallographiques de l'échantillon. Il arrive que certains points ne soient pas indexés. Il peut y avoir trois causes de non indexation d'un point : si la zone pointée est amorphe, si deux clichés de Kikuchi se superposent (aux joints de grain par exemple) ou s'il s'agit d'une zone d'ombre due à une rugosité de la zone observée. En balayant la surface avec le faisceau d'électrons incidents, des cartographies quantitatives d'orientations cristallographiques des différents grains et des joints de grains, ainsi que des figures de pôles des zones cartographiées peuvent être tracées et comparées aux figures de pôles RX de nature macroscopique.

III.2.2.3. Etude EBSD des substrats et de la couche tampon

Trois types de cartographies EBSD ont principalement été représentées. La première cartographie montre la figure de pôle inverse (Figure III.16). Une figure de pôle inverse est la projection des directions cristallines de l'échantillon. Le triangle coloré représente les trois principales orientations des cristallites dans trois couleurs (rouge <001>, bleu <111>, vert <101>).

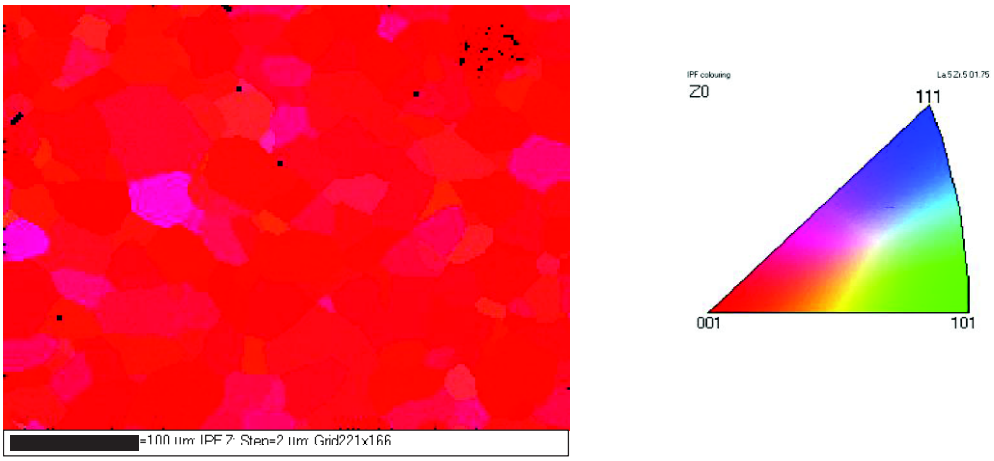


Figure III.16: Cartographie EBSD selon la figure de pôle inverse

L'orientation souhaitée <001> pour les substrats de NiW et <011> ou <101> pour les couches de LZO est illustrée en rouge.

Les figures III.16 représentent la cartographie des désorientations par rapport à la normale au plan et l'histogramme des nombres des grains dont la désorientation fait un angle donné. Un gradient de couleur bleu (couleur choisie arbitrairement) met en évidence les déviations inférieures à 20°. Il est possible de choisir la valeur de la déviation maximale, 20° dans cette étude.

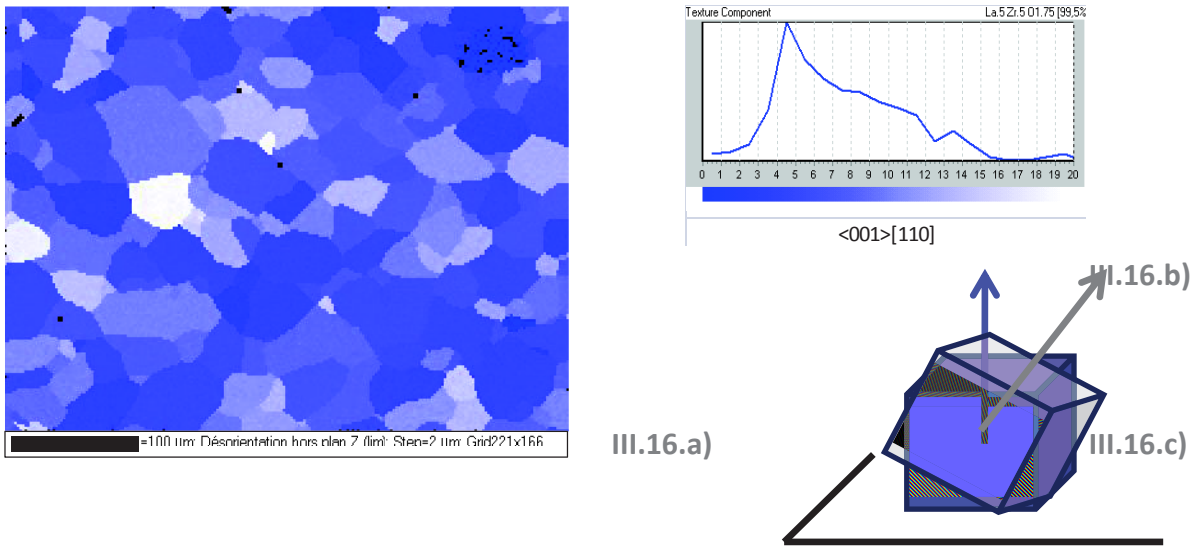
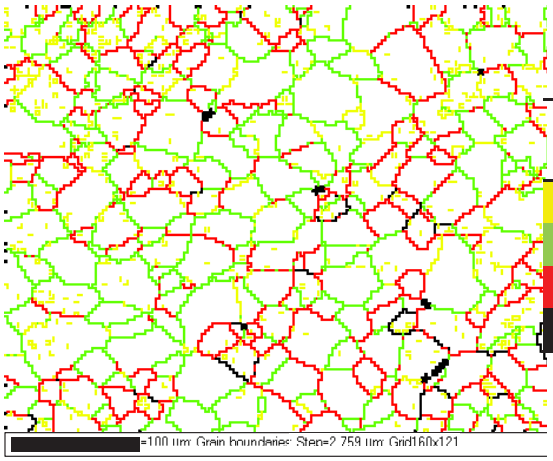


Figure III.17: Cartographies EBSD a) Déviation hors du plan selon une échelle de couleur précisée en b) et schématisée en c)

La troisième cartographie montre la distribution des joints de grains et leur déviation angulaire par un code couleurs indiqué sur la figure III.18. Dans le NiW texturé, deux grains voisins ont le même réseau cristallin, mais orientés différemment. Le joint de grain est donc une frontière de désorientation. Le joint de grain est une interface entre deux cristaux d'orientation différente.



	Minimum (°)	Maximum (°)	Fraction (%)
	0,5	3,5	22,11
	3,5	7,5	39,98
	7,5	15,5	34,44
	15,5	180	3,46

Figure III.18: Cartographie EBSD mettant en valeur la déviation angulaire des joints de grains et code couleur associé

Lors de l'épitaxie d'YBCO, la structure du LZO va être recopiée et en particulier les joints de grains. La cartographie de LZO donne une idée des problèmes de percolation que va rencontrer le courant supraconducteur dans son cheminement d'un grain à l'autre. Il faudra que les désorientations soient les plus faibles possible. Au-delà de 7° de désorientation entre grain d'YBCO, on estime que le courant est bloqué (courant critique divisé par un facteur 10) et que ces joints sont néfastes pour la transmission de courant dans les couches d'YBCO [9].

III.3. Caractérisation de la rugosité

Il existe plusieurs dizaines de paramètres pour qualifier l'état de surface d'une pièce et en particulier sa rugosité. Aucun critère n'est plus pertinent qu'un autre, tout dépend de l'application visée. Dans notre cas, c'est au niveau local que l'interface doit être la plus lisse possible pour permettre une bonne épitaxie des couches supérieures. Dans le chapitre VI, les résultats des caractérisations de la rugosité ainsi qu'une discussion sur la pertinence des paramètres utilisés seront présentés.

Deux paramètres sont le plus fréquemment utilisés pour définir la rugosité :

- la rugosité R_a, pour rugosité arithmétique des valeurs absolues des écarts entre les pics et les creux. Notons que la valeur de la rugosité R_a dépend de la taille de la surface observée. Ceci est du à la définition de la rugosité arithmétique (Equation III.5 et figure III.19).

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |\, y\,(x)|\, dx \qquad \text{[III.5]}$$

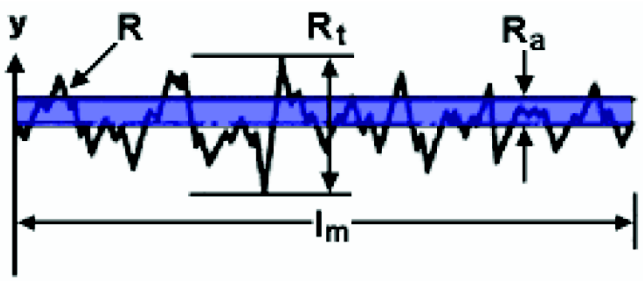


Figure III.19: Représentation schématique de la rugosité R_a

Ainsi, lorsqu'une valeur de R_a sera donnée, la surface analysée sera également précisée. R_a n'est pas un paramètre suffisant car une surface aux aspérités aiguës et une surface aux aspérités arrondies peuvent avoir la même valeur de R_a, et surtout la fréquence des défauts n'intervient pas.

- l'écart quadratique de rugosité R_q aussi appelé R_{ms} (Root Mean Square) est la moyenne de l'écart moyen géométrique par rapport à la ligne moyenne de la rugosité (Equation [III.6]). Ce paramètre est plus sensible aux pics et aux vallées.

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l} \int_0^l y^2\,(x)\, dx} \qquad \text{[III.6]}$$

Trois types d'appareils ont été utilisés pour caractériser la rugosité des substrats, l'AFM, le profilomètre optique et enfin le palpeur capacitif. Ces trois équipements ont des résolutions plus au moins grandes sur des zones explorées d'autant plus petites que la résolution est grande (Tableau III.1). Selon l'information recherchée et l'échelle d'observation souhaitée, l'un de ces trois équipements sera utilisé.

	Résolution	Taille de la zone caractérisée
Palpeur	9 nm	1 mm^2
Profilomètre optique	?	0,25 mm^2
AFM	0.1 à 5 nm	2,5 $*10^{-3}$ mm^2

Tableau III.1 : Tableau récapitulatif des moyens de caractérisation de la rugosité

III.3.1. AFM

La microscopie à force atomique a été mise à profit pour caractériser à l'échelle nanométrique la qualité de surface des rubans de manière quantitative. Cette microscopie en champ proche nous permet d'avoir une résolution suffisante pour caractériser précisément la rugosité. La résolution latérale est inférieure à 5 nm tandis que la résolution verticale est inférieure à 0,1 nm. L'équipement utilisé est un VEECO D3100 couplé au logiciel d'acquisition et de traitement des données NanoScope. Des surfaces de 625 μm^2 ont été balayées.

Le principe de cette mesure est résumé en figure III.20. L'échantillon, collé sur un scanner, approche la pointe, elle-même solidaire du levier (ou cantilever). Lors du contact, ce dernier se courbe. La déflexion du levier est mesurée à l'aide de l'ensemble laser-détecteur. Lors du balayage de la surface (x, y), un asservissement informatique permet de maintenir la courbure du levier constante en déformant le piézo-électrique sur l'axe z. L'enregistrement du triplet (x, y, z) permet d'obtenir la cartographie de la surface.

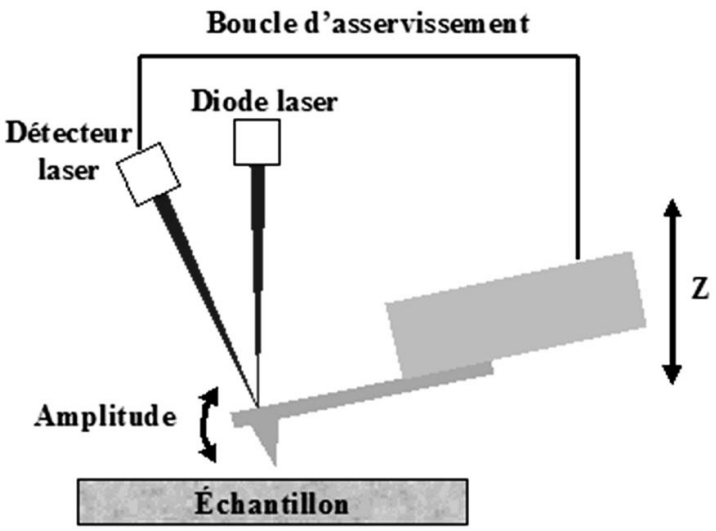


Figure III.20: Schéma de principe du microscope à force atomique

III.3.2. Profilométre optique

La profilométrie optique permet d'obtenir une image de la rugosité des échantillons de manière précise, sur une grande surface (0,25 mm^2) et avec un temps de mesure très court. Cette technique est très adaptée à nos besoins, de par l'échantillonnage qu'elle permet (grande surface d'observation) et sa précision.

Le système de mesure fonctionne sur le principe de l'interféromètre de Michelson, interférences obtenues entre un miroir de référence et la surface de l'échantillon qui doit être réfléchissante (Figure III.21). L'échantillon est éclairé par une source blanche filtrée. La moitié du faisceau lumineux est envoyée sur une surface de référence grâce à une lame séparatrice. L'autre partie du faisceau éclaire la surface de l'échantillon. Les faisceaux réfléchis sur l'échantillon d'une part et sur la surface de référence d'autre part se combinent sur la surface séparatrice et interfèrent. Les différences de hauteur entre l'échantillon et la référence produisent une figure d'interférence traduisant la surface de l'échantillon (Figure III.21).

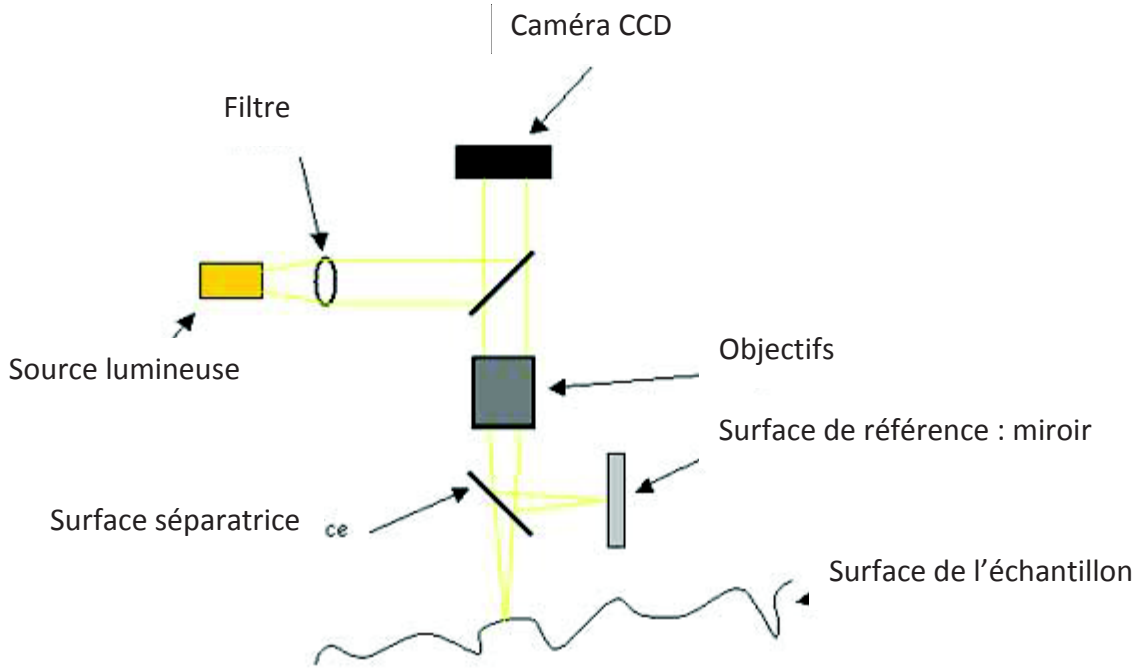


Figure III.21: Schéma de fonctionnement du profilomètre optique

Ces écarts de hauteur sont enregistrés et traités informatiquement de manière à reconstituer l'intégralité de la surface mesurée, de l'ordre de quelques centaines de μm^2. Nous pouvons ainsi caractériser l'état de la surface, calculer des paramètres de rugosité, mesurer des distances et des hauteurs, représenter la surface en 2D et 3D. Cette mesure permet d'étudier la morphologie de surface et la rugosité sans contact en fonction des traitements effectués sur les échantillons : électropolissage et différents types de laminage. Cette technique ne peut pas être utilisée pour caractériser la couche mince de LZO qui est transparente pour la lumière utilisée.

III.3.3. Palpeur capacitif

La rugosité moyenne arithmétique (R_a) des surfaces de NiW a été déduite des mesures réalisées par palpeur au Centre de Recherche d'APERAM (Imphy-France). La profilométrie permet d'obtenir la topographie tridimensionnelle d'un échantillon, grâce à une pointe en diamant se déplaçant verticalement au contact de la surface et latéralement sur une distance choisie et à une vitesse définie. La position en hauteur de la pointe génère

un signal analogique, converti ensuite en signal numérique, lui-même analysé afin de déduire la rugosité arithmétique de la surface. Cette technique présente plusieurs avantages: pas de préparation préalable de l'échantillon, simplicité et rapidité d'acquisition. Cependant la mesure est destructrice puisque la surface caractérisée est balayée physiquement par la pointe et risque d'être creusée par celle-ci si la force d'appui ne respecte pas la dureté du matériau. Ce pourrait être un problème pour le Ni assez mou. Les valeurs données correspondent à la moyenne de 5 mesures, chacune étant réalisée sur une surface de 1 mm^2, la force appliquée par la pointe égale 1 mN.

III.3.4. Importance de l'échelle d'observation de la rugosité

Comme nous venons de le décrire ci-dessus, plusieurs moyens de caractérisation peuvent être utilisés pour quantifier la rugosité : le palpeur, le profilomètre optique et l'AFM. Ces moyens de caractérisation analysent des surfaces de taille plus au moins grande. Le schéma ci-dessous (Figure III.22) illustre par exemple la différence d'échelle d'observation entre l'AFM (50 x 50 μm^2), le profilomètre (~ 500 x 500 μm^2) et le palpeur (1 x 1 mm^2).

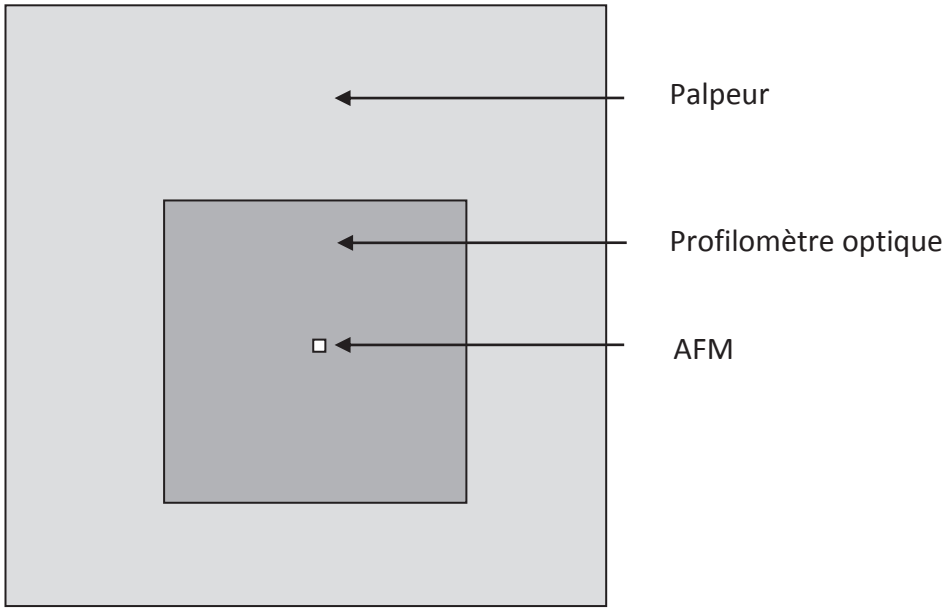


Figure III.22 : Schéma de la comparaison des surfaces d'observation des différents moyens d'observation de la rugosité

Les principaux défauts observés à la surface du métal peuvent être des sillons de laminage, des défauts d'électropolissage, des bosses et des creux, des joints de grains ou encore des oxydes. Les sillons de laminage ont par exemple une largeur d'environ 20 µm et se retrouvent à une fréquence d'environ 20 µm. Si la surface du métal est observée par AFM, c'est-à-dire sur une surface maximale de 25 µm par 25 µm, la surface balayée apparaîtra plane. Le tableau III.2 résume les méthodes d'observation adaptées aux défauts de surface à observer.

Type d'observation	Dimensions	Moyen de caractérisation adapté
Bosse creux	2µm	AFM
Défauts d'électropolissage	1 à 3 µm	Profilomètre optique
Sillon de laminage	10 à 20 µm	Profilomètre optique ou palpeur
Joints de grains	20*100nm	AFM

Tableau III.2: Résumé des moyens de caractérisation adaptés aux défauts de surface à observer

Cet aspect d'adaptation de l'échelle d'observation par rapport à l'élément à caractériser est à ne pas négliger.

III.4. Caractérisation de la morphologie

III.4.1. Métallographie

En général, l'analyse métallographique est utilisée pour étudier la micrographie des échantillons et déterminer la taille et la forme des grains ainsi que la répartition des phases

du substrat métallique. Les échantillons sont électropolis (LectroPol-5; Struers), rincés, puis subissent une attaque chimique afin de révéler les joints de grains.

Composition et paramètres d'électropolissage utilisés :

Electrolyte
- 78mL acide perchlorique,
- 120mL eau bipermutée,
- 700mL alcool éthylique (96%),
- 100mL éther monobutylique d'éthylène glycol,

Paramètres
- Tension : 28V,
- Flux : 15,
- Durée d'électropolissage : 10s

Composition du bain de l'attaque chimique:

- 100ml d'eau bipermutée,
- 10g de thiosulfate de sodium cristallisé.

Lorsque l'échantillon est immergé dans la solution de l'attaque électrochimique, la tension est progressivement augmentée de 0 à 1,8 V selon l'appréciation de l'opérateur. Les échantillons sont ensuite observés à l'aide d'un microscope optique équipé d'un système d'acquisition photographique (Figure III.23).

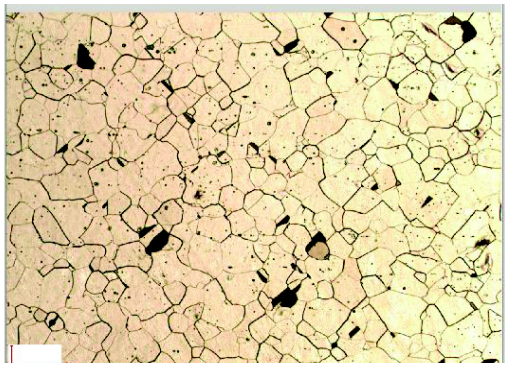


Figure III.23: Macrographie d'un alliage de NiW

L'attaque chimique révèle les zones défectueuses et donc les joints de grains. En outre, des colorations apparaissent en liaison avec l'orientation des grains car l'attaque dépend de l'orientation cristalline des grains. L'observation par cette technique de la microstructure permet également de détecter la présence de grains fortement désorientés, de macles et de grains de croissance exagérée qui témoignent de la recristallisation secondaire. En effet, l'attaque chimique des grains est sensible à l'orientation cristallographique (la densité des plans cristallins varie en fonction de l'orientation). Nous supposons que la densité des grains varie en fonction de leur orientation cristallographie. En conséquence, il y aurait des différences de relief ou de réflexion de la lumière entre les cristaux différemment orientés d'une même phase qui peuvent être observées par microscopie optique. Ceci permet d'apprécier qualitativement le nombre de grains fortement désorientés. L'attaque chimique va avoir plusieurs effets :

- creusement des joints de grains d'une même phase,
- dissolution des grains en fonction de leur orientation cristallographique.

III.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet des électrons de différentes énergies. Ces électrons sont analysés par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon qui génère en retour des électrons secondaires et rétrodiffusés, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons. A chaque point d'impact correspond alors un courant électrique dont l'intensité dépend de la nature de l'échantillon émetteur d'électrons. L'enregistrement simultané de ces électrons permet la formation d'une image représentative de la topographie de surface de l'échantillon (électrons secondaires) et de la répartition des éléments (contraste de profondeur, avec les électrons rétrodiffusés). Il est

ainsi possible, en balayant l'échantillon avec le faisceau, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Nous avons utilisé un microscope électronique à balayage MEB FEG ZEISS ULTRA+ (Field Emission Gun Scanning Electron Microscope (FESEM)) dont la tension d'accélération de travail est comprise entre 0,5 et 30 kV avec des résolutions de 1 nm à 15 kV et 1,7 nm à 1 kV. Le microscope que nous utilisons est couplé à un système de microanalyse chimique élémentaire par EDX (détecteur de type Silicon Drift Detector (SDD) de marque Bruker). La tension d'accélération utilisée pour les caractérisations EDX était comprise en 15 et 20 kV. A 20kV les électrons ont une énergie maximale de 20keV et la profondeur d'interaction est de 1µm pour un échantillon de fer. La durée moyenne des acquisitions est de 100s. Les données sont traitées par le logiciel "Esprit". L'observation est réalisée en plaçant l'échantillon sans préparation préalable sous le faisceau d'électrons. Ainsi, la microstructure et la composition locale des échantillons ont pu être observées.

III.4.3. Polissage ionique

Les méthodes classiques de polissage mécanique ne fonctionnent pas car le substrat de NiW est mou par rapport à la couche tampon. Dans notre cas, deux méthodes permettent d'obtenir des tranches et observer des interfaces entre couches de plusieurs matériaux, le FIB (Focus Ion Beam) et le CSP (Cross Section Polisher).

L'un des principaux avantages du FIB est la précision et la netteté de la découpe. Généralement, les tranches préparées par FIB sont ensuite observées par MET (Microscopie Electronique en Transmission). Cette technique est peu accessible. Un des inconvénients du FIB est sa source d'ions. En effet, parfois la source d'ions, Ga, est détectée lors des analyses de composition des matériaux constituants la tranche. Lorsque la composition de l'échantillon est analysée, il est alors nécessaire de prendre en compte le chevauchement des pics.

Le CSP utilise un faisceau ionique d'argon, donc ce problème ne se pose pas. La découpe est moins précise qu'en utilisant le FIB. Dans notre cas, l'observation des interfaces

permet de déterminer l'épaisseur des couches déposées, la présence ou non d'oxydes et l'adhésion des couches entre elles. La précision de découpe du CSP est donc suffisante pour nos études.

Le CSP (Jeol SM 09010 Cross Polisher), permet une découpe par un faisceau ionique (ion Ar+, diamètre 500µm) de l'échantillon à observer dans une direction donnée. En s'affranchissant des contraintes mécaniques, cet équipement permet d'effectuer des coupes transverses d'un substrat recouvert d'une couche tampon. Il est ainsi possible d'observer l'interface du substrat de NiW texturé avec la couche de LZO, et la couche de LZO dans l'épaisseur (Figure III.24). L'échantillon à polir est tout d'abord recouvert d'une fine couche d'or afin que les couches externes soient protégées pendant les étapes de préparation ultérieures. Il est ensuite collé avec une résine sur un support rigide et épais afin d'obtenir un ensemble le plus plan possible. Puis une des faces de l'échantillon est polie mécaniquement de plus en plus finement. Pour terminer, l'échantillon est placé sur un porte échantillon puis inséré dans le CSP. Ces étapes de préparations de l'échantillon sont délicates et demandent plusieurs heures (Figure III.24).

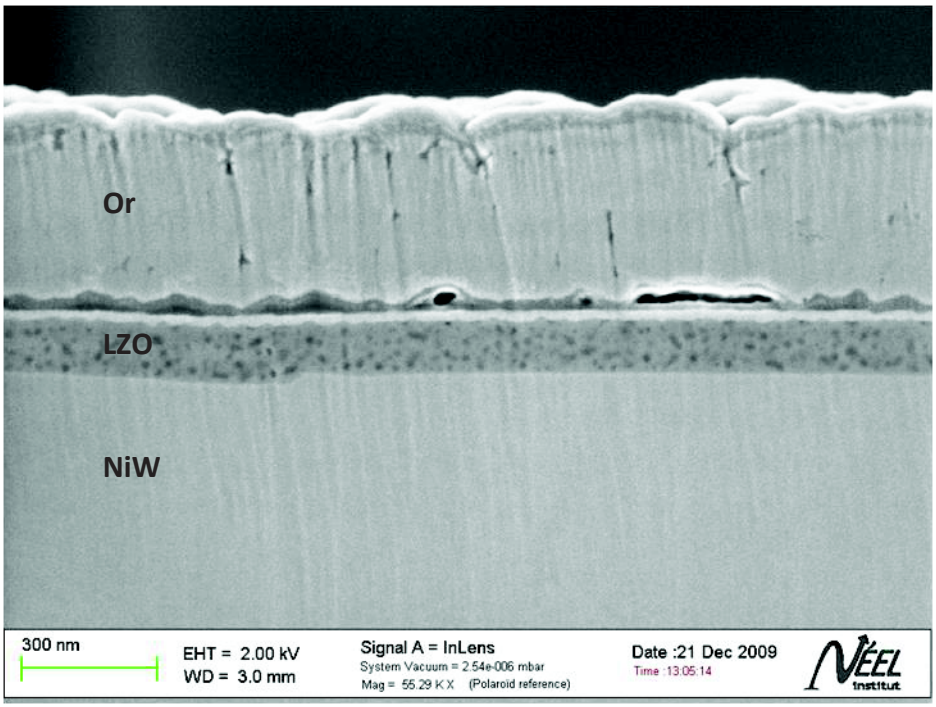


Figure III.24: Observation MEB d'une coupe transverse faite par polissage ionique

III.5. Caractérisation de la composition

Pour caractériser la composition chimique des surfaces des échantillons, nous avons utilisé la Nano Auger et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec l'institut Lavoisier de Versailles (Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines (UVSQ)).

III.5.1. Nano Auger

Le spectromètre Nano Auger est un appareil qui comporte un canon électronique qui bombarde l'échantillon, et un détecteur d'électrons qui détecte les électrons « Auger » et détermine leur énergie. L'équipement utilisé est une Nanosonde Auger de Jeol JAMP 9500F. Les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome. L'énergie des électrons réémis permet de déterminer la nature chimique des atomes, et le mode balayage permet de dresser une cartographie chimique de la surface de l'échantillon. La profondeur de pénétration des électrons varie de 1 à 10 nm et la résolution spatiale est de quelques dizaines de nm, comme pour l'EBSD.

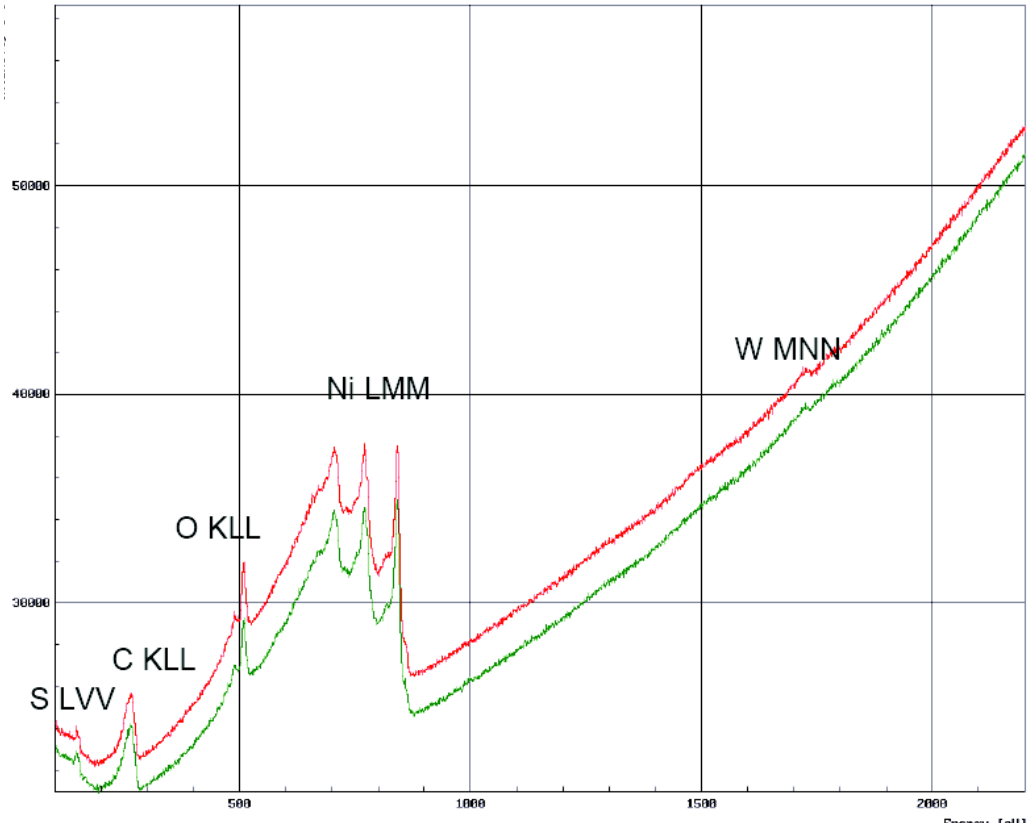


Figure III.25: Spectres Nano Auger obtenus après l'analyse de deux échantillons de NiW texturé

La figure III.25 illustre typiquement un spectre intégré obtenu après une analyse Nano Auger. La quantification a été réalisée à l'aide de coefficients de sensibilité disponibles dans la bibliothèque du fournisseur et établis sur des standards. Ces coefficients dépendent de l'élément et des conditions d'acquisition (résolution et tension d'accélération principalement). Les coefficients de sensibilité appliqués sont résumés dans le tableau III.3.

Elément	Ni	S	W	O	C
RSF (10 kV)	0.469	0.942	0.215	0.152	0.121

Tableau III.3: Coefficients de sensibilité

III.5.2. XPS

L'échantillon est irradié par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne un spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. L'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaines de l'UV/visible/proche IR en général) est faible devant celle des rayons X. La composition chimique de la surface du matériau est analysée sur une profondeur de 20 à 50 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus avec une résolution spatiale de quelques dixièmes de nm. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

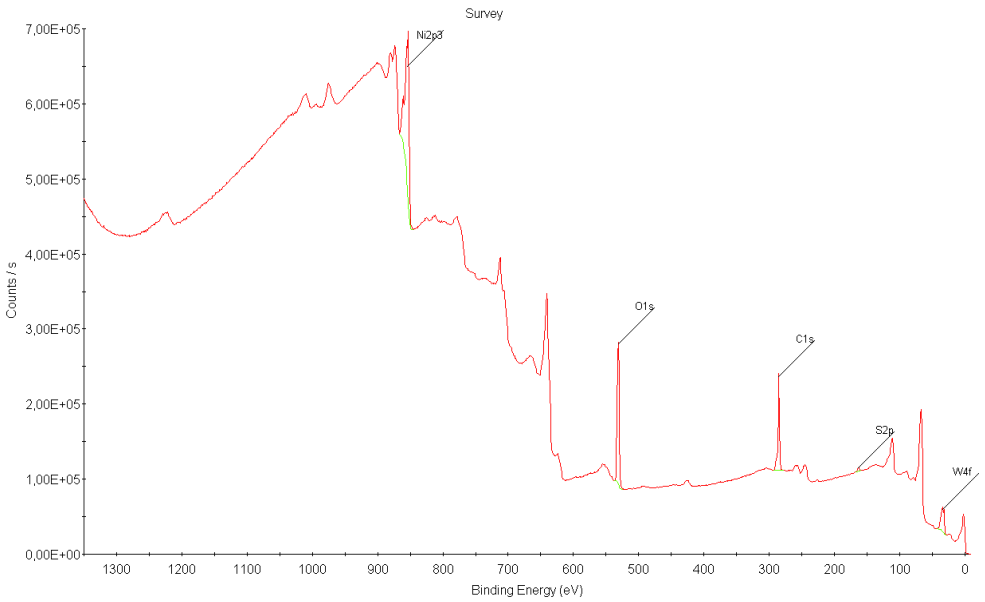


Figure III.26: Spectre XPS d'un échantillon de NiW texturé

Le dispositif expérimental (utilisé pour faire les analyses XPS) est un spectromètre K-alpha de la société ThermoElectron avec une source monochromatique (raie Al -1486.6eV). Le spot d'analyse est de 400 µm avec une source de 12 kV et 6 mA. Les données quantitatives sont faites à partir du spectre général dit « survey » après une légère abrasion de nettoyage de la surface. La quantification des données XPS est effectuée via le logiciel « Thermo Fisher scientific Advantage » à partir de la surface des pics des photoélectrons. La surface des pics a été déterminée en soustrayant le bruit de fond grâce à la méthode du type Shirley. Les lignes de base employées sont de type linéaire. La figure III.26 présente le spectre général analysé entre 0 et 1000 eV de la surface de NiW texturé.

III.6. Conclusions

Pendant ces travaux de thèse des techniques classiques de caractérisation ont été utilisées comme la diffraction des rayons X ou l'observation par MEB. D'autres sont plus originales et été moins utilisées par les équipes de recherche des laboratoires du CNRS de Grenoble et du centre de recherche d'APERAM. C'est le cas de l'EBSD. Je maîtrise l'ensemble des techniques de caractérisation (manipulations et traitements des données). Seules les analyses de compositions ont été réalisées en collaboration avec l'institut Lavoisier de Versailles (Université de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines (UVSQ)). Les mesures de rugosités par palpeur et les attaques métallographiques ont été faites par le centre de recherche d'APERAM.

III.7. Références

[1] Z. M. Yu, P. Odier, L. Ortega, L. Zhou, P. X. Zhang, et A. Girard, « La2 Zr2 O7 films on Cu-Ni alloy by chemical solution deposition process », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 130, p. 126-131, 2006.

[2] Z. M. Yu, P. Odier, L. Ortega, P. X. Zhang, C. S. Li, X. H. Liu, et L. Zhou, « LZO covered Cu-based substrates », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 460, p. 519-523, 2008.

[3] T. Caroff, S. Morlens, A. Abrutis, M. Decroux, P. Chaudouet, L. Porcar, Z. Saltyte, C. Jimenez, P. Odier, et F. Weiss, « La2Zr2O7 single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, p. 075007, 2008.

[4] T. Caroff, S. Morlens, A. Abrutis, M. Decroux, P. Chaudouet, L. Porcar, Z. Saltyte, C. Jimenez, P. Odier, et F. Weiss, « La 2 Zr 2 O 7 single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 21, p. 075007, 2008.

[5] S. Petit, M. Mikolajczyk, J.-L. Soubeyroux, T. Waeckerle, R. Batonnet, S. Pairis, et P. Odier, « LZO, a Protective Barrier Against Oxidation of NiW Alloys », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 21, n°. 3, p. 2977 -2980, juin 2011.

[6] S. Petit, S. Morlens, Z. Yu, D. Luneau, G. Pilet, J.-L. Soubeyroux, et P. Odier, « Synthesis and thermal decomposition of a novel zirconium acetato-propionate cluster: [Zr12] », *Solid State Sciences*, vol. 13, n°. 3, p. 665-670, mars 2011.

[7] K. Knoth, R. Hühne, S. Oswald, L. Schultz, et B. Holzapfel, « Detailed investigations on La2Zr2O7 buffer layers for YBCO-coated conductors prepared by chemical solution deposition », *Acta Materialia*, vol. 55, p. 517-529, 2007.

[8] E. D. Specht, A. Goyal, D. F. Lee, F. A. List, D. M. Kroeger, M. Paranthaman, R. K. Williams, et D. K. Christen, « Cube-textured nickel substrates for high-temperature superconductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 11, p. 945, 1998.

[9] T. Baudin, « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations », *Techniques de l'ingénieur*, 2010.

[10] T. Baudin, « Analyse EBSD - Déformation et recristallisation des matériaux métalliques », *Techniques de l'ingénieur*, 2011.

[11] J.-L. Pouchou, *L'analyse EBSD Principes et applications*. Paris: EDP Sciences, 2004.

Partie 2 Conditions d'épitaxie du LZO sur substrat NiW RABiTS

Chapitre IV Hyper Texturation du substrat métallique de NiW

Chapitre V Réseau de soufre c(2x2)

Chapitre VI Rugosité

Chapitre IV Hyper Texturation du substrat métallique de NiW

CHAPITRE IV HYPER TEXTURATION DU SUBSTRAT METALLIQUE DE NIW **118**

IV.1. TEXTURE CUBIQUE DU NIW **119**

IV.2. INFLUENCE DES ETAPES DE PREPARATION DU NIW SUR LA TEXTURE **125**

IV.2.1. ROLE DE LA COMPOSITION DU METAL 125

IV.2.2. DIFFERENTS TYPES DE LAMINAGE A FROID 127

IV.2.3. ETAPE DE POLISSAGE MECANIQUE INTERMEDIAIRE 129

IV.2.4. ELECTROPOLISSAGE 130

IV.3. INFLUENCE DES PARAMETRES DU RECUIT DE CRISTALLISATION SUR LA TEXTURE **133**

IV.3.1. VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE 133

IV.3.2. PALIER 136

IV.3.2.1. Température *136*

IV.3.2.2. Durée *142*

IV.4. CONCLUSION **144**

L'orientation cristalline de la surface après l'étape de recuit de cristallisation du NiW est l'une des plus importantes caractéristiques à évaluer. Ce chapitre va présenter l'influence de différents paramètres sur la texture cubique. Dans un premier temps, la texture cubique obtenue après recuit de cristallisation du NiW sera détaillée. Puis les résultats concernant l'influence des étapes de préparation de l'alliage sur la texture cubique seront décrits. Ainsi, les rôles de la composition de l'alliage et de ses additifs, des différents types de laminage à froid, de l'étape de polissage mécanique intermédiaire et de l'électropolissage sur la texture cubique seront développés. Enfin, les résultats concernant l'influence du profil thermique appliqué seront exposés.

IV.1. Texture cubique du NiW

La réalisation de figures de pôles, comme décrit en chapitre III partie III.2.1.6, permet d'obtenir des informations non locales. Ces figures ne sont pas quantitatives car elles n'ont pas été corrigées ni normalisées pour en extraire la fonction de distribution d'orientations (ODF), mais nous permettent de suivre l'évolution des rubans en fonction de la variation des différents paramètres. Les figures IV.1 représentent la texture d'un échantillon de NiW de la coulée TD712 laminé et recuit. Le tracé en échelle linéaire (Figure IV.1.a) met en évidence la présence d'une texture cubique {100} <001> très marquée. Les intensités maximales des figures (111) sont supérieures à 1300 coups/s. Ces fortes intensités masquent les possibles orientations de moindre importance. Une représentation en échelle logarithmique (Figure IV.1.b) permet de révéler la présence d'autres directions privilégiées. Cette seconde texture se révèle être des macles de la structure principale cubique dont l'une des quatre orientations est par exemple {122} <21-2>.

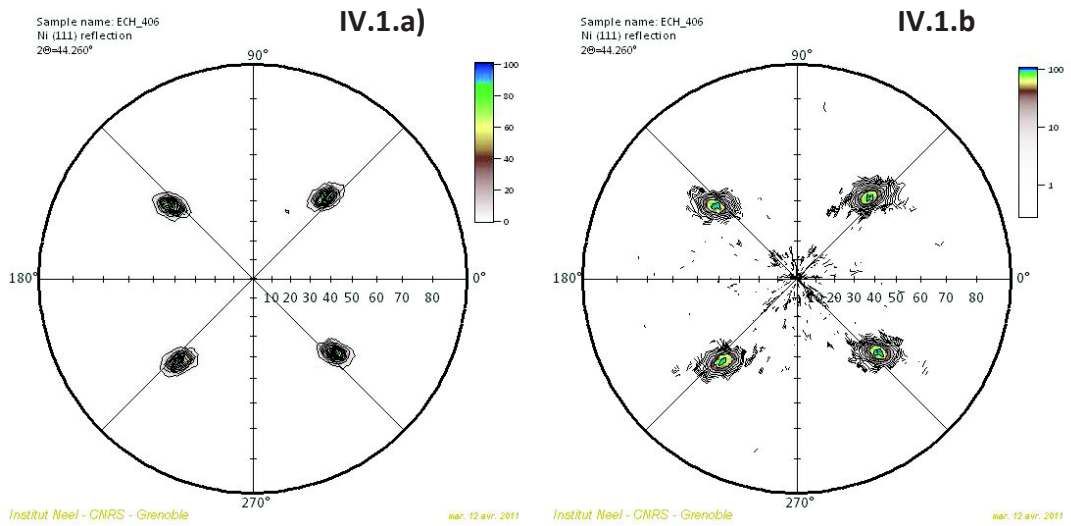


Figure IV.1: Figure de pôle (111) à échelle a) linéaire et b) logarithmique

Hormis ces considérations sur la détermination d'orientations, il est possible de tirer quelques conclusions sur la désorientation de la structure cubique. On remarque notamment que la tache centrale de la figure de pôles (200), n'est pas circulaire mais ovale, cela met en évidence une désorientation hors du plan plus grande dans la direction de laminage que dans la direction transverse (Figure IV.2). Ceci est dû au fait qu'il n'y a pas de contrainte d'alignement lors du laminage. Pour quantifier précisément cet écart à l'orientation parfaite, des balayages précis en ϕ et en χ ont été effectués.

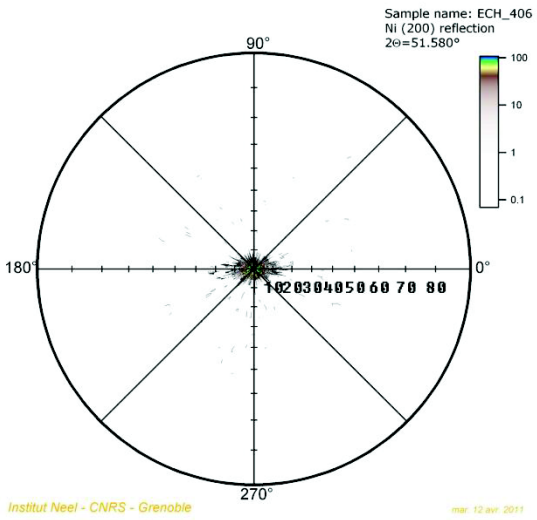


Figure IV.2: Figure de pôle (200) à échelle logarithmique

Ces mesures réalisées dans une configuration particulière (Chapitre III partie III.2.1) avec des pas fins en ϕ et en ω permettent de chiffrer les désorientations de la texture principale cubique, toujours de manière non locale. La texture hors du plan, est donnée par la largeur à mi-hauteur des courbes gaussiennes ajustées aux deux "rocking curve" réalisées à ϕ = 0° et ϕ = 90°, notées W_{DL} et W_{DT}. Ces largeurs traduisent respectivement la dispersion suivant la direction de laminage (inclinaison des plans par rapport à la normale à la *DL*) ou dans la direction transverse (inclinaison des plans par rapport à la normale à la *DT*). La texture dans le plan, notée $\Delta_{\phi(111)}$, est ramenée à la moyenne des quatre largeurs à mi-hauteur des gaussiennes ajustées aux quatre pics observés dans le ϕ-scan de la figure de pôles (111), à χ = 54,74°. Les figures IV.3, présentent les graphiques des ω-scans et ϕ-scan obtenus sur le même échantillon de NiW que ceux présentés au paragraphe précédent.

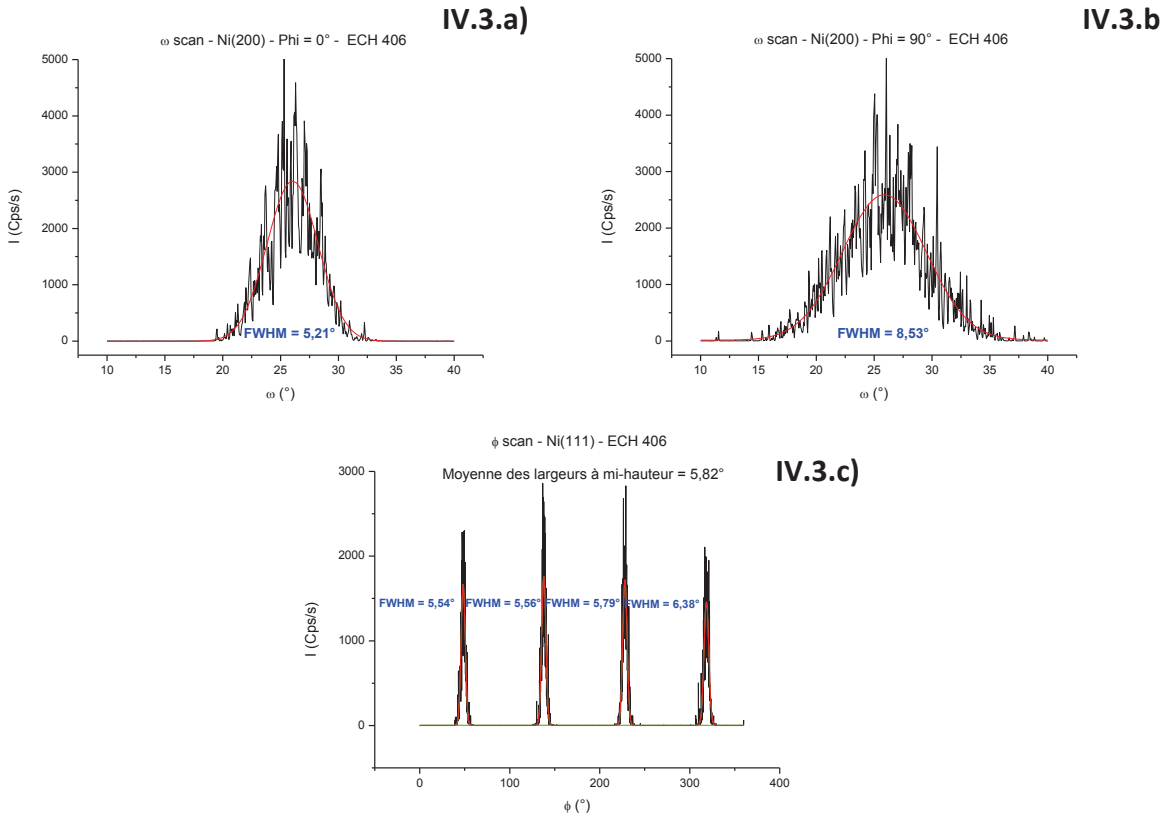


Figure IV.3: a) ω-scans en Phi = 0°, W_{DL} ; b) ω-scans en Phi = 90°, W_{DT} ; et c) ϕ-scan, $\Delta_{\phi(111)}$

Le triplet caractéristique de la désorientation (W_{DL}, W_{DT}, $\Delta_{\phi(111)}$) vaut respectivement pour le NiW (coulée TD712 dans les conditions optimales de recuit) fourni par APERAM (5,2° ; 8,5° ; 5,8°) et (5,4° ; 8,9° ; 5,9°) pour le NiW fourni par EVICO. Ces différences de désorientations sont très faibles et donc comparables. Comme remarqué sur les figures de pôles, la dispersion des plans est plus élevée suivant la direction transverse. Cette différence est systématiquement observée sur tous les rubans recuits.

Trois mesures ont été faites sur un même échantillon afin de déterminer la répétabilité des valeurs de désorientation. Ces mesures ont été réalisées en repositionnant l'échantillon pour chaque essai. Les variations entre ces mesures sont pour les désorientations W_{DL}, W_{DT} et $\Delta_{\phi(111)}$ respectivement de 0,2°, 0,4° et 0,1°.

L'EBSD permet une quantification de la répartition des orientations présentes sur la surface balayée de l'échantillon. Elle permet également de visualiser localement la direction cristallographique des grains et donc de quantifier la déviation aux joints de grains. Les cartographies représentées sur la figure IV.4 pour un balayage de 221×166 µm^2, avec un pas de mesure de 2µm, mettent en évidence par un gradient de couleur bleue, d'une part les grains proches de l'orientation cubique idéale (bleu intense) et d'autre part, en blanc ceux dont l'orientation s'approche d'une déviation de 20° au plus. Les grains bleus ont des tailles relativement homogènes de l'ordre de 20 à 25µm. 99,5% de la surface cartographiée correspond à des grains de NiW d'orientation cubique déviés de l'orientation cubique idéale d'au plus 20°. 0,25% de la surface est occupée par des macles d'orientation <122> [2-21] ou <122> [21-2], ces grains sont représentés en rouge ou vert. Les macles sont à 45° par rapport à la direction de laminage. Enfin 0,25% de la surface est occupée par des points noirs, c'est-à-dire des grains amorphes, ombrés ou correspondant à un mélange de phases (chapitre III – partie III.2.2.2) (Figure IV.4).

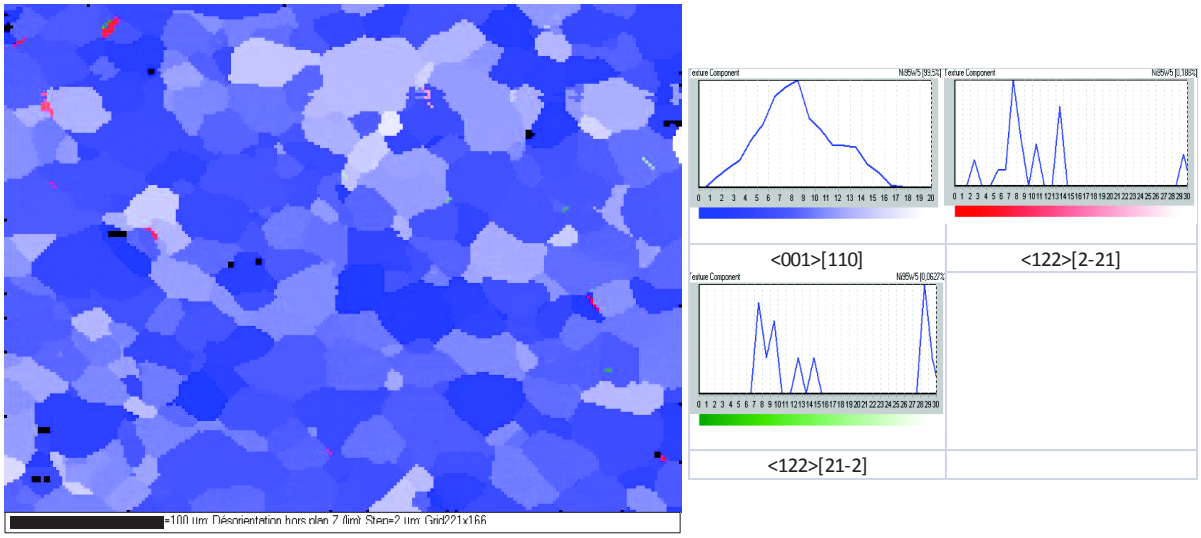
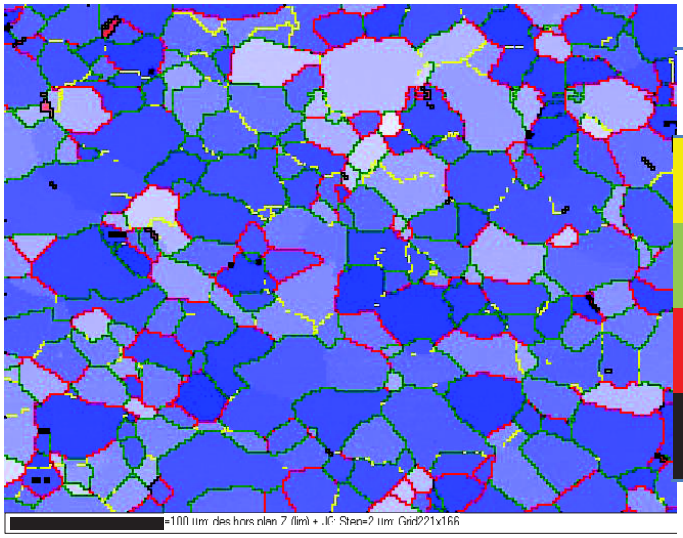


Figure IV.4: Cartographie EBSD des orientations de grains entre 0 et 20°

Les cartographies de la Figure IV.5, permettent de visualiser la désorientation des joints de grains. Les traits de couleur jaune mettent en évidence des désorientations comprises entre 0,5° et 3,5°, les traits de couleur verte et rouge mettent en évidence des désorientations comprises respectivement entre 3,5° et 7,5°, et 7,5 et 15,5°; les traits de couleur noire mettent en évidence les désorientations supérieures à 15,5°. Ces derniers sont notamment visibles aux interfaces entre les macles et les grains orientés "cube".



	Min	Max	Fraction en %
	0,5	3,5	17,3
	3,5	7,5	48,6
	7,5	15,5	31,1
	15,5	180	0,9

Figure IV.5: Cartographie EBSD illustrant la déviation par rapport à l'orientation cubique idéale jusqu'à 20° et la désorientation aux joints de grains, tableau donnant la proportion des joints de grains en fonction de la gamme de désorientation

Une cartographie EBSD à faible pas de mesure (20 nm), a également été faite à l'échelle d'un grain afin de vérifier l'homogénéité de la texture dans un même grain (Figure IV.6). Il s'agit d'un échantillon de NiW fourni par APERAM ayant subi un recuit de cristallisation et présentant quelques défauts de surface.

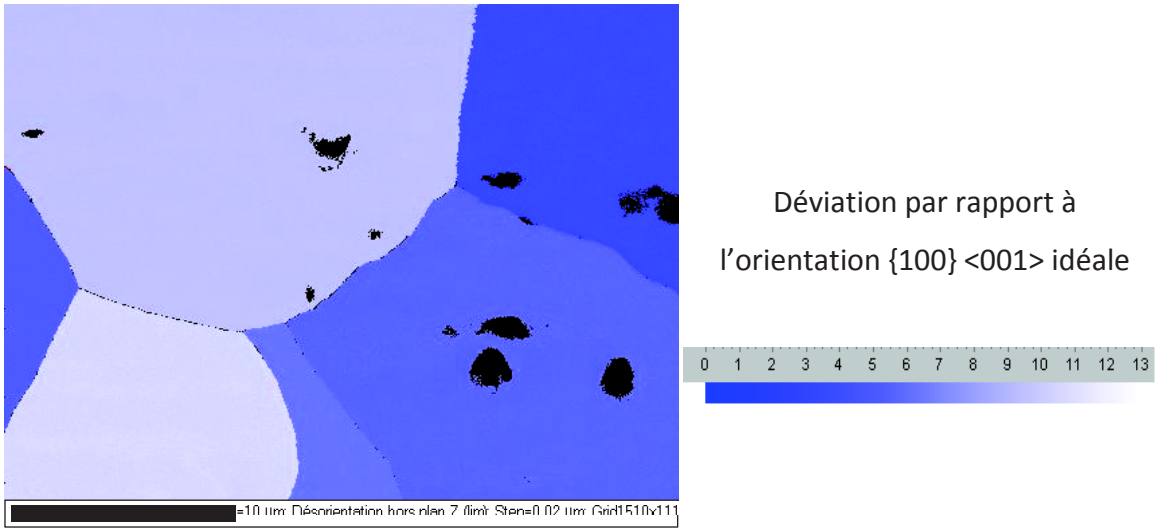


Figure IV.6: Cartographie EBSD à faible pas de grains de NiW

La figure IV.6 montre des zones de couleur bleue et des zones de couleur noire. Aucun gradient de couleur bleue n'est visible, la couleur est homogène dans un même grain. Ce qui prouve qu'il n'y a pas de déviation par rapport à l'orientation « cubique » idéale dans un même grain de NiW. Il se comporte donc comme un monocristal. Les pixels noirs représentent les points non indexés. C'est-à-dire les points pour lesquels le logiciel EBSD n'a pas pu associer une phase et une orientation. Comme cela a été décrit dans le chapitre III – partie III.2.2.2, un point non indexé peut avoir trois origines, soit le point est amorphe et non cristallisé, soit il y a superposition des clichés de Kikuchi, soit il y a un effet d'ombre dû à des rugosités de l'échantillon. Sur la figure, on peut supposer qu'il y a deux types de points non indexés de couleur noire. Les « grosses » zones noires situées au milieu des grains correspondent à des zones rugueuses. L'observation MEB en électrons secondaires confirme cet aspect (Figure IV.7). Les clichés de Kikuchi doivent se superposer aux joints de grains, et

par conséquent ils deviennent impossibles à indexer, ce qui se traduit par l'observation d'un pixel noir.

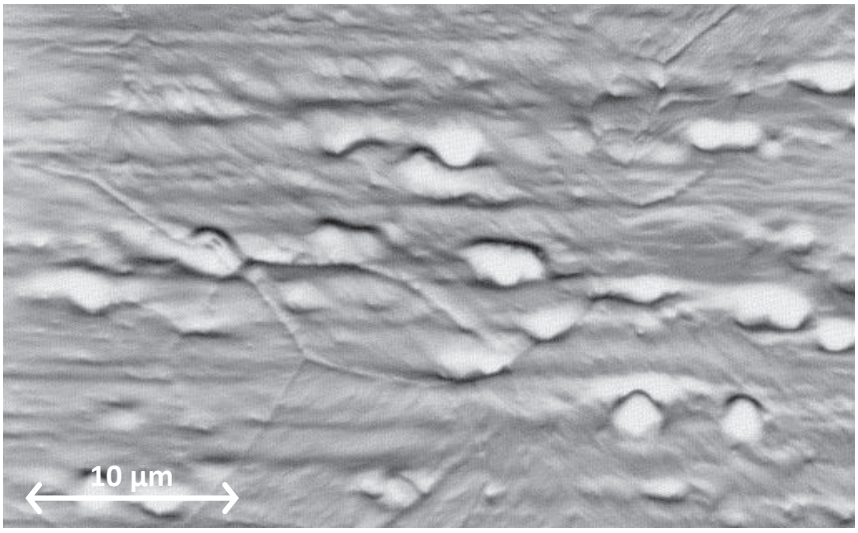


Figure IV.7: Observation MEB en électrons secondaires correspondant à la cartographie EBSD de la figure précédante

Pour résumer, après recuit de cristallisation, les échantillons de NiW présentent une texture cubique assidue et homogène dans chaque grain de NiW. La texture des échantillons de NiW fourni par APERAM est similaire à celle des échantillons d'EVICO.

IV.2. Influence des étapes de préparation du NiW sur la texture

IV.2.1. Rôle de la composition du métal

Dans le cadre de la thèse, trois coulées de NiW ont été réalisées par APERAM. Leur composition est résumée dans le Tableau IV.1. Seules la quantité et la nature des additifs varient en fonction des coulées.

Coulée	Compositions en % massique
TD 712	Ni-14%W / 0,01%C / 0,2%Mn /0,001%>Nb / 0,002%Al / 0,005%>B
TD 757	Ni-14%W / 0,01%C / 0,02%Mn / 0,02%Si / 0,007%P / 0,002%Mg
TD 758	Ni-14%W / 0,03%C / 0,02%Mn / 0,02%Si / 0,007%P / 0,0004%Mg
Eléments communs aux 3 coulées	0,001%<Ti / 0,0005%<S

Tableau IV.1: Composition des trois coulées élaborées par APERAM

Pour chacune des trois coulées, la température de recuit optimale a été déterminée dans la partie IV.3.2. de ce chapitre. Les désorientations et le pourcentage de texture cubique (Méthode des couronnes) ont été déterminés et sont résumés dans la figure IV.8.

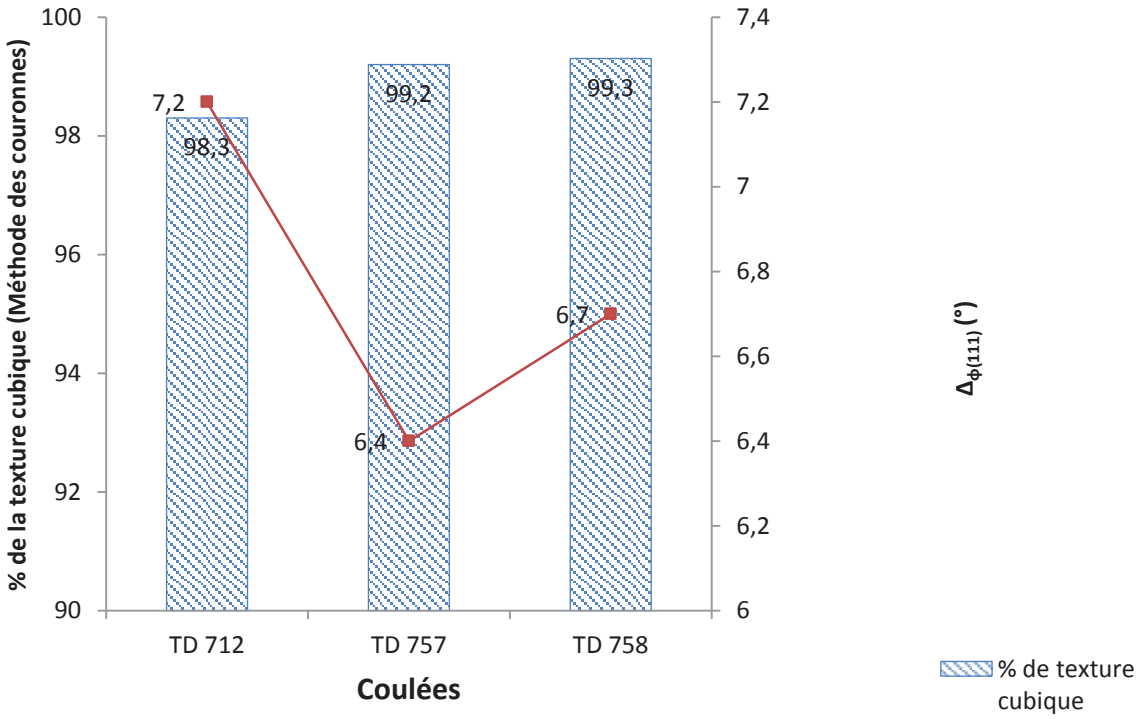


Figure IV.8: Pourcentage d'orientation cubique et désorientation dans le plan des trois coulées

La figure IV.8 montre que la coulée TD757 donne la désorientation entre les grains la plus faible, soit 6,4°. La coulée TD712 présente les désorientations les plus importantes. Les coulées TD757 et TD758 sont équivalentes en termes de pouvoir texturant, elles donnent des résultats voisins que ce soit en termes de pourcentage de texture cubique ou en termes de désorientation moyenne entre les grains. La coulée TD712 est en tout point inférieure aux coulées TD758 et TD757. La composition de la coulée, l'histoire métallurgique ou les deux cumulés peuvent expliquer les différences de texture entre les coulées. Le choix des composants de la coulée, les traitements métallurgiques ainsi certains savoir-faire sont propres à APERAM et ne font pas l'objet de ce travail. Ils ne seront donc pas développés en détails. Cependant l'ensemble des résultats présentés lors de ces travaux de thèse concernent la coulée TD712, car c'est le substrat métallique que nous avons eu à disposition en début de thèse.

IV.2.2. Différents types de laminage à froid

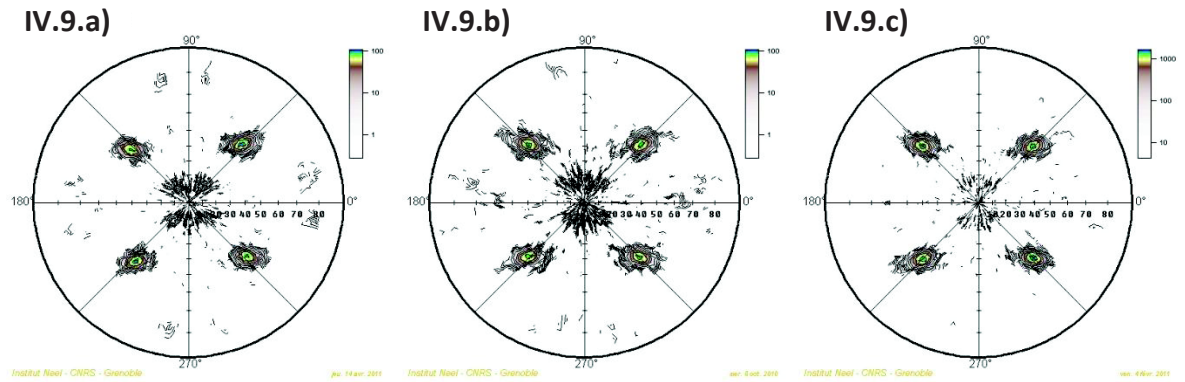
Différents types de laminage à froid ont été réalisés afin de déterminer leur influence sur la texture de cristallisation. Les différents laminages produits sont :

- le laminage unidirectionnel, la bande est laminée en conservant le même sens de laminage.
- Le laminage avec recuit intermédiaire à 750°C,
- Le laminage avec ou sans polissage mécanique intermédiaire.

Le recuit intermédiaire va permettre une annihilation et un réarrangement des dislocations, donc une homogénéisation des contraintes dans l'échantillon, et enfin la recristallisation primaire à petits grains. L'ensemble des échantillons provient de la même coulée fournie par APERAM (TD 712), et les recuits ont été faits avec une vitesse de montée en température lente (v=1°C/min) jusqu'à 1050°C pendant une heure, la descente en température correspond à la limite de refroidissement du four. Le résumé des désorientations est contenu dans le tableau IV.2 et les figures de pôles sont présentées figures IV.9.

Type de laminage	Unidirectionnel Sans recuit intermédiaire Sans polissage	Aller-retour Avec recuit intermédiaire Sans polissage	Aller-retour Sans recuit intermédiaire Sans polissage (=Standard)
% texture cubique	70	88	94,5
W_{DT}	7,7	8,9	8,3
W_{DL}	6,6	5,6	5,5
$\Delta_{\phi(111)}$	7,8	6,3	6,2

Tableau IV.2: Comparatif des désorientations obtenues pour des échantillons ayant subi différents types de laminage



Figures IV.9: Figures de pôle a) laminage unidirectionnel sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire, b) Laminage avec recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire c) laminage sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire

D'après les résultats du tableau IV.2, le laminage unidirectionnel présente une désorientation dans la direction transverse inférieure aux autres types de laminage. Cependant, le pourcentage de texture cubique est bien supérieur pour l'échantillon ayant été laminé de façon classique (aller-retour sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire). Les figures de pôles (Figures IV.9) illustrent ces chiffres. En outre, les composantes macles sont plus nombreuses dans les figures de pôles des échantillons laminés de façon unidirectionnelle et ayant subi un recuit intermédiaire en cours de laminage à froid (Figures. IV.7.a et IV.7.b). Ainsi le laminage aller-retour, sans recuit intermédiaire sera privilégié pour limiter les désorientations et les composantes macles.

IV.2.3. Etape de polissage mécanique intermédiaire

Le polissage mécanique intermédiaire correspond à un polissage mécanique au papier de verre de granulométrie de 80 µm. Il a été introduit en cours de laminage à froid de façon à améliorer l'état de surface des rubans métalliques. Après l'étape de laminage à froid standard (aller-retour sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire), les rubans présentent des sillons de laminage qui sont dus au transfert de rugosité des rouleaux de laminage. (Cf. Chapitre VI Partie VI.1.3). L'influence du polissage mécanique intermédiaire sur la texture a été étudiée, les résultats sont résumés dans le tableau IV.3.

Type de laminage	Aller-retour Sans recuit intermédiaire Polissage mécanique intermédiaire	Aller-retour Sans recuit intermédiaire Sans polissage mécanique intermédiaire
% texture cubique	82,3	94,5
W_{DT}	9,6	8,3
W_{DL}	5,5	5,5
$\Delta_{\phi(111)}$	6,5	6,2

Tableau VI.3 : Comparatif des désorientations d'un échantillon ayant subi un polissage mécanique intermédiaire et l'autre pas.

Les désorientations des deux types d'échantillons sont relativement proches. On notera cependant une désorientation dans la direction transverse légèrement plus importante pour le métal ayant subi un laminage avec polissage mécanique intermédiaire.

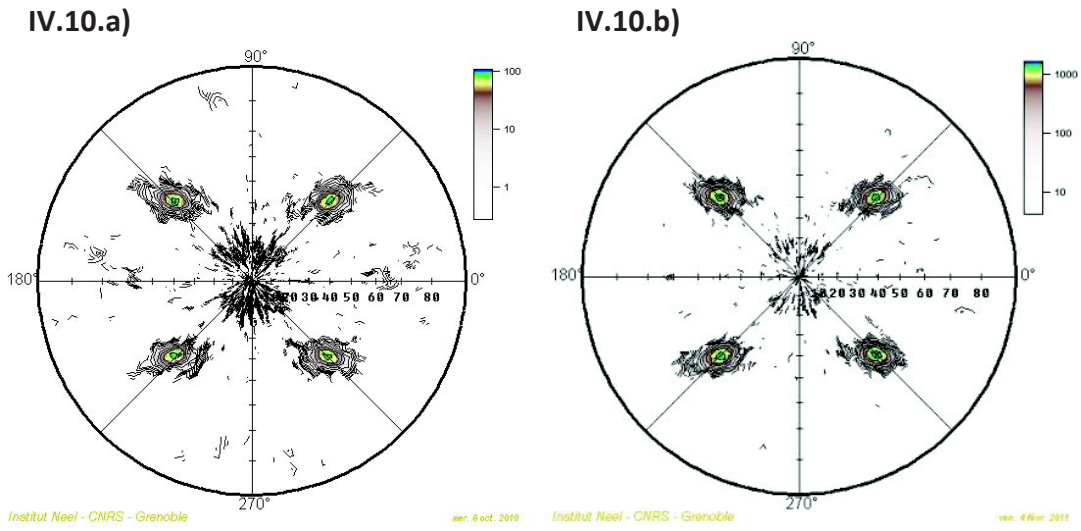


Figure VI.10: Figures de pôles a) laminage avec polissage mécanique intermédiaire b) sans polissage

Le pourcentage de texture cubique est bien supérieur pour l'échantillon ayant été laminé de façon classique (aller-retour sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire). Les figures de pôles (Figure IV.10) illustrent ces chiffres. En effet, les composantes macles sont plus nombreuses dans la figure de pôles de l'échantillon ayant subi un polissage mécanique intermédiaire en cours du laminage à froid. Le polissage mécanique intermédiaire pourrait introduire des contraintes en surface du matériau. Notons que sur une autre coulée, cet effet n'a pas été retrouvé. Ainsi, actuellement le laminage classique (aller-retour sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire) sera privilégié pour limiter les désorientations et les composantes macles. Nous verrons l'influence des rugosités crées lors du laminage à froid dans le chapitre VI.

IV.2.4. Electropolissage

La texture « cubique » et les désorientations entre grains ont été quantifiées au regard de la durée d'électropolissage statique. La figure IV.11 illustre les différents résultats obtenus. La texture « cubique » est en principe un phénomène de volume, avec une taille de grain qui approche l'épaisseur du substrat (Cf. Figure III.23 du chapitre III), à priori la surface du substrat ne peut pas influencer la recristallisation cubique. Par contre, la croissance

sélective de grains cubiques pourrait être influencée par les effets de surfaces. Si tel est le cas, l'orientation des grains cubiques devrait être influencée. Les macles ou autre orientation ne peuvent pas être privilégiées par l'électropolissage. En revanche localement, de façon indépendante de l'orientation cristallographique, une surface plane aura une énergie de surface minimale, ce qui favorisera la force motrice de croissance de grain (inversement pour une surface rugueuse).

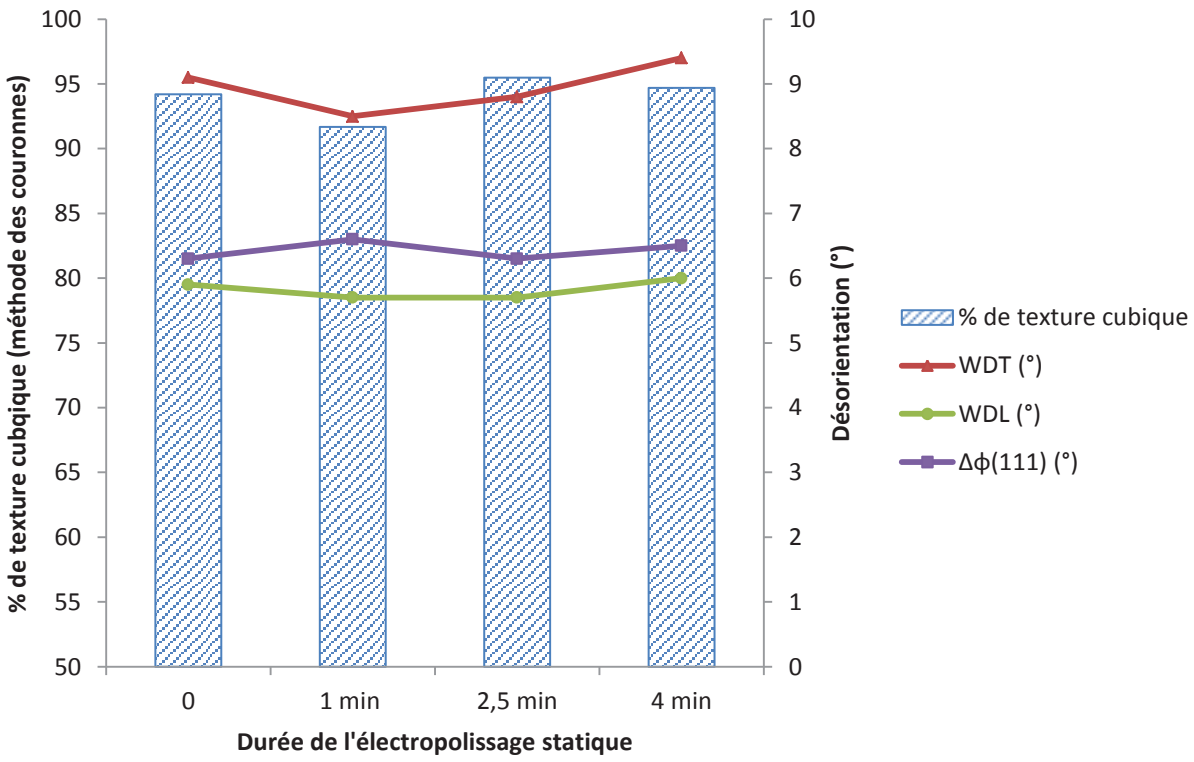


Figure IV.11: Pourcentage de texture cubique et désorientations mesurées par diffraction des rayons X en fonction de la durée d'électropolissage statique

La figure IV.11 ne montre pas de différence significative, ni en termes de pourcentages de texture cubique, ni en termes de désorientations. Les valeurs obtenues restent dans la marge de la barre d'erreur des mesures. De même, Wang et al montre que l'électropolissage n'affecte pas la désorientation dans le plan du substrat [1]. La désorientation de l'extrême surface a été évaluée par EBSD, les résultats sont présentés dans le tableau IV.4 et figure IV.12.

Durée de l'électropolissage (minutes)		0	1	4
% de texture cube *		99,5	98,9	99,2
Maximum de déviation*		7°	11°	11,5°
% de macles		0,9	0,7	0,7
% de joint de grains entre	0,5 et 3,5°	15,8	12,9	17,7
	3,5 et 7,5°	51,8	46,3	46,1
	7,5 et 15,5°	27,8	33,8	30,1
	15,5 et 180°	1,2	2,7	2,6

Tableau IV.4: Récapitulatif des analyses EBSD réalisées sur des échantillons électropolis en statique avec des durées différentes, * Entre 0 et 20° de déviation.

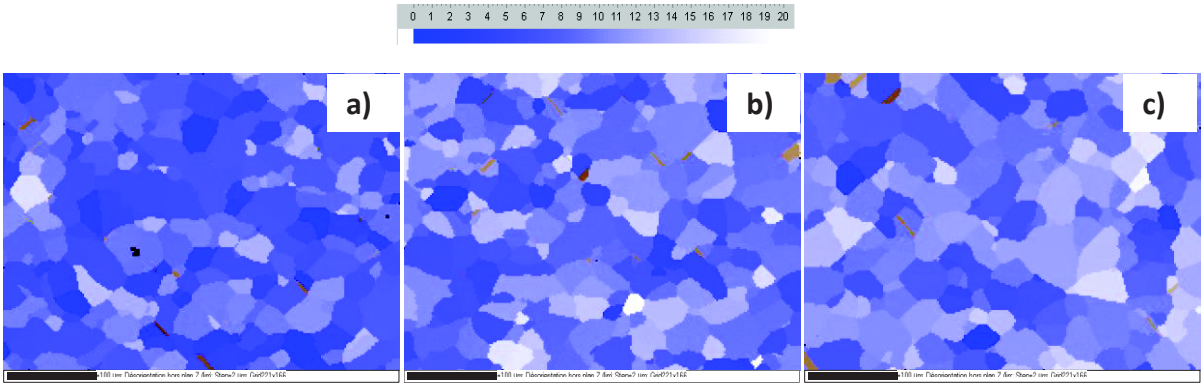


Figure IV.12: Cartographies EBSD de la texture {100}<001> de substrats électropolis a) 0 min, b) 1min et c) 4 min

Le pourcentage surfacique de texture cubique est quasiment équivalent pour l'ensemble des échantillons. L'échantillon non électropoli présente un maximum de déviation par rapport à l'orientation {100} <001> à 7° alors que les échantillons électropolis présentent ce même maximum aux alentours de 11°. Cet écart pourrait s'expliquer par un décalage de positionnement de l'échantillon lors de la prise de mesure.

IV.3. Influence des paramètres du recuit de cristallisation sur la texture

IV.3.1. Vitesse de montée en température

La vitesse de montée en température lors du recuit de cristallisation du NiW a été étudiée au regard des mesures par diffraction des rayons X et EBSD. La préparation des échantillons avant recuit de cristallisation du NiW (Laminage aller-retour, pas de recuit intermédiaire, pas de polissage mécanique intermédiaire et non électropoli) ainsi que le palier de température (1050°C) et la descente en température du recuit (200°C/h) sont identiques pour l'ensemble des échantillons comparés. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.5.

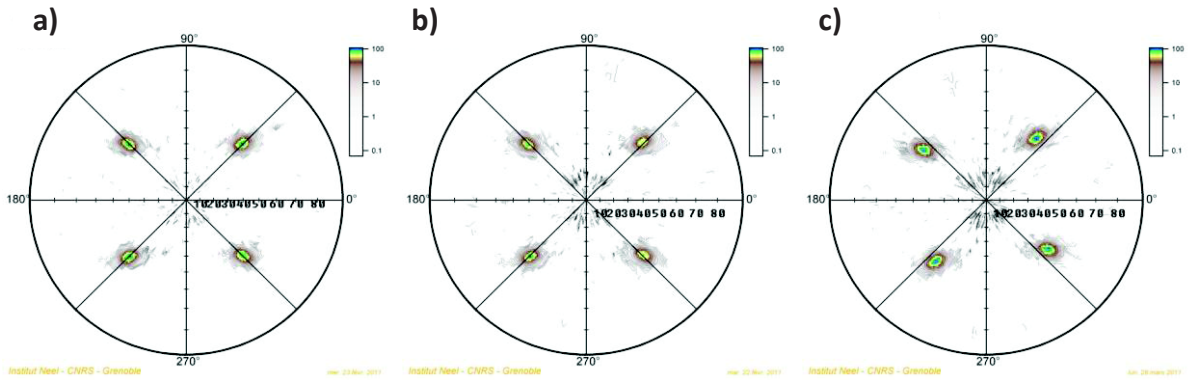


Figure IV.13: Figures de pôles (111) du nickel de substrats recuits à différentes température a) 1°C/min, b) 5°C/min et c) 10°C/min

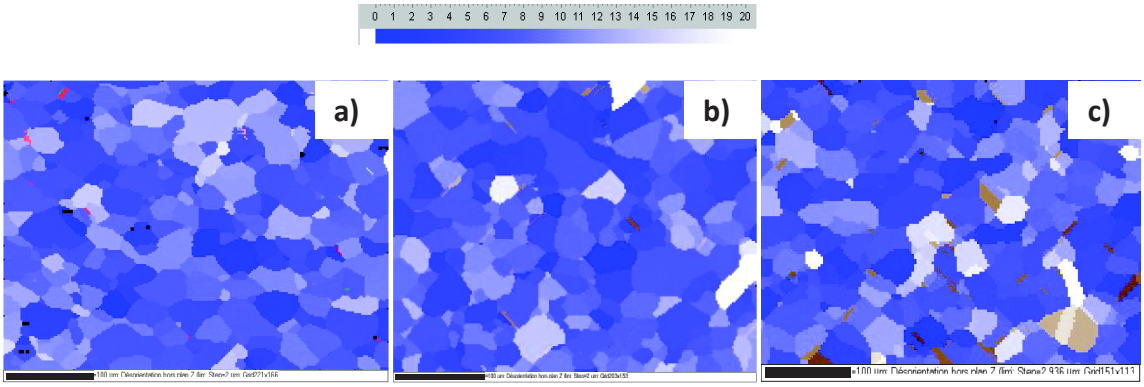


Figure IV.14: Cartographies EBSD de la texture {100}<001> de substrats recuits à différentes température a) 1°C/min, b) 5°C/min et c) 10°C/min

Vitesse de montée en température		1°C/min	5°C/min	10°C/min
% de texture méthode des couronnes		95	92,5	89,9
W_{DL}		5,6	5,7	5,5
W_{DT}		9	8,4	8,8
$\Delta_{\phi(111)}$		6,4	6,4	6,5
Maximum de déviation*		8,5	7,5	6,5
% de macle		0,06	3,5	4,6
% de joint de grains entre	0,5 et 3,5°	15,8	18,2	9,7
	3,5 et 7,5°	51,8	50,5	42,2
	7,5 et 15,5°	27,8	19	32,9
	15,5 et 180°	1,2	3,9	6,7

Tableau IV.5: Figures de pôle et cartographies EBSD pour différentes vitesses de montée en température, * Entre 0 et 20° de déviation

Les valeurs des désorientations dans le plan et hors du plan sont équivalentes (en considérant l'écart type de la variation des mesures de répétabilité) quelle que soit la vitesse de montée en température du recuit de cristallisation. Pour 1, 5 et 10°C/min les désorientations hors du plan dans la direction de laminage sont respectivement de 5,6°, 5,7° et 5,5° ± 0,2° ; hors du plan dans la direction transverse de 9°, 8.4°, et 8.8° ± 0,4° et dans le plan de 6,4°, 6,4° et 6,5° ± 0,1°. On remarque cependant une large augmentation du pourcentage de composantes macles, sur les figures de pôles (111) et sur les cartographies

EBSD, pour l'échantillon recuit avec une vitesse de montée en température rapide (4,6 % de macles en surface de l'échantillon recuit avec une vitesse de montée en température de 10°C/min au lieu de 0,06% pour celui recuit à 1°C/min) .

Lorsque que la vitesse de montée en température est lente (1°C/min), la présence d'une texture « cubique » aigüe peut s'expliquer par une durée suffisante dans la gamme de température de 600 à 700°C correspondant à l'étape de germination nucléation et au début de la recristallisation. La vitesse de montée en température a un rôle majeur dû à l'effet cinétique, les germes cubiques sont les plus stables thermodynamiquement mais les moins mobiles. Une vitesse lente de montée en température permet donc d'obtenir un nombre de défauts et une densité de dislocations minimums (Cf. Chapitre II, partie II.1.1.2), ce qui empêcherait le développement ultérieur de macles et ainsi la formation d'une texture « cube » aigüe.

Les résultats présentés dans tableau V.6 et figure V.16 illustrent l'effet de la vitesse de montée en température sur la qualité de la couche de LZO. Des échantillons recuits avec différentes vitesse de montée en température ont été recouverts de LZO, puis les intensités des pics [400] du LZO ont été mesurées, et les cartographies EBSD ont été réalisées.

		1°C/min	5°C/min	10°C/min
I[400] LZO Cps/s		89	84,6	60,6
% de LZO cristallisé {100}<011> *		99,7	94,2	82,6
Maximum de déviation*		4,5	7	6
% de joint de grains entre	0,5 et 3,5°	42,4	46	39,2
	3,5 et 7,5°	40,1	33	37,8
	7,5 et 15,5°	17	20,7	22,7
	15,5 et 180°	0,5	0,3	0,3

Tableau IV.6: Récapitulatif de la qualité de la couche de LZO en fonction de la vitesse de montée en température
*** Entre 0 et 20° de déviation.**

Le tableau V.6 montre que le pic [400] et le pourcentage de LZO cristallisé {100}<011> sont plus intenses lorsque la vitesse de montée en température est lente. Les proportions de joints grains désorientés sont identiques dans chaque gamme de désorientation. De la

même façon qu'en figures IV.14, on notera l'augmentation des croissances exagérées et des grains fortement désorientés (grains noirs) lorsque la vitesse de montée en température augmente (Figure IV.16). Cet effet est visible sur les cartographies EBSD où on peut observer la présence d'un grain exagéré.

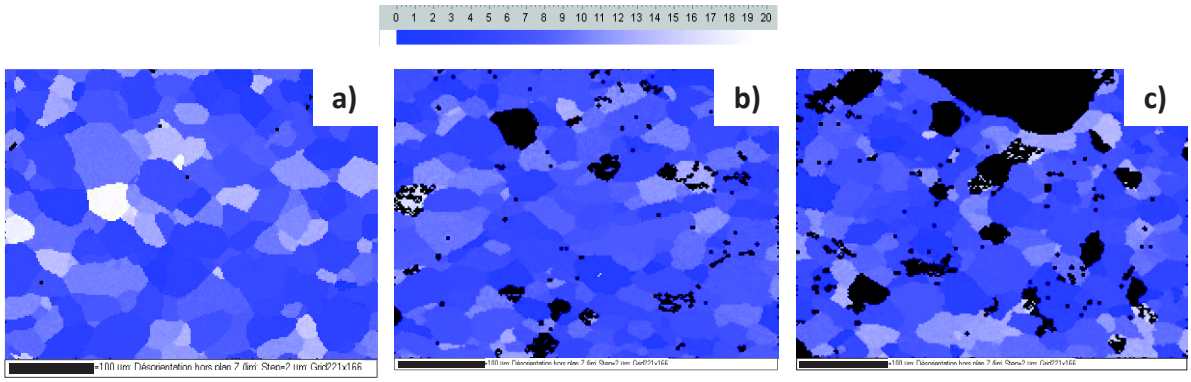


Figure IV.15: Cartographie EBSD du Lo sur des substrats recuits a) 1°C/min, b) 5°C/min, c) 10°C/min

Ceci confirme qu'une montée en température élevée lors du recuit de texturation est néfaste à la qualité de la couche de LZO. L'épitaxie hétérogène de LZO {100} <011> n'est possible qu'à partir de grains de NiW faiblement désorientés.

IV.3.2. Palier

Le choix de la température et de la durée du palier du recuit de cristallisation est primordial. La température devra être la plus élevée possible, sans qu'il y ait développement de la croissance exagérée afin d'obtenir la meilleure texture « cubique » possible.

IV.3.2.1. Température

Cette partie de l'étude a été réalisée par plusieurs recuits de texturation avec des températures de palier différentes : vitesse de montée en température de 50°C/h, jusqu'à T_p (Température du palier) maintien 1h puis refroidissement rapide, sous atmosphère H_2. Pour

chaque coulée (Cf. tableau IV.1), les températures du palier de texturation testées sont résumées dans le tableau IV.7.

Coulées	Température T_p en (°C)					
TD712	1000°C	1010°C	1020°C	1030°C	1040°C	1050°C
TD757	1000°C	1020°C	1040°C	1060°C	1080°C	1100°C
TD758	1000°C	1020°C	1040°C	1060°C	1080°C	1100°C

Tableau IV.7: Récapitulatif des températures T_p appliquées.

Dans un premier temps, la taille de grain correspondant au début de la croissance anormale est définie en traçant le graphique de la distribution des grains en fonction de leur taille (Figure IV.16).

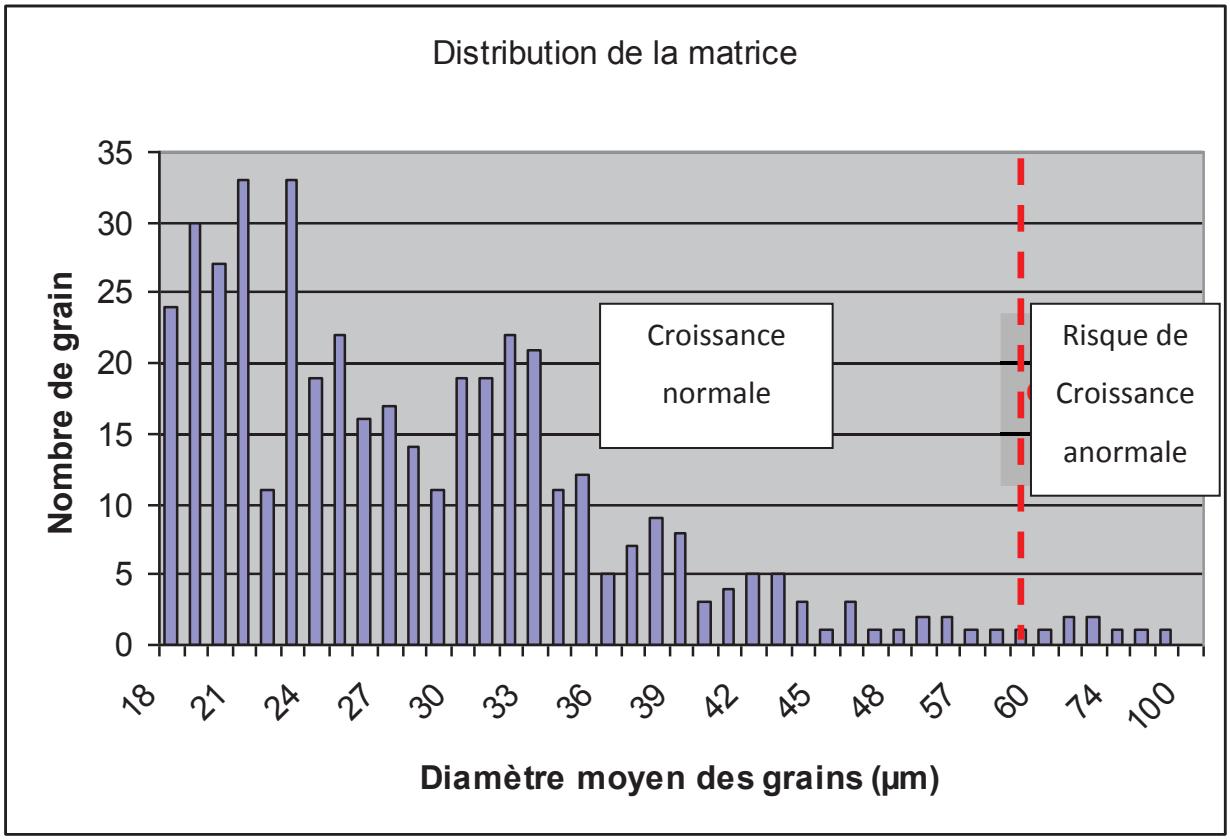


Figure IV.16: Distribution des grains en fonction de leur diamètre moyen

La figure IV.17 montre que le diamètre moyen des grains de la matrice est compris entre 20 et 25 µm. A partir de 90 µm, le nombre de grains en fonction du diamètre moyen ne correspond plus à une loi de distribution. A partir de cette observation, nous avons déterminé une zone, entre 60 et 100 µm, où le risque d'apparition de croissance anormale était fort. Au-delà de 100 µm de diamètre, le domaine de la croissance anormale est atteint. Le début de la croissance anormale a été défini à 4 fois le diamètre moyen des grains de la matrice, soit à partir de 80 µm.

Les figures IV.17 correspondent aux micrographies obtenues après recuit de cristallisation à 1000°, 1020°, 1030°C et 1040°C.

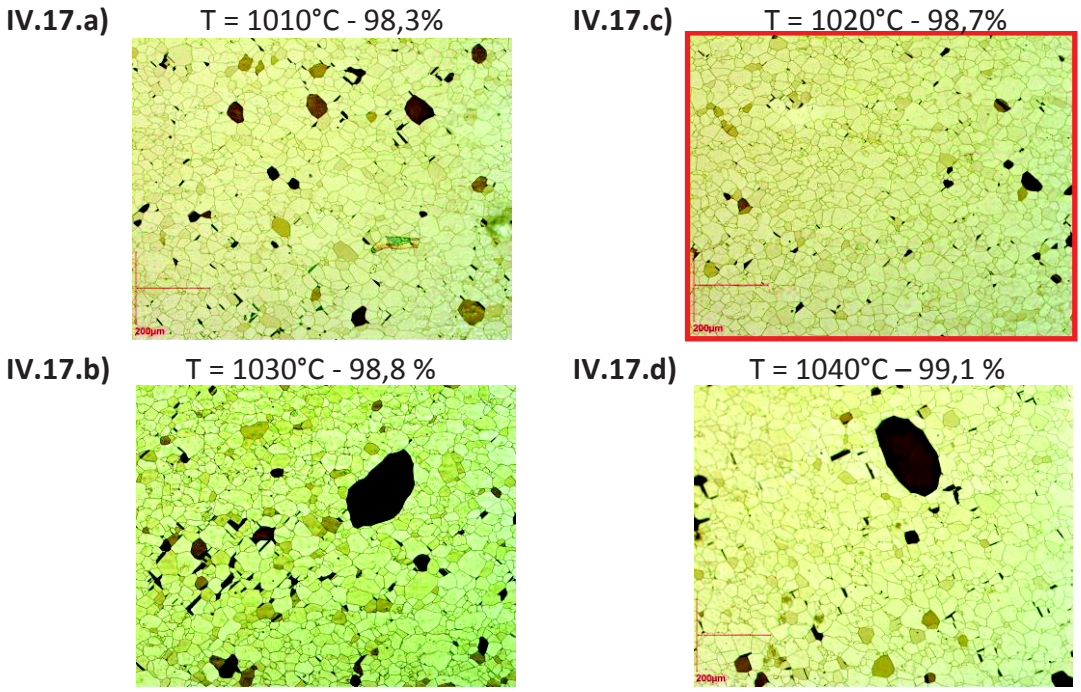


Figure IV.17: Analyse micrographique de la coulée TD712 en fonction de la température du palier de recuit. Pourcentage de texture « cubique » associé déterminé par la méthode des couronnes.

Les figures IV.17 résument les informations issues de la quantification de texture cubique et de l'analyse micrographique de la coulée TD712 pour les différentes températures étudiées. D'après la figure IV.17.b, les grains de croissance anormale apparaissent à partir d'un recuit à une température de palier de 1030°C avec un pourcentage de texture cubique de 98,8%. La température de recuit de texturation optimale pour la coulée TD712 a donc été fixée à 1020°C (Micrographie encadrée en rouge).

Un travail identique a été fait pour les deux autres coulées. Les figures IV.19 sont un récapitulatif des résultats obtenus sur la coulée TD758.

IV.18.a)	IV.18.b)	IV.18.c)
T = 1020°C - 99,3%	T = 1040°C - 99,3%	T = 1080°C - 99,6%

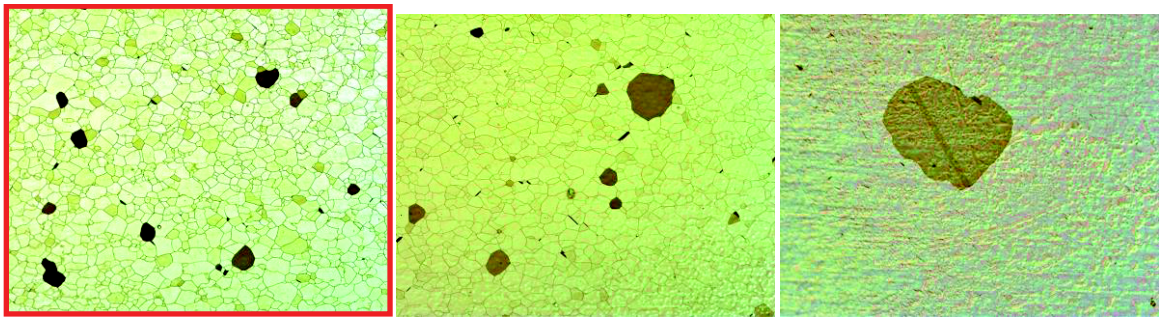


Figure IV.18: Analyse micrographique de la coulée TD758 en fonction de la température du palier de recuit. Pourcentage de texture « cubique » associé déterminé par la méthode des couronnes.

La croissance anormale est présente à partir de 1040°C (Figure IV.18.b) avec un pourcentage de texture cubique de 99,3%. La température de recuit de texturation optimale a été fixée à 1020°C pour la coulée TD758 (Micrographie encadrée en rouge).

Enfin, les figures IV.19 représentent les résultats obtenus à partir de la coulée TD 757.

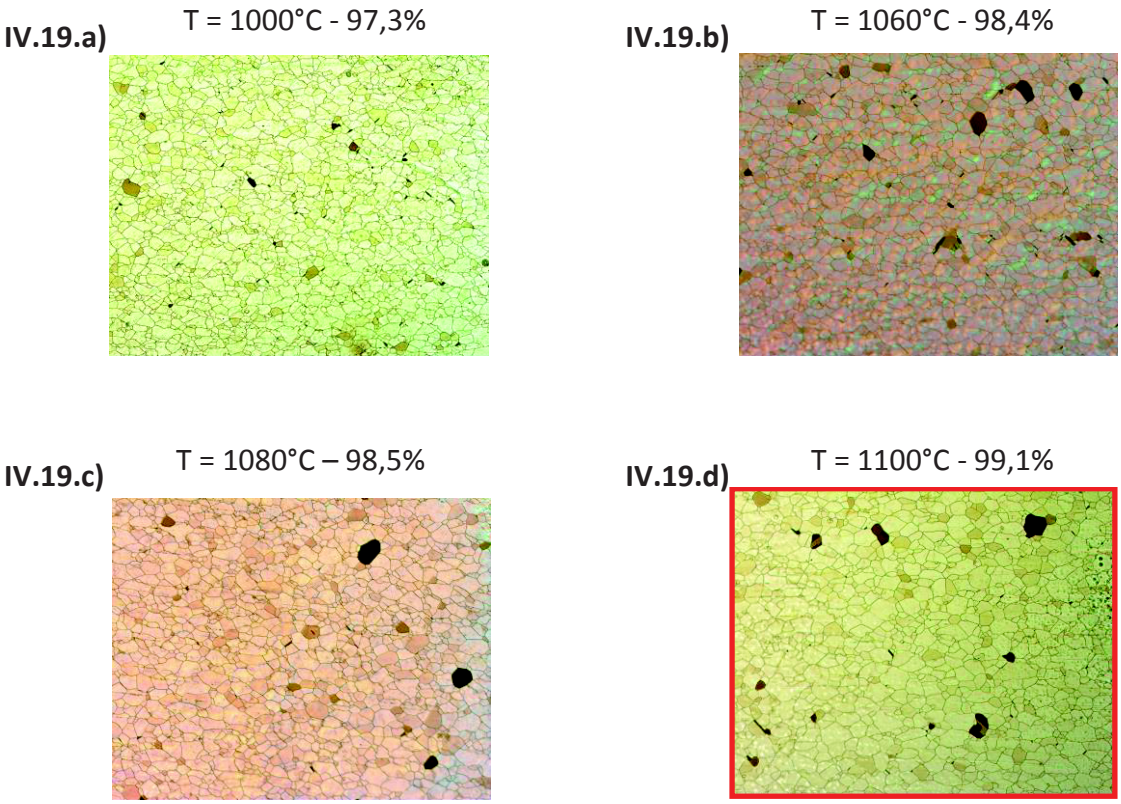


Figure IV.19: Analyse micrographique de la coulée TD757 en fonction de la température du palier de recuit. Pourcentage de texture « cubique » associé déterminé par la méthode des couronnes.

La coulée TD757 ne montre pas de présence de croissance anormale dans la gamme de température comprise entre 1000°C et 1100°C. Le meilleur pourcentage de texture cubique, soit 99,2%, est obtenu pour une température de 1100°C. La température de recuit optimale est donc fixée à 1100°C, afin d'obtenir la meilleure texture « cubique » possible. (Micrographie encadrée en rouge).

Pour chacune des trois coulées, une température optimale de palier du recuit de texturation a été déterminée afin de maximiser le pourcentage de texture cubique tout en évitant la formation de croissance exagérée. La température optimale de recuit de texturation a été déterminée à 1010°C pour la coulée TD712 et 1020°C pour la coulée TD758. Concernant la coulée TD757, la température optimale du palier de recuit de texturation a été fixée à 1100°C. Cependant contrairement aux deux autres coulées, aucune

croissance exagérée n'a été observée. La croissance anormale est susceptible d'apparaître au-delà de 1100°C.

IV.3.2.2. Durée

Plusieurs recuits de texturation avec des durées de palier différentes, 0min, 10 min, 60 min et 180 min ont été réalisés sur la coulée TD 712: vitesse de montée en température de 50°C/h, jusqu'à 1050°C puis refroidissement rapide, sous atmosphère ArH_2. Les résultats sont illustrés sur la figure IV.20.

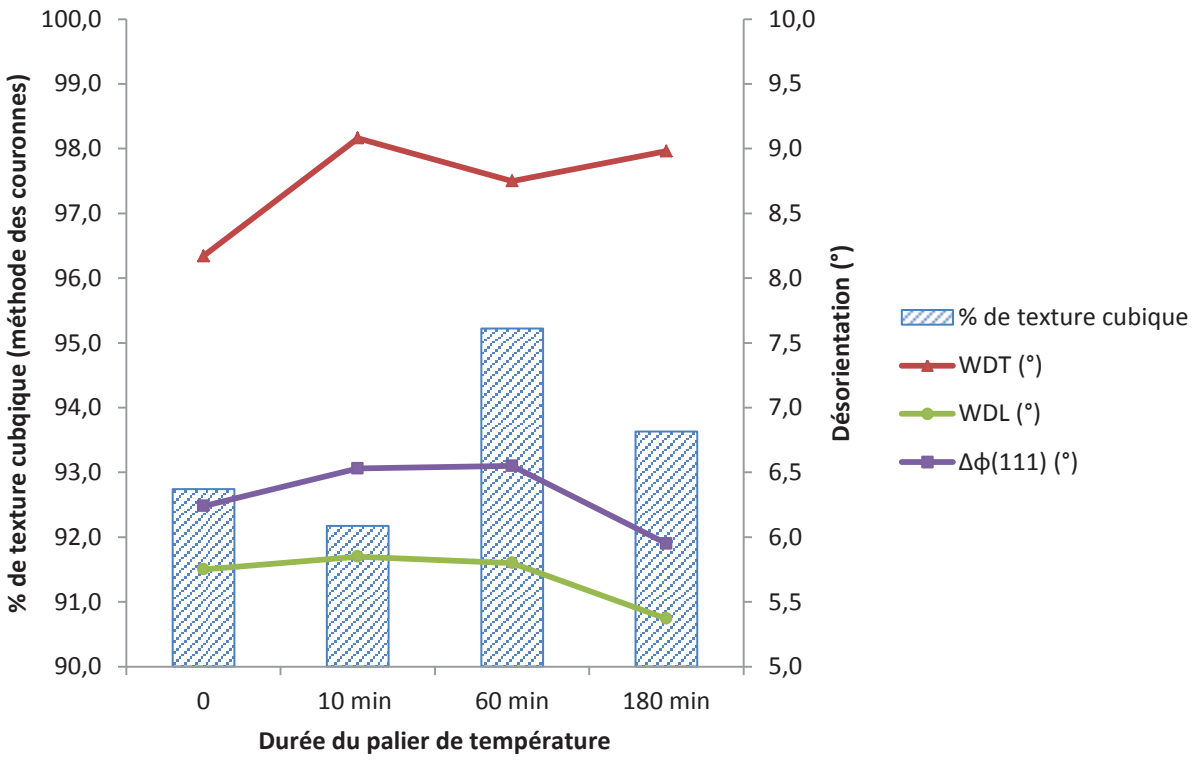
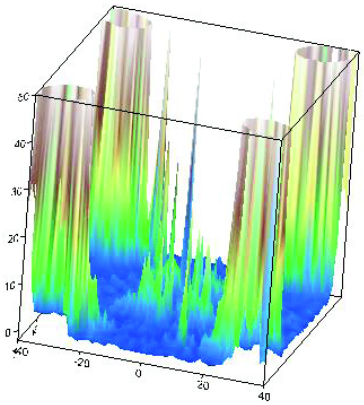


Figure IV.20: Pourcentage de texture cubique et désorientations mesurées par diffraction des rayons X en fonction de la durée du palier du recuit de cristallisation du NiW

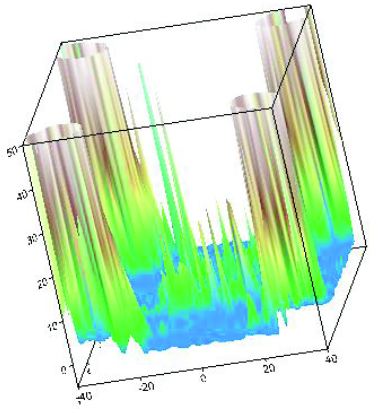
La texture de l'échantillon ayant eu un recuit de cristallisation du NiW avec un palier de 60 min montre le pourcentage de texture cubique (méthode des couronnes) le plus élevé. Cependant les différences sont minimes et la croissance anormale n'est pas prise en

compte dans les mesures de DRX. . Les composantes macles peuvent être plus facilement appréciées sur les figures de pôles (111) du nickel en 3D (Figures IV.21)

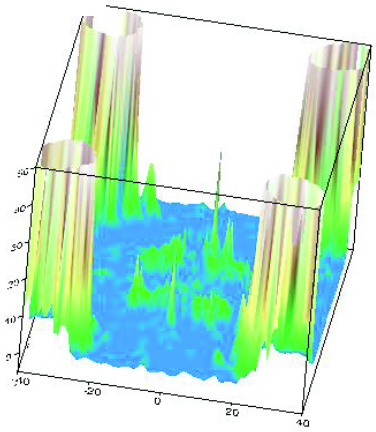
IV.21.a)



IV.21.b)



IV.21.c)



IV.21.d)

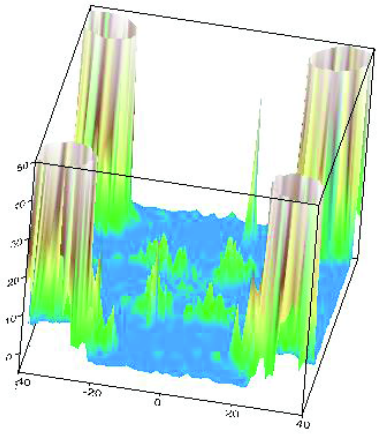


Figure IV.21: Figure de pôles (111) du Ni pour des recuits avec temps de palier de 16.a) 0 min, 16.b) 10 min, 16.c) 60 min, 16.d) 180 min

Les composantes macles, c'est-à-dire les pics au centre de la figure de pôles, sont plus importantes sur les échantillons de NiW ayant subi un recuit avec une faible durée de palier, 0 et 10 min. La composante macles est la plus faible pour l'échantillon ayant eu un palier de cristallisation de 60 min, ensuite cette composante augmente avec la durée de palier (180min). C'est pourquoi la durée de palier choisi est de 60min.

On notera l'effet de l'augmentation de la durée du palier de texturation du NiW à 1050°C sur la couche de LZO. En effet, lorsque la durée du palier à 1050°C est de 3h l'intensité du pic [400] du LZO se détériore considérablement. Dans le chapitre IV, il a été montré qu'un palier de cristallisation de 3h à 1050°C est trop long, et l'étape de croissance anormale est atteinte, un pourcentage important de la surface n'est pas orientée {100} <001>, et ne peut donc pas être épitaxiée. Ce qui est cohérent avec les faibles intensités des pics [400] présentées dans le tableau V.2. Le pourcentage élévé de texture « cubique » déterminé par la méthode des couronnes s'explique par le fait que la croissance anormale n'est pas prise en compte dans les mesures DRX.

IV.4. Conclusion

L'orientation cristalline de la surface après l'étape de recuit de cristallisation du NiW a été largement caractérisée afin de trouver les conditions de recuit statique du NiW reproductibles permettant l'épitaxie de LZO, et d'isoler les caractéristiques du procédé de recuit qui contrôlent la texturation adéquate. La texture cubique obtenue après recuit de cristallisation du NiW est comparable à la texture des substrats fournis par EVICO. La texture du substrat métallique dépend de l'histoire métallurgique et de la composition des trois coulées considérées. Une grande partie des résultats présentés lors de ces travaux de thèse concernent la coulée TD712, car c'est la coulée que nous avons eu à disposition le plus rapidement. Les laminages à froid unidirectionnels et avec recuit intermédiaire ainsi qu'une étape de polissage mécanique de la bande en cours de laminage à froid induisent des composantes macles. C'est pourquoi le laminage standard (aller-retour sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire) a été privilégié. L'électropolissage n'induit pas de changement dans la texture. Les paramètres du recuit de cristallisation du NiW à privilégier pour obtenir une texture « cubique » aigüe sont une vitesse lente de montée en température, et une température de palier adaptée à la coulée dont le ruban est issu.

Chapitre V Réseau de soufre *C(2x2)*

CHAPITRE V RESEAU DE SOUFRE *C(2X2)* **146**

V.1. CARACTERISTIQUES DE LA COUCHE DE SOUFRE **147**

V.2. COMMENT CREER UNE COUCHE DE SOUFRE EN SURFACE DU NICKEL NIW **151**

V.2.1. ADSORPTION 151
V.2.2. SEGREGATION DE SOUFRE EN SURFACE PAR DIFFUSION 156
V.2.2.1. Durée de diffusion 157
V.2.2.2. Introduction d'un palier pendant la descente en température 158
V.2.2.3. Recuit additionnel 159

V.3. ETUDE DU SOUFRE SEGREGE EN SURFACE **160**

V.3.1. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE RECUIT SUR LA QUANTITE DE SOUFRE EN SURFACE 160
V.3.2. HOMOGENEITE DE LA COUCHE DE SOUFRE 162
V.3.2.1. Zones rugueuses *163*
V.3.2.2. Cas particulier des macles *165*

V.4. CONCLUSION **169**

V.5. RÉFÉRENCES **170**

La texture « cubique » du substrat métallique RABiTS est un pré-requis indispensable pour l'épitaxie de couche tampon [1]. Ce chapitre fait le point sur un autre paramètre indispensable à l'épitaxie de couche tampon : la présence d'un réseau *C(2x2)* de soufre en extrême surface du NiW. Le soufre fait la liaison entre le substrat métallique et l'oxyde de la couche tampon. La première partie de ce chapitre résumera les caractéristiques de la couche de soufre : présence de soufre en extrême surface des échantillons de NiW, organisation de la couche de soufre en un réseau *C(2x2)* et démonstration du rôle du soufre. Ensuite, nous montrerons qu'il existe deux méthodes pour amener le soufre en surface :

- Par adsorption et reconstruction de surface
- Par ségrégation et diffusion

Nous détaillerons les résultats obtenus suite à une ségrégation du soufre en surface du NiW.

V.1. Caractéristiques de la couche de soufre

La croissance par épitaxie d'une couche tampon d'oxyde sur des substrats métalliques de NiW est une étape critique. En effet, le procédé fait intervenir une interaction entre deux surfaces qui ont des propriétés chimiques et électriques très différentes. La nucléation d'une couche de LZO est favorisée par la présence d'une sur-structure monoatomique *C(2x2)* de soufre à la surface du substrat métallique. La présence de soufre en surface a été mise en évidence grâce à des analyses XPS et RHEED. L'échantillon caractérisé provenant d'APERAM a été recuit rapidement, v=10°C/min, jusqu'à 1050°C pendant 60 minutes puis a subi une étape d'adsorption décrite dans ce chapitre en partie 5.2.1. Le profil obtenu par analyse XPS est présenté Figure V.1.

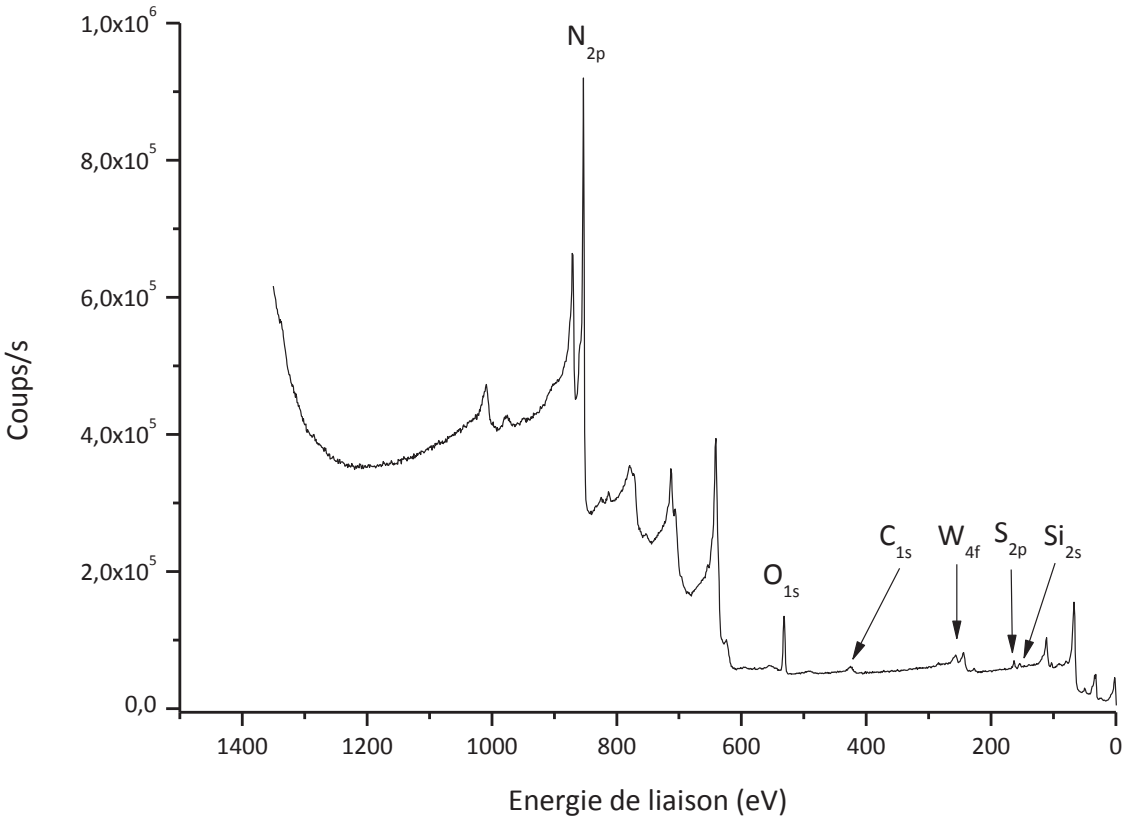


Figure V.1: Profil XPS et position des pics des éléments composants la surface

Le profil XPS de la Figure V.1 prouve la présence de nickel (Ni_{2p}), d'oxygène (O_{1s}), de carbone (C_{1s}), de tungstène (W_{4d}), de soufre (S_{2p}) et de silicium (Si_{2s}) en surface du substrat de NiW. Préalablement à l'analyse XPS, cet échantillon de NiW a été abrasé progressivement par un faisceau d'argon afin d'enlever la couche de contamination atmosphérique, d'identifier les espèces présentes en extrême surface, et surtout pour obtenir le profil de composition de la surface en fonction de l'épaisseur abrasée.

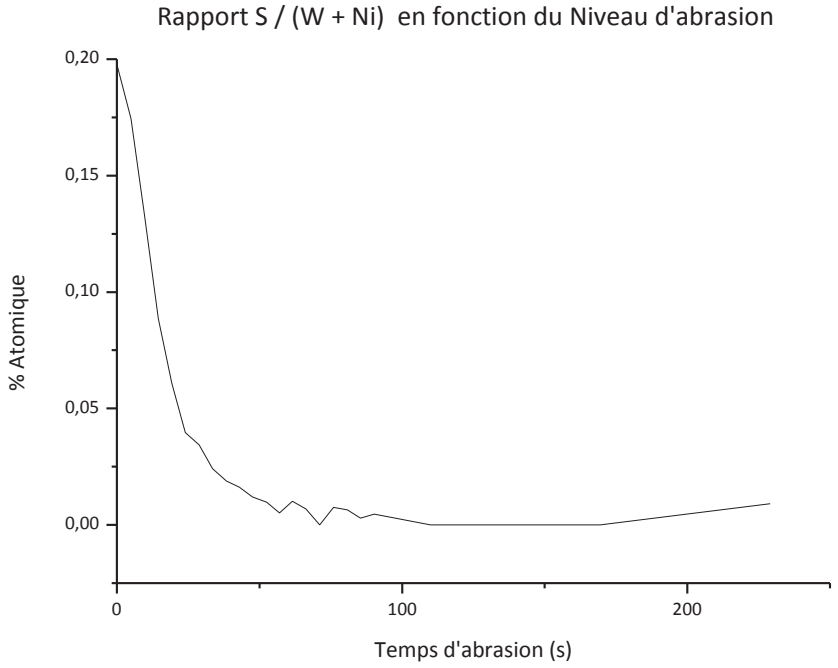


Figure V.2: Quantité de soufre détectée par XPS en fonction de la durée d'abrasion

La Figure V.2 montre la quantité de soufre détectée par XPS en fonction de la durée d'abrasion. La concentration volumique en soufre dans cet échantillon est inférieure à 5 ppm. La courbe possède un maximum de 0,2 % atomique pour une durée d'abrasion de 10 secondes puis décroît jusqu'à 0% pour un temps d'abrasion de 100s. Cela prouve la ségrégation du soufre en extrême surface de l'échantillon.

Dans l'article publié en 2011 par Li [2], l'organisation atomique en une structure *C(2x2)* est mise en évidence grâce à la méthode RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction). Cette méthode est utilisée pour étudier la structure et la symétrie des surfaces [3–5]. Il est nécessaire de travailler en incidence rasante pour avoir accès à la structure des premiers plans atomiques de surface.

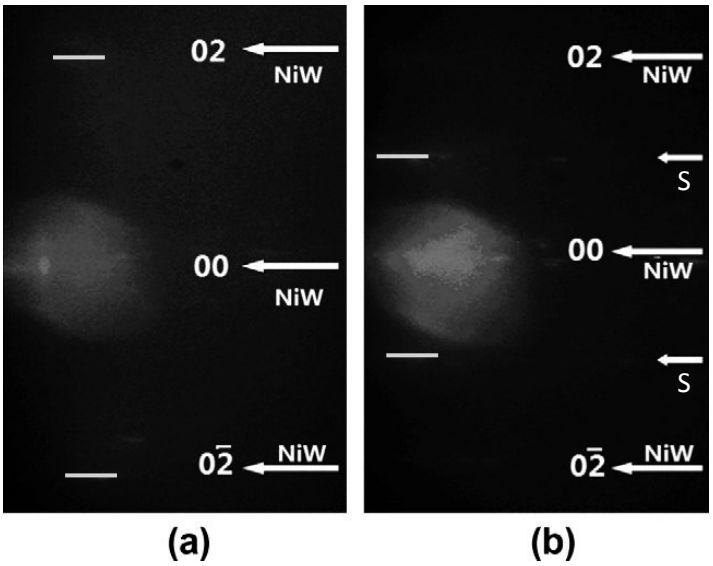


Figure V.3: Analyse de la structure de surface de substrat Ni–5at. % traité par sulfuration avec la direction du faisceau d'électrons incidents parallèle à <220>NI a) avant traitement de sulfuration b) après traitement de sulfuration

La Figure V.3 montre que l'espace entre les deux stries diffractées est divisé par deux après le traitement de sulfuration, si le faisceau d'électrons est parallèle à la direction <220> du NiW. Les résultats RHEED prouvent qu'une sur-structure *C(2x2)* de soufre a bien été obtenue sur le substrat de NiW grâce au procédé de sulfuration.

Cette sur-structure de soufre favorise les liaisons S-O avec la couche d'oxyde et donc la nucléation du film de LZO sur la surface métallique du Ni. La qualité de la couche tampon dépend fortement de cette couche de soufre. Si le traitement de sulfuration est incomplet et que la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte (< 50%), la couche a tendance à croître selon des directions cristallographiques non souhaitées [6].

Les analyses XPS ou Nano Auger n'ayant pas pu être réalisées pour l'ensemble des échantillons, une caractérisation indirecte de la présence de soufre a été faite par la comparaison de l'intensité du pic [400] du LZO obtenu par diffraction des rayons X.

V.2. Comment créer une couche de soufre en surface du nickel NiW

Le soufre peut être déposé en surface par adsorption de H_2S ou ségrégé à partir du soufre déjà contenu dans le volume (Figure V.2). Les résultats obtenus après le procédé d'adsorption utilisé vont être décrits, puis nous verrons comment les paramètres du profil de recuit du NiW modifient la qualité du dépôt de LZO et comment ces paramètres sont liés à la quantité de soufre ségrégée en surface.

V.2.1. Adsorption

De la façon décrite dans la référence [2], un procédé d'adsorption du soufre a été mis en œuvre au CRETA en 2006. Il s'agit de faire un prétraitement de désorption des molécules physisorbée par activation thermique à 650°C sous vide primaire, puis de mettre l'échantillon dans une atmosphère de H_2S à 1000ppm pendant 30 minutes à température ambiante, afin d'adsorber des atomes de S en surface du NiW après dissociation de H_2S. Ensuite sous vide primaire, un recuit avec palier à 850°C pendant 30 minutes sous Ar-5%H_2 est appliqué afin d'ôter l'excédent de soufre, et de laisser une ou quelques monocouches atomiques de soufre en surface du NiW. La Figure V.4 montre le profil thermique et les différentes atmosphères dans lesquelles est placé l'échantillon afin d'adsorber du soufre en surface. Cette étude avait montré la possibilité de « réparer » la surface d'un substrat dont les caractéristiques ne permettaient pas d'épitaxier du LZO de façon reproductible.

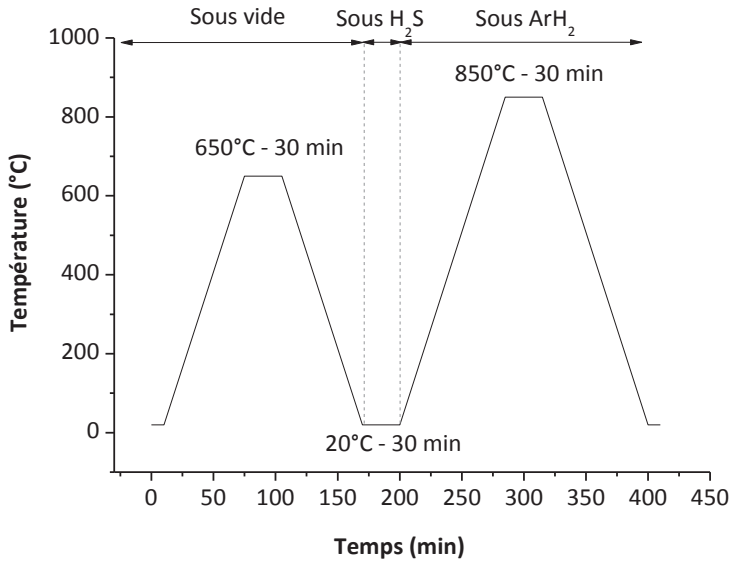


Figure V.4: Schéma du profil thermique appliqué lors de l'adsorption du soufre

En 2009, des travaux non publiés du CRETA ont montré que cette étape d'adsorption du soufre ne donnait pas toujours des résultats aussi nets. La Figure V.5 est un rappel des résultats obtenus alors, avec et sans adsorption de soufre (l'étape d'adsorption du soufre ayant était faite sans prétraitement sous vide) sur des échantillons de NiW provenant d'APERAM recuits rapidement v=1°C/min jusqu'à 1050°C pendant 60 minutes. Rappelons que lorsque le LZO est cristallisé et épitaxié sur le substrat de NiW, un seul pic de diffraction est présent à 33,3°, il s'agit du pic [400] du LZO. Les barres bleues et rouges représentent l'intensité du pic [400] du LZO obtenue respectivement sur des échantillons ayant subi l'étape d'adsorption du soufre précédemment décrite, et l'autre sur des échantillons n'ayant pas subi d'adsorption. Dans tous les cas, les mesures ont été réalisées et mesurés dans des conditions soigneusement identiques (puissance de la source RX, surface irradiée, positionnement…).

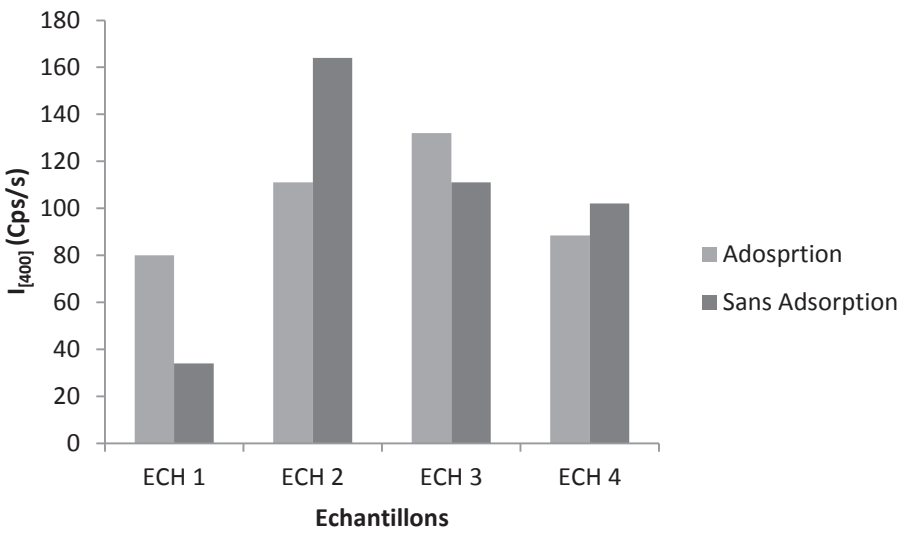


Figure V.5: Intensité $I_{[400]}$ de 4 échantillons ayant subi une durée d'électropolissage différente mais un recuit identique v= 1°C/min - 1050°C – 60 min, avec et sans étape d'adsorption de soufre

L'intensité du pic $I_{[400]}$ du LZO des échantillons 1 et 3 est supérieure pour les échantillons ayant subi une étape d'adsorption du soufre. Les échantillons 2 et 4 n'ayant pas subi d'étape d'adsorption montrent un pic $I_{[400]}$ du LZO supérieur. Ces résultats montrent parfois une amélioration après adsorption de soufre mais de façon non reproductible.

Dès le début de ces travaux de thèse, nous avons repris le même protocole d'adsorption du soufre en surface, sans prétraitement sous vide, sur l'ensemble des échantillons de NiW provenant d'APERAM recuits lentement v=1°C/min, jusqu'à 1050°C sous Ar-5%H_2 pendant une heure.

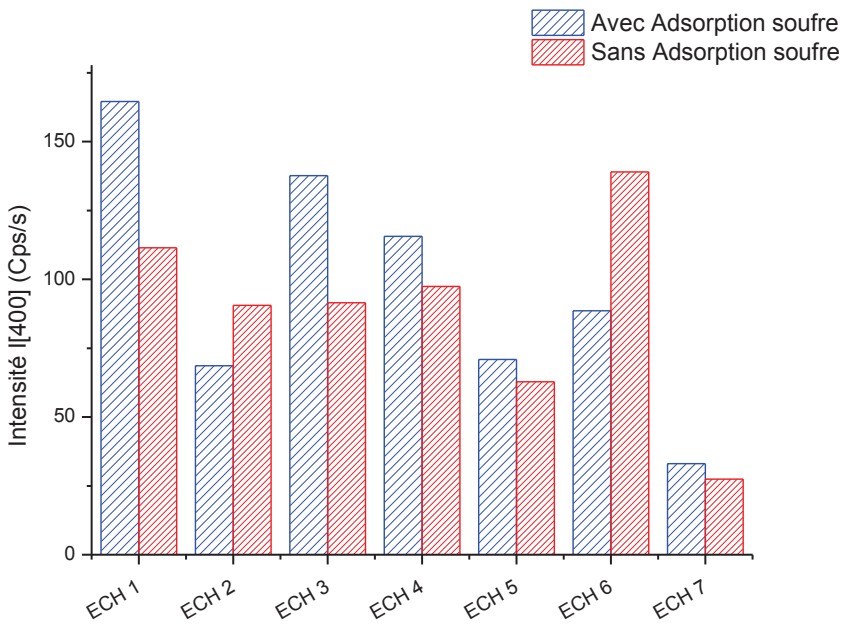


Figure V.6: Intensité I[400] de sept échantillons (Durée d'électropolissage différente, recuit sous Ar-5%H2 identique v= 1°C/min - 1050°C – 60 min) avec et sans étape d'adsorption de soufre

Les résultats illustrés Figure V.6 montrent, de façon aléatoire, des différences entre un échantillon ayant subi l'étape d'adsorption et un autre échantillon ne l'ayant pas subi. Pour les échantillons 2, et 6, l'intensité du pic $I_{[400]}$ du LZO est même supérieure pour l'échantillon n'ayant pas subi d'étape d'adsorption. Ces résultats montrent qu'il est possible d'épitaxier du LZO sur un échantillon n'ayant pas subi d'étape d'adsorption. Ils nous ont poussé à comprendre les mécanismes mis en jeu pour la formation d'une sur-structure *C(2x2)* de soufre en surface du NiW hyper texturé « cubique ».

Deux échantillons de NiW provenant d'APERAM recuits 1°C/min, pendant 60 minutes à 1050°C sous Ar-5%H_2,ont été analysés par XPS afin de quantifier les espèces présentes en surface et comparés à un échantillon d'EVICO n'ayant pas subi de recuit additionnel de fonctionnalisation (Palier de 30 min à 800°C). Toutes choses égales par ailleurs (laminage, polissage, électropolissage, nettoyage, recuit), un des deux échantillons APERAM a subi l'étape supplémentaire d'adsorption en soufre et l'autre pas. Les résultats sont représentés Figure V.7.

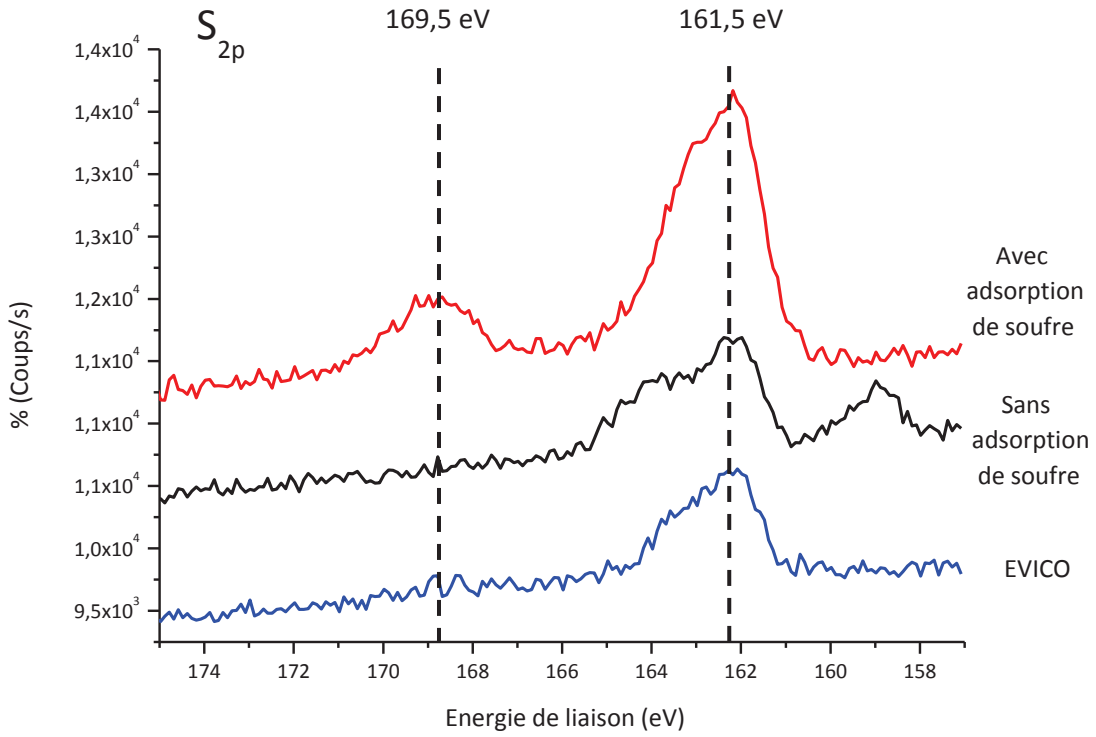


Figure V.7: Comparaison des pics S_{2p} obtenus par XPS pour un échantillon APERAM avec étape d'adsorption de soufre, un sans étape d'adsorption de soufre et un EVICO sans recuit additionnel

La présence du pic S_{2p} à 161.5 eV visible sur la figure V.6 montre que du soufre est toujours présent en surface, lié au Nickel. Le pic à 169.5 eV de l'échantillon ayant subi un traitement d'adsorption sous H_2S témoigne de la présence de soufre dans un état oxydé (sulfite ou sulfate), ce qui prouve une oxydation non contrôlée du substrat pendant l'étape d'adsorption.

Comme le montrent les résultats XPS, il n'est pas nécessaire d'avoir une étape d'adsorption du soufre pour qu'il y ait du soufre en surface du Ni. L'étape d'adsorption de soufre en surface a été testée à de nombreuses reprises de façon à maximiser la quantité de soufre en surface, tout en gardant une sur-structure de soufre. En raison de résultats non totalement reproductibles, cette étape a été délaissée au profit de la ségrégation du soufre qui peut être effectuée pendant la phase de recuit de texturation. Par ailleurs, Eickemeyer et al [7] ont étudié l'effet de la présence de soufre dans le nickel sur la texture cubique. Ils

ont montré que le soufre peut interférer avec la formation de la texture « cubique » à partir de 2 ppm. Des additifs, tels que le molybdène, le tungstène ou l'argent peuvent annihiler cet effet. La ségrégation aux joints de grains du soufre et la précipitation des sulfures dans le nickel ou les alliages à base de nickel sont connues pour être responsable de leur fragilisation. Une trempe en dessous de 700°C induit un comportement fragile alors qu'une trempe au dessus de 700°C l'annihile. A des températures plus élevées, la ségrégation du soufre aux joints de grains se dissout dans la matrice de nickel et la fragilisation disparaît. En conséquence, le mouvement des joints de grains dans le nickel contenant du soufre est ralenti lorsque la température est inférieure à 700°C. Pour cette raison, la texture « cubique » des nickels contenant du soufre est moins aigüs. A partir de 800°C et au-delà la ségrégation est terminée. Les joints de grains sont alors de plus en plus mobiles et une meilleure texture « cubique » peut être formée. [8]

V.2.2. Ségrégation de soufre en surface par diffusion

Le soufre contenu dans le volume du métal diffuse et ségrége en surface sous l'action d'une activation thermique. Le soufre ainsi ségrégé en surface du nickel, forme une sur-structure *C(2x2)*. Les mécanismes de diffusion et ségrégation du soufre dans le nickel ont été développés dans la partie II.3.2. En accord avec les résultats de Miyahara [9], le taux de recouvrement de la surface de nickel est maximal à partir d'un recuit à 727 °C. Pendant le recuit de cristallisation du NiW (palier vers 1050°C), les atomes de soufre migrent à la surface du ruban. A partir de 1000°C la fin du procédé de ségrégation est atteinte et:

$S_{\text{chimisorbé sur S}} + H_2 \rightarrow H_2S$ lorsque $a_{H_2} = P_{H_2}$ faible (par exemple Ar-5%H_2)

Ou $S_{\text{chimisorbé sur Ni}} + H_2 \rightarrow H_2S$ lorsque $a_{H_2} \sim 1$ faible (cas d'un flux de H_2)

Les conditions de recuit de cristallisation du NiW peuvent donc être optimisées en vue de favoriser la migration de soufre en surface.

Les paramètres du profil de cristallisation du NiW variables et susceptibles de jouer un rôle sur la migration du soufre en surface sont :

- la durée du palier du recuit de cristallisation,
- l'introduction d'un palier d'une durée de 30 min à 800°C pendant la descente en température,
- l'ajout d'un recuit additionnel d'une durée de 30 min à 800°C après le recuit de cristallisation du NiW.

En effet, une communication privée et informelle de l'IFW de Dresde, fournisseur d'EVICO recommande un recuit à 800°C sous argon faiblement hydrogéné pendant 30 minutes, associé à une vitesse de refroidissement lente, avant de faire le dépôt de LZO. C'est pourquoi un palier de 30 minutes à 800°C a été testé pendant la descente en température du recuit de cristallisation du NiW, et en recuit additionnel après le recuit de cristallisation. Il s'agit de restaurer la couche de soufre, peut être en partie dégradée pendant le passage à 1050°C du recuit de cristallisation du NiW.

V.2.2.1. Durée de diffusion

Il a été montré dans le chapitre II , figure II.10 [9], que le taux de ségrégation du S est maximal entre 720 et 950°C. Les équations [II.3] et [II.4] permettent de définir grossièrement la durée de diffusion des atomes de soufre en surface en comparant la distance caractéristique de propagation d'une impulsion en température avec la demi épaisseur des rubans de NiW (ie. 25 µm). Il faut 15 min à 1000°C et 5h à 900°C. A 800°C, le soufre se déplace de 2µm après une heure de recuit, de 6µm après 10h.

Au regard de la durée de diffusion du soufre au travers de l'épaisseur du ruban métallique, le temps de palier de 60 min entre 1020°C et 1050°C est donc suffisant pour faire ségréger le soufre en surface.

V.2.2.2. Introduction d'un palier pendant la descente en température

Initialement, la vitesse de descente en température du recuit de cristallisation du NiW est de 200°C/h entre 1000°C et 500° puis sensiblement plus lente. Un palier de diffusion a été introduit lors de la descente (Recuit sous Ar-5%H_2), les conséquences sur la texture « cubique » du substrat et sur la qualité du dépôt de LZO ont été mesurées (Tableau V.1).

	Profil thermique	% Cube	Ω_{DL}(°)	Ω_{DT} (°)	Moyenne Phi (°)	I[400] (Cps/s)
Descente en température = 200°C/h	v=50°C/h - T=1050°C - 0 min	92,7	8,2	5,8	6,2	62,1
	v=50°C/h - T=1050°C - 60 min	92,2	9,1	5,9	6,5	66,9
Descente en température = 200°C/h + palier 30 min à 800°C - Refroidissement 50°C/h	v=50°C/h - T=1050°C - 0 min	92,7	9,1	5,6	6,6	75,6
	v=50°C/h - T=1050°C - 60 min	93	7,8	6	6,6	69,4

Tableau V.1: Récapitulatif des désorientations et des intensités du pic [400] mesurées par diffraction des rayons X

On remarque que l'introduction d'un palier de 30 min à 800°C pendant la descente en température, n'a pas d'influence significative sur la texture des substrats. Ceci est conforme à nos attentes puisque cette étape a lieu après la fin du processus de cristallisation. En effet, le pourcentage de texture cubique calculé grâce à la méthode des couronnes, les angles de désorientation dans le plan et hors du plan ne montrent pas d'écart significatif. La qualité du dépôt de LZO a été appréciée grâce à l'intensité du pic $I_{[400]}$ du LZO. Pour les deux types de recuit testés, l'intensité du pic $I_{[400]}$ du LZO est légèrement supérieure lorsque le palier de 30 min à 800° a été introduit dans la descente en température. En moyenne une hausse de 12% de l'intensité du pic $I_{[400]}$ du LZO est constatée avec l'introduction du palier de 30 min à 800°C. Pour un palier de 0 min : si on considère que la montée en température à une vitesse de 50°C/h jusqu'à 1050°C n'est pas suffisante pour faire diffuser le soufre en surface, cela peut expliquer qu'on ait besoin du palier à 800°C. Une autre explication pourrait être que selon Miyahara, la ségrégation du soufre repasse sous un taux de recouvrement de 0,5 lorsque la température dépasse 950°C. Ainsi, lorsqu'on

descend en température d'un palier à 1050°C, le pourcentage de soufre surfacique est inférieur à 0,5. Ce qui justifierait la nécessité du palier à 800°C pour revenir à un taux de recouvrement de 0 ,5. Le problème est qu'on devrait constater le phénomène pour chaque palier à 1050°C.

V.2.2.3. Recuit additionnel

Les conséquences d'un recuit additionnel à 800°C sous ArH_2 pendant 30 minutes associé à une vitesse de refroidissement lente sur la texture cubique du substrat et sur la qualité du dépôt de LZO ont été mesurées. Pour cela, deux échantillons identiques, ayant subi le même recuit de texturation du NiW, l'un ayant subi un recuit additionnel, l'autre non, ont été comparés. Après un dépôt de LZO, lui aussi en tous points identiques pour les deux échantillons, les intensités du pic [400] du LZO ont été mesurées puis comparées. Par ailleurs, nous avons vérifié que ce recuit additionnel n'avait aucun impact sur la texture du NiW.

Echantillon			$I_{[400]}$ du LZO
Substrat	**Recuit**	**Recuit additionnel**	
NiW	Au défilé sous ArH_2	Non	5,6
APERAM		Oui	83,2

Tableau V.2 : Deux échantillons texturés de NiW traités avec ou sans recuit additionnel

Un recuit additionnel à 800°C sous ArH_2 pendant 30 min a un effet considérable sur l'intensité du pic [400] du LZO. Ce recuit à 800°C permet d'améliorer de façon remarquable l'intensité du pic [400] (Tableau V.3). L'unique différence entre ces deux échantillons est la présence ou non du recuit additionnel. Nous supposons qu'une partie du soufre présent en surface peut être évaporé, lors du passage à environ 1050°C pendant le recuit de texturation du NiW. C'est pourquoi un recuit additionnel permettrait au soufre résiduel contenu dans le NiW de diffuser et ségréger en surface. Avec un palier de 30 min à 800°C le soufre se déplace

de 1,3µm, il s'agit donc du soufre résiduel présent à moins de 1,3µm de la surface. La couche de soufre est ainsi restaurée et permet l'épitaxie de la couche de LZO. Afin de confirmer cette hypothèse, nous pourrions analyser la surface de ces deux échantillons par XPS. Il serait également intéressant d'étudier le vieillissement de la couche de soufre, pour améliorer la reproductibilité des résultats et notre compréhension des phénomènes de surface.

En comparant les résultats du paragraphe précédant (V.2.2.2.2) et ceux-ci, on remarque que l'introduction d'un palier de 30 min à 800°C pendant la descente en température du recuit de texturation n'a pas d'influence sur la ségrégation du soufre alors qu'un recuit supplémentaire de 30 min à 800°C permet une diffusion du soufre résiduel. Ce qui suggère que la diffusion du soufre a lieu pendant la phase de montée en température et lors du palier à 800°C.

V.3. Etude du soufre ségrégé en surface

V.3.1. Influence de l'atmosphère de recuit sur la quantité de soufre en surface

L'influence de l'atmosphère de recuit du NiW sur la quantité de soufre en surface a été étudiée afin de faire les recuits de texturation du NiW dans une atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation du NiW (Cf. Chapitre II partie II.4.2.) tout en favorisant la migration du soufre en surface. Deux types d'échantillons ont été caractérisés par XPS, un échantillon recuit sous Ar-5%H_2 et un échantillon recuit sous hydrogène pur.

Echantillon			% atomique de S
Substrat	**Recuit**	**Atmosphère**	
NiW	1°C/min-700°C - 5°C/min-1020°C-60min	ArH_2	66.96
APERAM		H_2	1.85

Tableau V.3: % atomique de soufre de plusieurs échantillons traités sous atmosphère de recuit différente

D'après les résultats présentés dans le Tableau V.3, la quantité de soufre présente en surface d'un échantillon recuit sous hydrogène pure est significativement inférieure à la quantité de soufre d'un échantillon recuit sous Ar-5%H_2, 1,85 contre 66,96 % atomique.

Nous supposons qu'un recuit sous hydrogène pur favorise l'évaporation de soufre, ce qui expliquerait pourquoi il y aurait moins de soufre en surface sur un échantillon recuit sous hydrogène pur par rapport à un échantillon ayant été recuit sous Ar-5%H_2.

Thermodynamique de la désulfuration :

$$(S)_{Ni} + H_2 \Leftrightarrow H_2S$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = -6070 \text{ J}$$

$$\Delta S = 10{,}13 \text{ J.K}^{-1}$$

Avec référence = T_{ref} = 298K, P_{ref}=1atm, a_{solide}=1% at de S et selon les valeurs de [10]

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0 + RT \text{ Ln}\left(\frac{1}{a_{(S)_{Ni}}}\right)$$

$$\Delta G_0 = -6070 + 28{,}19 \text{ T}$$

On peut alors appliquer cette équation à la réaction de désulfurisation dans les conditions normales (T_{ref} = 298K, P_{ref}=1atm, a_{solide}=1).

$$\Delta G_0 = -6070 + 30{,}5 \text{ T } \log\left(\frac{P_{H2S}}{P_{H_2} \times a_{(S)_{Ni}}}\right)$$

Si la réaction est dans le sens de la formation de H_2S, ΔG est négatif.

Si P_{H_2} est faible, ce qui est le cas dans Ar-5%H_2 alors ΔG augmente. Donc la désulfuration devient très faible.

Echantillon			$I_{[400]}$ (Cps/s)
Substrat	**Recuit**	**Atmosphère**	
NiW	1°C/min-600°C - 5°C/min-1050°C-60min	ArH_2	63.9
APERAM		H_2	13,6

Tableau V.4: Intensité du pic [400] du LZO pour un substrat métallique de NiW cristallisé sous Ar-5%H2 et un substrat métallique de NiW cristallisé sous hydrogène pur

Après dépôt de LZO, on constate que l'échantillon préalablement recuit sous hydrogène pur présente une intensité du PIC $I_{[400]}$ bien inférieure (13,6) à l'intensité de l'échantillon préalablement recuit sous Ar-5%H_2 (63,9) (Tableau V.4). Ce résultat prouve la nécessité de la sur structure de soufre pour l'épitaxie de la couche tampon de LZO.

V.3.2. Homogénéité de la couche de soufre

L'objet de cette étude est de vérifier l'homogénéité de la couche de soufre à la surface du NiW. Certain défauts sont présents à la surface du NiW texturé, comme des rugosités ou encore des macles de NiW. Après avoir défini les défauts présents en surface du NiW, les résultats des analyses nano Auger seront présentés et discutés. La nano analyse Auger permet d'effectuer des pointés sur une zone spécifique choisie et ainsi quantifier la composition chimique localement.

V.3.2.1. Zones rugueuses

La surface des rubans de NiW élaborée par APERAM contient des rugosités et des défauts résiduels. Le laminage à froid n'étant pas parfait, il existe une certaine hétérogénéité de la rugosité de la surface avec la présence de sillons de laminage ou des bosses et des creux. Nous nous sommes interrogés sur le rôle de ces défauts surfaciques sur la texture (Chapitre IV partie IV.1) et sur la composition de surface. C'est pourquoi nous avons comparé la composition en soufre de zones rugueuses et de zones planes par Nano Auger. La Figure V.8 réalisée en électrons secondaires, situe les pointés effectués pendant l'acquisition des données Nano Auger. Certains des pointés sont sur des zones planes et d'autres sur des zones rugueuses, trous ou bosses.

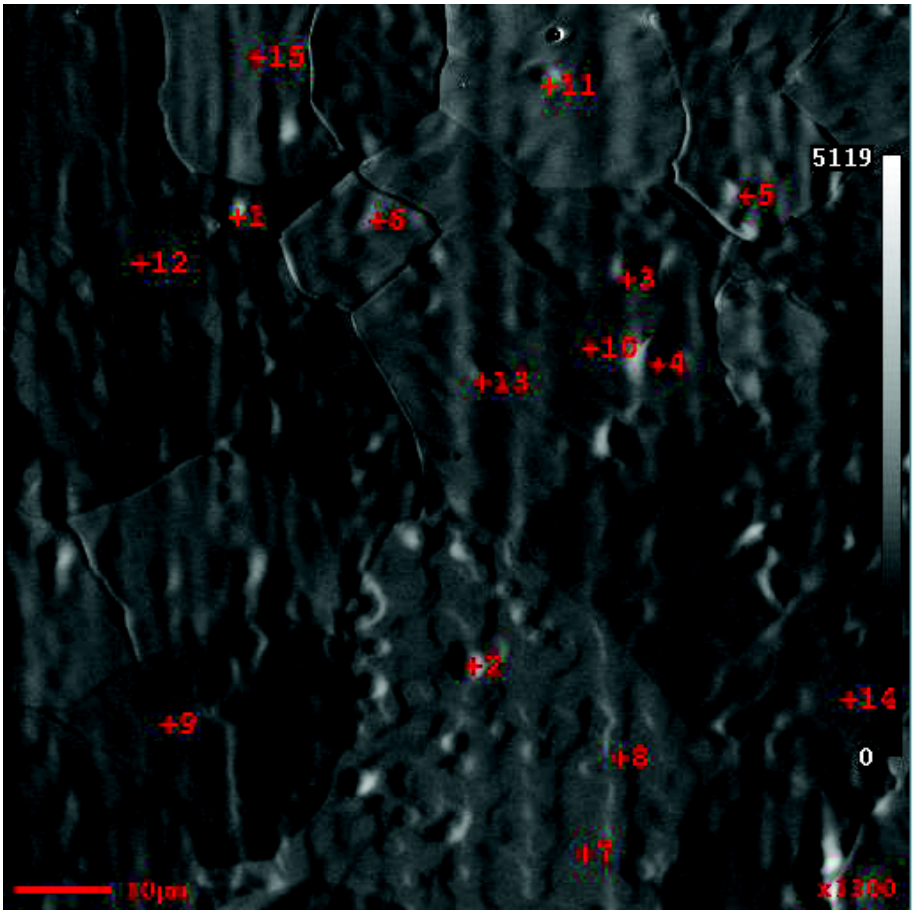


Figure V.8: Observation MEB en électrons secondaires et pointés réalisés pendant l'analyse Nano Auger sur un échantillon provenant d'APERAM

L'analyse de la composition sur différentes parties plus au moins rugueuses a été effectuée sur deux échantillons, l'un provenant d'EVICO et l'autre provenant d'APERAM (coulée TD 712). Les conditions de fabrication de l'échantillon EVICO (tel que les traitements de surface) sont inconnues. L'échantillon TD712 a été recuit lentement : 1°C/min jusqu'à 1050°C pendant 60 min. La Figure V.9 résume les résultats des pointés nano Auger obtenus sur les deux types d'échantillons précédemment décrits. Les points carrés ont été obtenus à partir de pointés effectués sur des zones lisses alors que les points ronds correspondent à des pointés effectués sur des zones rugueuses.

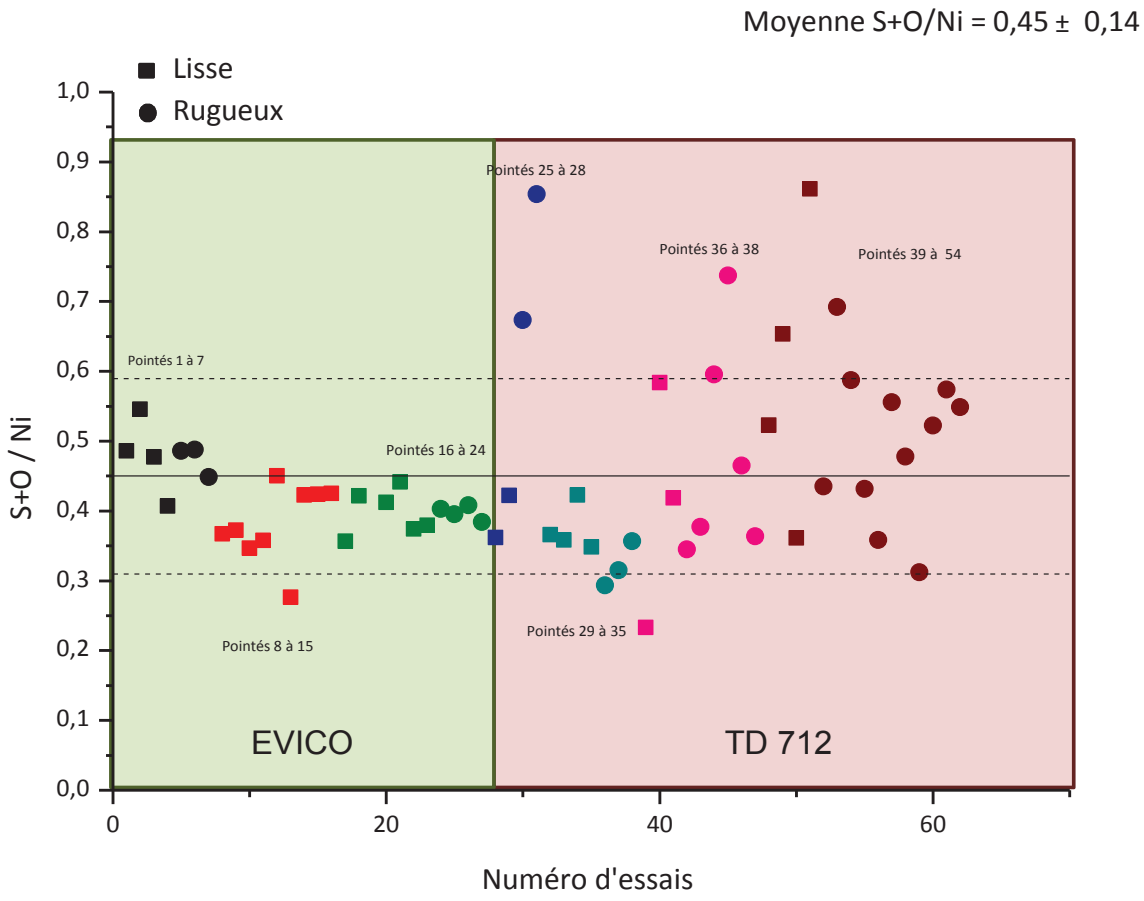
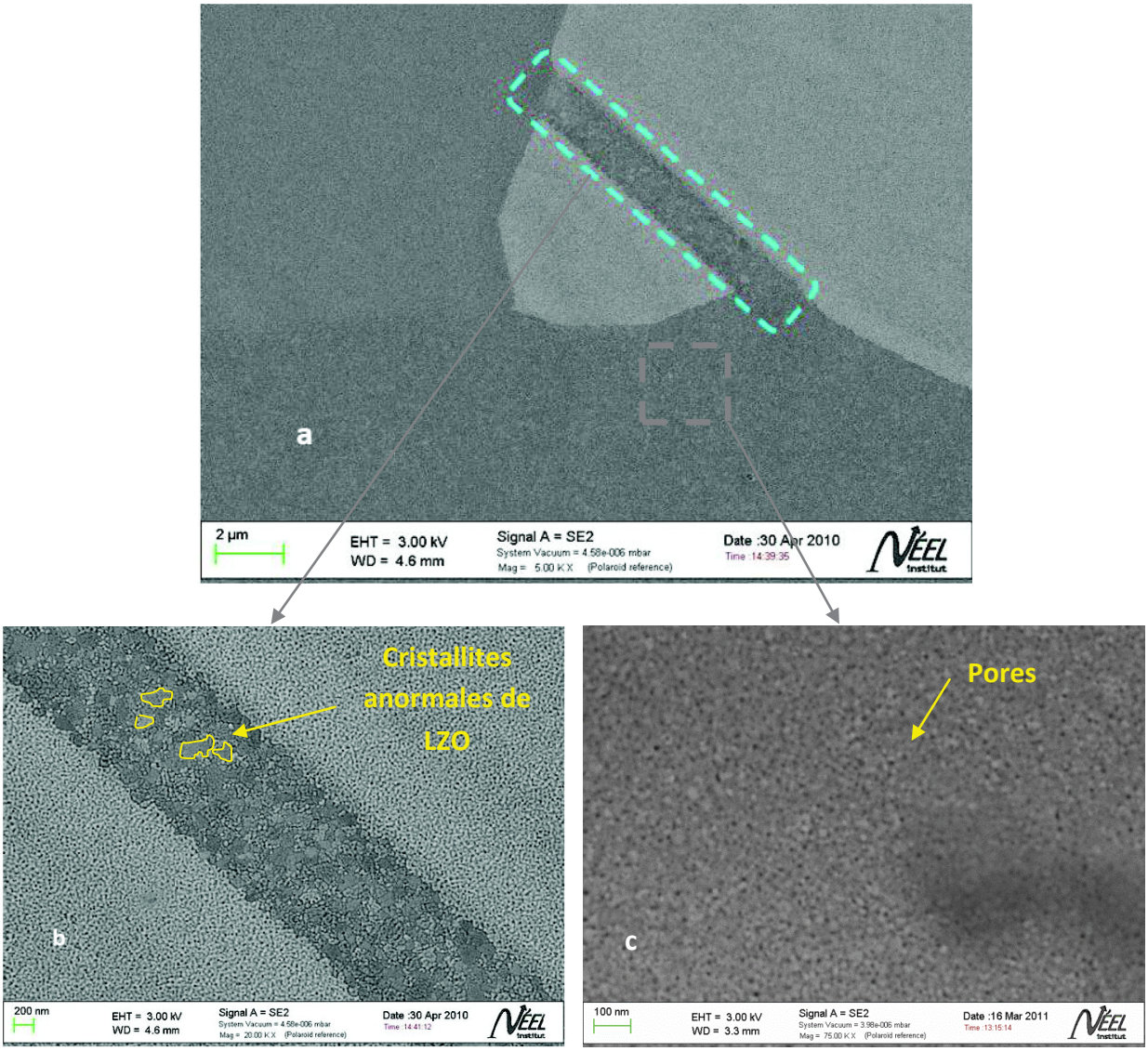


Figure V.9: Composition du rapport (S+O)/Ni en fonction de la rugosité de la zone pointée et de l'échantillon analysé

La moyenne faite sur l'ensemble des pointés montre un taux de recouvrement proche de 0,5 pour le couple S+O. En tenant compte de l'écart type assez élevé de cette moyenne, on ne note pas de différence significative entre les compositions des pointés faits sur une zone rugueuse ou sur une zone lisse. On notera cependant que les pointés effectués sur l'échantillon TD 712 ont une dispersion plus importantes que les pointés effectués sur l'échantillon d'EVICO. Les rugosités ne semblent pas avoir d'effet sur le taux de recouvrement, mais elles pourraient avoir un effet sur la prise de mesure en elle-même. Cette dispersion plus importante peut s'expliquer par la différence de rugosité qui introduirait une imprécision de la mesure nano Auger. L'échantillon d'EVICO est beaucoup moins rugueux que l'échantillon TD712.

V.3.2.2. Cas particulier des macles

Lorsque du LZO recouvre un substrat de NiW, il recouvre également les macles et les défauts. On s'attend à ne trouver du LZO épitaxié qu'au dessus des cristaux NiW « cubique », et du LZO non épitaxié (cristallisation homogène) au dessus des autres orientations .Mais on ne sait pas à quoi s'attendre au dessus des défauts localisés dans ou à côté des cristaux « cubiques ». il a été observé deux morphologies distinctes du dépôt de LZO selon l'orientation des grains de NiW. Les Figures V.10 illustrent ce phénomène.



Figures V.10: a) Grains et macle de NiW recouverts de LZO; b) Zoom sur une macle de NiW recouverte de LZO c) Zoom sur une zone texturée {100} <011> du LZO

Sur les grains de NiW orientés « cubiques » de petites cristallites de LZO d'une taille de 10 à 20 nm sont visibles (Zones gris clair et figure V.10.c). Elles sont séparées par des pores d'environ 10 nm et de section rectangulaires [11]. Sur des macles de NiW, la morphologie des grains de LZO est très différente, les cristallites de LZO sont plus grandes (10 à 40 fois), elles mesurent 100 à 400nm (Zones gris foncé). Les macles recouvertes de LZO ont ensuite été observées par EBSD à faible pas de mesure (Figure V.11).

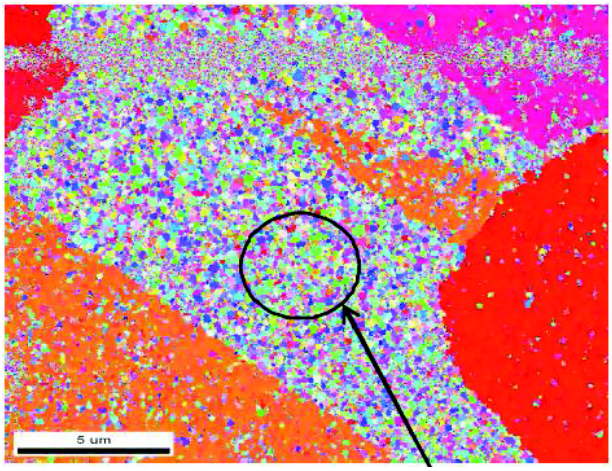


Figure V.11: Cartographie EBSD d'une macle de NiW recouverte de LZO (Orsay)

La cartographie EBSD montre qu'au dessus de la macle une multitude de petites zones multicolores sont présentes (une couleur correspond à une orientation donnée). Ainsi au dessus d'une macle de NiW, le LZO est cristallisé de façon complètement aléatoire. Ces cristallites ont une morphologie différente des cristallites orientées « cubiques » et sont facilement reconnaissables par leur taille, lors des observations MEB en électrons secondaires avec un grossissement adapté (à partir de x 20 000).

Une étude de la composition surfacique des éléments présents sur une macle de NiW a été réalisée (Figure V. 12).

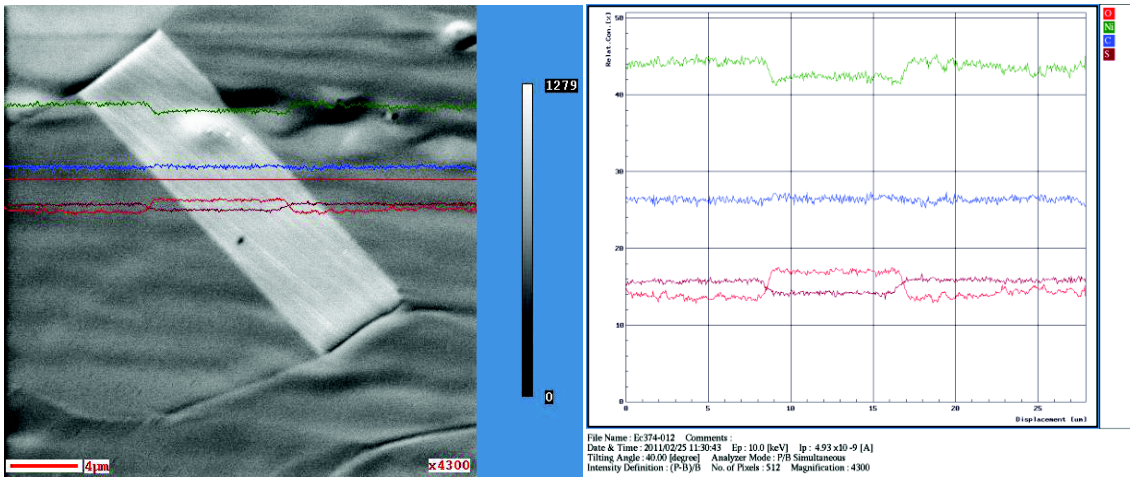


Figure V. 12: Composition chimique en carbone, oxygène, soufre, nickel et tungstène à la surface d'une macle de NiW

En plus d'être une zone fortement désorientée par rapport à l'orientation « cubique » idéale, la composition chimique à la surface des macles est différente, comme le montrent la Figure V. 12. Une orientation de macle de NiW ne permet pas une relation d'épitaxie avec le LZO. De plus à la surface d'une macle de NiW, il y a moins de soufre et de nickel, et plus d'oxygène. On peut donc supposer que le taux de recouvrement du soufre en surface des macles du NiW n'est pas suffisant pour assurer la nucléation hétérogène des germes de LZO. C'est alors la nucléation homogène qui devient prépondérante et génère une cristallisation d'orientation aléatoire. Puisque le LZO ne cristallise pas dans l'orientation « cubique » sur les macles du NiW, celles-ci sont donc à éviter absolument.

V.4. Conclusion

Des analyses surfaciques sur des échantillons de NiW texturé ont mis en évidence la présence d'une sur-structure *C(2x2)* de soufre en surface des rubans. Deux méthodes sont envisageables pour amener le soufre en surface, l'adsorption et la ségrégation. La ségrégation du soufre a été privilégiée afin d'améliorer la reproductibilité des résultats, et pour des raisons de rapidité et de facilité de mise en œuvre des procédés de fabrication des rubans. Le soufre ségrége en surface à partir d'environ 700°C. La cinétique de ségrégation du soufre dans le NiW est lente. A 1000°C, et pour nos matériaux il faudrait 10 à 20 min pour que l'ensemble des atomes de soufre contenus dans le NiW migrent en surface (Cf. Chapitre II – Partie II.3.2). C'est pourquoi une vitesse lente de montée en température pendant le recuit de texturation du NiW est favorable à la diffusion du soufre en surface. Un recuit additionnel de 30 min à 800°C permet de restaurer la couche de soufre peut être partiellement détériorée pendant le passage à 1050°C du recuit de cristallisation du NiW. La composition en soufre est homogène à la surface du ruban et indépendante de la rugosité. Seules les macles de NiW fortement désorientées par rapport à la texture cubique ont une surface appauvrie en soufre. En conséquence, les grains de LZO recouvrant les macles de NiW ont une morphologie caractéristique et cristallisent par nucléation homogène en donnant des orientations aléatoires. La ségrégation du soufre en surface est dépendante de l'atmosphère de recuit. Une atmosphère hydrogénée pure favoriserait l'évaporation du soufre, c'est pourquoi une atmosphère d'argon hydrogéné (Ar-5%H_2) est recommandée.

V.5. Références

[1] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield, et V. K. Sikka, « High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa2Cu3Ox thick films on biaxially textured metals », *Applied Physics Letters*, vol. 69, p. 1795-1797, 1996.

[2] C. S. Li, Z. M. Yu, P. Odier, Y. Wang, L. H. Jin, et Y. F. Lu, « Deposition of La2 Zr2 O7 (LZO) films on NiW substrates by chemical solution deposition process », *Physica C: Superconductivity*, vol. In Press, Corrected Proof.

[3] C. Cantoni, D. K. Christen, R. Feenstra, A. Goyal, G. W. Ownby, D. M. Zehner, et D. P. Norton, « Reflection high-energy electron diffraction studies of epitaxial oxide seed-layer growth on rolling-assisted biaxially textured substrate Ni(001): The role of surface structure and chemistry », *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 3077-3079, 2001.

[4] C. Cantoni, « Growth of oxide seed layers on Ni and other technologically interesting metal substrates: issues related to formation and control of sulfur superstructures for texture optimization », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 13, p. 2646 - 2650, 2003.

[5] C. S. Li, Z. M. Yu, P. Odier, Y. Wang, L. H. Jin, et Y. F. Lu, « Deposition of La2Zr2O7 (LZO) films on NiW substrates by chemical solution deposition process », *Physica C: Superconductivity*, vol. 471, n°. 21-22, p. 974-977, nov. 2011.

[6] C. Cantoni, D. K. Christen, L. Heatherly, M. M. Kowalewski, F. A. List, A. Goyal, G. W. Ownby, D. M. Zehner, B. W. Kang, et D. M. Kroeger, « Quantification and control of the sulfur c(2 × 2) superstructure on {100}〈100〉 Ni for optimization of YSZ, CeO2, and SrTiO3 seed layer texture », *Journal of Materials Research*, vol. 17, n°. 10, p. 2549-2554, 2002.

[7] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, H. Wendrock, S. Baunack, V. S. Sarma, B. Holzapfel, L. Schultz, et E. Maher, « Effect of sulphur on cube texture formation in microalloyed nickel substrate tapes », *Physica C: Superconductivity*, vol. 418, p. 9-15, 2005.

[8] J. Eickemeyer, D. Selbmann, R. Opitz, B. de Boer, B. Holzapfel, L. Schultz, et U. Miller, « Nickel-refractory metal substrate tapes with high cube texture stability », *Superconductor Science and Technology*, p. 152, 2001.

[9] T. Miyahara, K. Stolt, D. A. Reed, et H. K. Birnbaum, « Sulfur segregation on nickel », *Scripta Metallurgica*, vol. 19, p. 117-121, 1985.

[10] R. J. Brigham, H. Neumeyer, et J. S. Kirkaldy, *Can. Met. Quarterly*, vol. 9, p. 525, 1971.

[11] L. Molina, T. Haiyan, B. Ellen, J. B. Kees, V. Jo, B. Sara, et T. Gustaaf Van, « Barrier efficiency of sponge-like La 2 Zr 2 O 7 buffer layers for YBCO-coated conductors », *Superconductor Science and Technology*, vol. 24, p. 065019, 2011.

Chapitre VI Rugosité

VI.1. EFFET DE LA RUGOSITE SUR LA COUCHE DE LZO 173

VI.1.1. DEFAUTS DE SURFACE (TYPE BOSSES OU CREUX) 173

VI.1.2. JOINTS DE GRAINS 177

VI.1.3. SILLONS DE LAMINAGE 180

VI.2. METHODE D'AMELIORATION DE LA RUGOSITE – ELECTROPOLISSAGE 182

VI.3. CONCLUSION 185

Ce chapitre souligne les effets de la rugosité sur la morphologie et l'orientation de la couche tampon. Puis les résultats d'essais d'amélioration de la rugosité par électropolissage sont discutés.

VI.1. Effet de la rugosité sur la couche de LZO

Dans le chapitre V partie V.3.1.2 nous avons vu que lorsque LZO recouvre une macle de NiW les cristallites de LZO ont une morphologie différente de celles recouvrant un grain de NiW d'orientation « cubique ». Ces cristallites de LZO présentes sur une macle de NiW sont plus grandes (de 100 à 400 nm) et sont orientées de façon aléatoire. Dans cette partie, il sera montré que ces grosses cristallites peuvent être observées sur d'autres sites particuliers du NiW.

VI.1.1. Défauts de surface (type bosses ou creux)

Des bosses ou creux sont présents à la surface du métal. Ces défauts sont issus des étapes de fabrication comme le laminage à froid ou l'électropolissage. A noter que les défauts de laminage ne sont pas dûs uniquement au laminage mais aussi aux procédés utilisés au cours des opérations de laminage : par exemple le polissage mécanique intermédiaire qui enlève plus au moins bien la couche d'oxyde de surface mais qui peut « labourer » la surface ou incruster des particules de la bande de polissage. La filtration des huiles de laminage peut également incruster des particules exogènes en surface. La rugosité des rouleaux qui, au travers de l'huile, marque la surface (stries de laminage, motifs périodiques…). Les « joints thermiques » issus du mouvement des joints de grains en surface lors d'un recuit à haute température. Un de ces défauts est par exemple, la bosse représentée sur la figure VI.1 qui a un diamètre d'environ 2,5 µm et une hauteur de 600 nm.

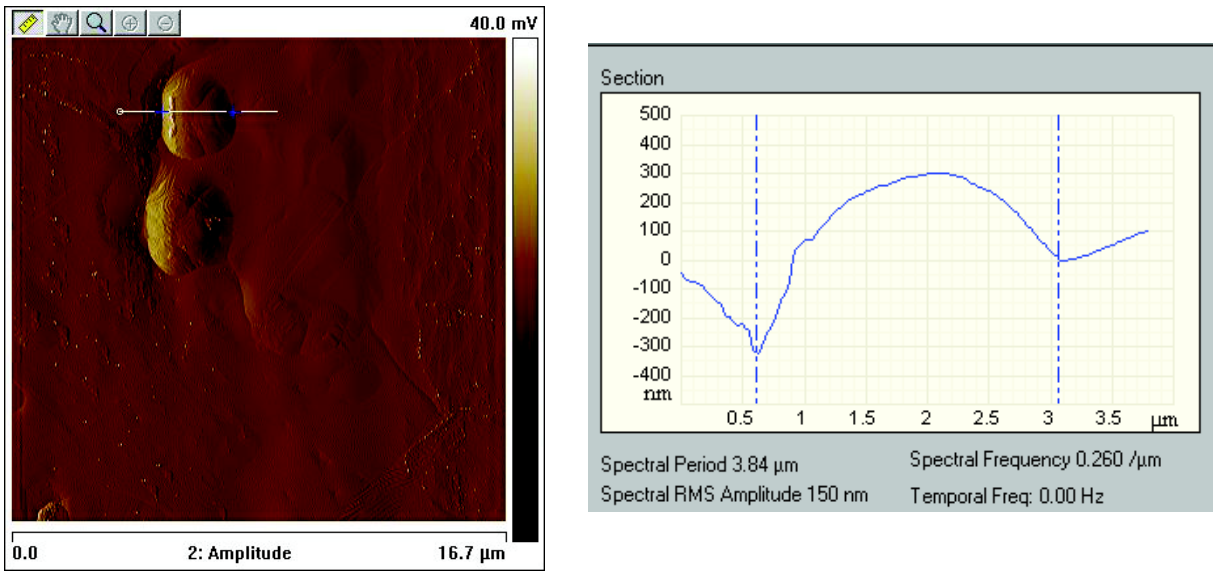


Figure VI.1: Image et profil AFM d'une bosse présente en surface du substrat métallique

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets de ce type de défauts sur la couche tampon de LZO. Des observations au microscope électronique à balayage ont été faites localement au-dessus d'une bosse de NiW.

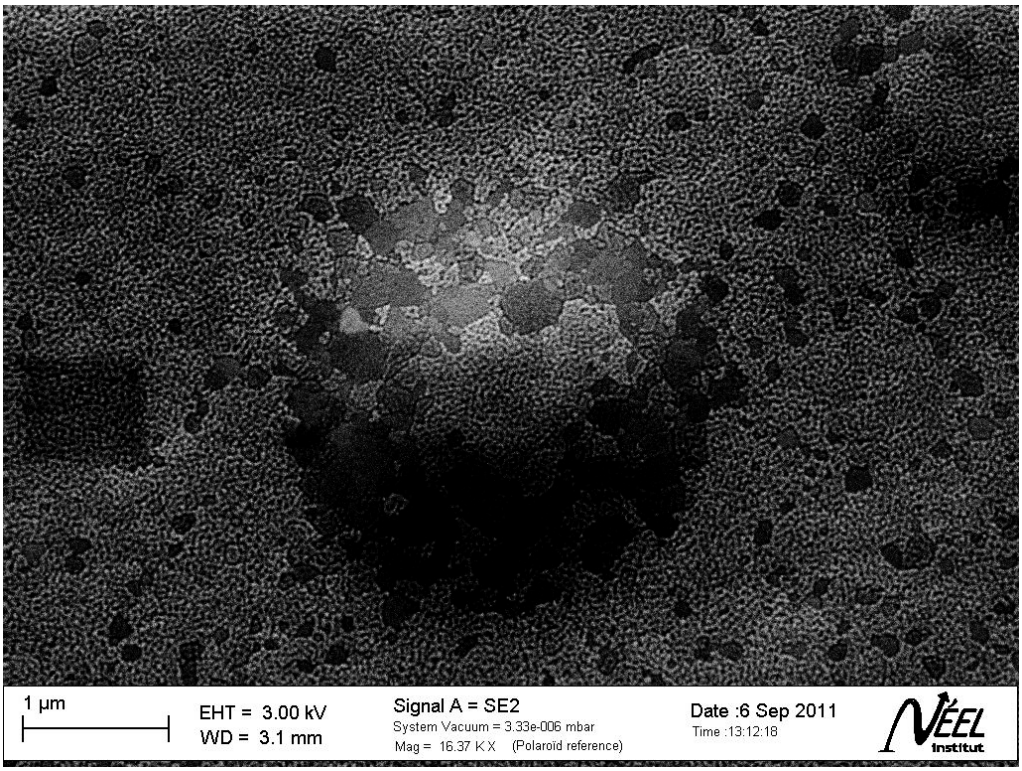
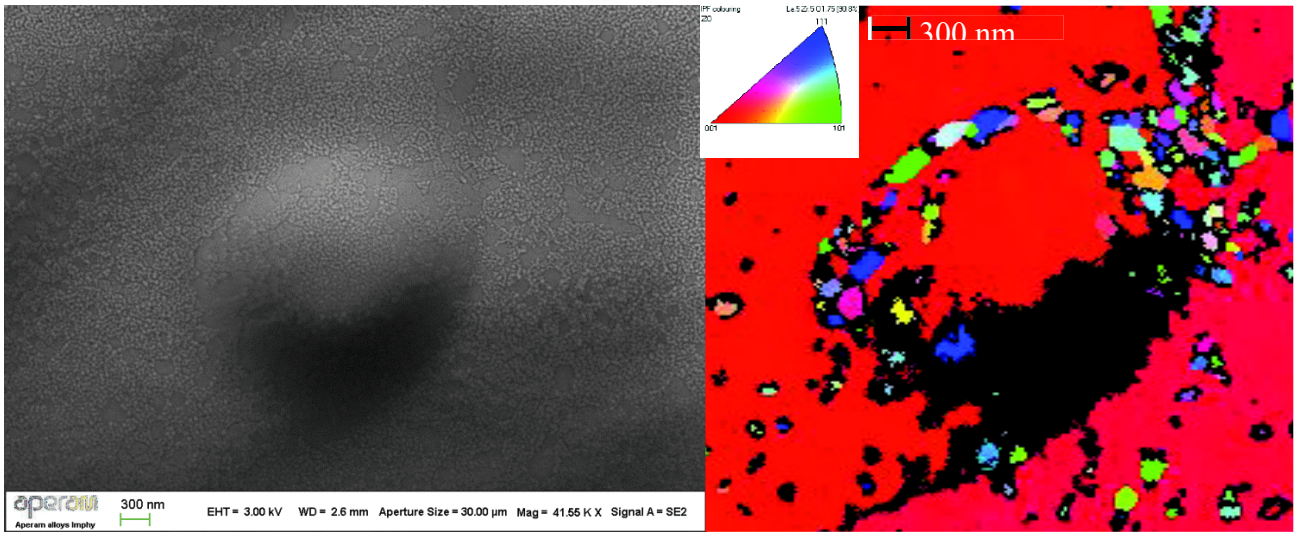


Figure VI.2: Observation MEB en électrons secondaires sur une bosse de NiW recouverte de LZO cristallisé

La figure VI.2 montre un cliché MEB en électrons secondaires pris sur un échantillon de NiW recouvert de LZO cristallisé. Au centre de la figure on peut voir une bosse de NiW. Un traitement de l'image a mis en valeur en rouge la majorité des grosses cristallites de LZO. On peut constater qu'une grande partie de celles-ci est située sur les flans de la bosse de NiW. Des observations EBSD à faible pas de mesure (100 nm) ont ensuite été faites sur le même type de rugosité afin de voir l'orientation de ces cristallites.



Figures VI.3: a) Observation MEB en SE. B) Observation EBSD, figure de pôle inverse.

En zoomant sur la bosse recouverte de LZO, les observations EBSD montrent que les grosses cristallites de LZO correspondent à des zones orientées de façon aléatoire par rapport à l'orientation cubique {100} <011> (Figures VI.3). Notons également la présence d'une zone noire large au centre de l'image qui correspond à des points non indexés. Nous supposons que les points non indexés se situent dans une zone d'ombre due à la bosse. En effet, lors de la caractérisation EBSD, l'échantillon est incliné à 70°. Les zones se situant sous les rugosités trop importantes sont donc « invisibles » par la caméra EBSD (Cf. Chapitre III Partie 3.2.2. Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)).

D'autres pixels noirs, des points non indexés, sont situés autour des cristallites de LZO orientées de façon aléatoire ou sont isolés dans la matrice de LZO orientée {100} <011>. Ils sont sans lien avec une zone pentue. Ces points non indexés aux joints des cristallites

anormales de LZO, peuvent être dûs à une superposition des clichés de Kikuchi, ce qui rend impossible l'indexation du cliché de Kikuchi. Les cristallites anormales de LZO isolées dans la matrice de LZO cristallisée selon l'orientation {100} <011> sont traitées dans le chapitre VII - partie VII.2.4.4.

Au regard des figures VI.2 et VI.3, il existe un lien entre la rugosité du NiW et la non épitaxie de LZO. Une hypothèse d'explication de l'orientation aléatoire des grosses cristallites de LZO peut être avancée. Aux endroits fortement rugueux du NiW, la face présente en surface n'est généralement pas orientée (100). Donc il y a un désaccord de maille important entre le NiW et le LZO sur les flans des bosses et sur les parties fortement pentues. Rappelons que dans les conditions d'épitaxie $a_{LZO} \approx 2\sqrt{2}a_{NiW}$. En conséquence, le LZO ne peut s'épitaxier à partir de ces zones pentues et la cristallisation hétérogène (non épitaxie) depuis le substrat ne peut être amorcée. Cela laisse ainsi le champ libre à la cristallisation homogène (en volume) du LZO dans les zones à l'aplomb des fortes « pentes » de défaut, bien que le cristal soit orienté {100] <001>. Seul Yang et al observent une orientation cristalline aléatoire du CeO_2 sur du nickel RABiTS poli mécaniquement ou par électropolissage. Cette hypothèse est schématisée sur la figure VI.4..

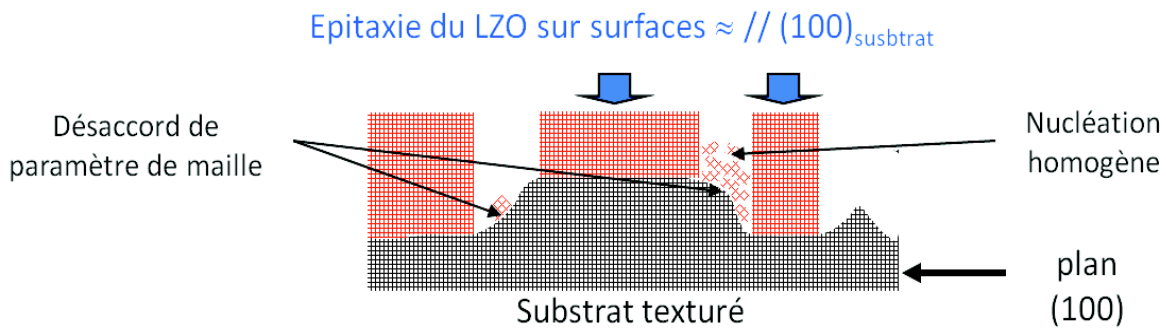


Figure VI.4: Schéma de l'hypothèse d'explication de l'origine des grosses cristallites de LZO

Ces résultats confirment la nécessité d'une surface localement plane pour que la croissance de LZO se fasse selon l'orientation « cubique ».

VI.1.2. Joints de grains

Un joint de grains est, par définition, l'interface qui sépare deux cristaux d'orientations différentes dans un agrégat polycristallin. Il s'agit de zones de transition caractérisée par des structures plus au moins perturbées qui permettent l'accommodation géométrique et cristallographique des grains constitutifs du polycristal. Les joints de grains ont une largeur non négligeable, de l'ordre de 2 à 3 distances interatomiques. Ils sont formés lors de l'étape de cristallisation décrite dans le procédé d'élaboration des rubans après une forte déformation mécanique. Les échantillons de NiW sur lesquels ont été faites des observations MEB présentent des joints de grains plus ou moins marqués et profonds, comme le montrent les figures VI.5 et VI.6.

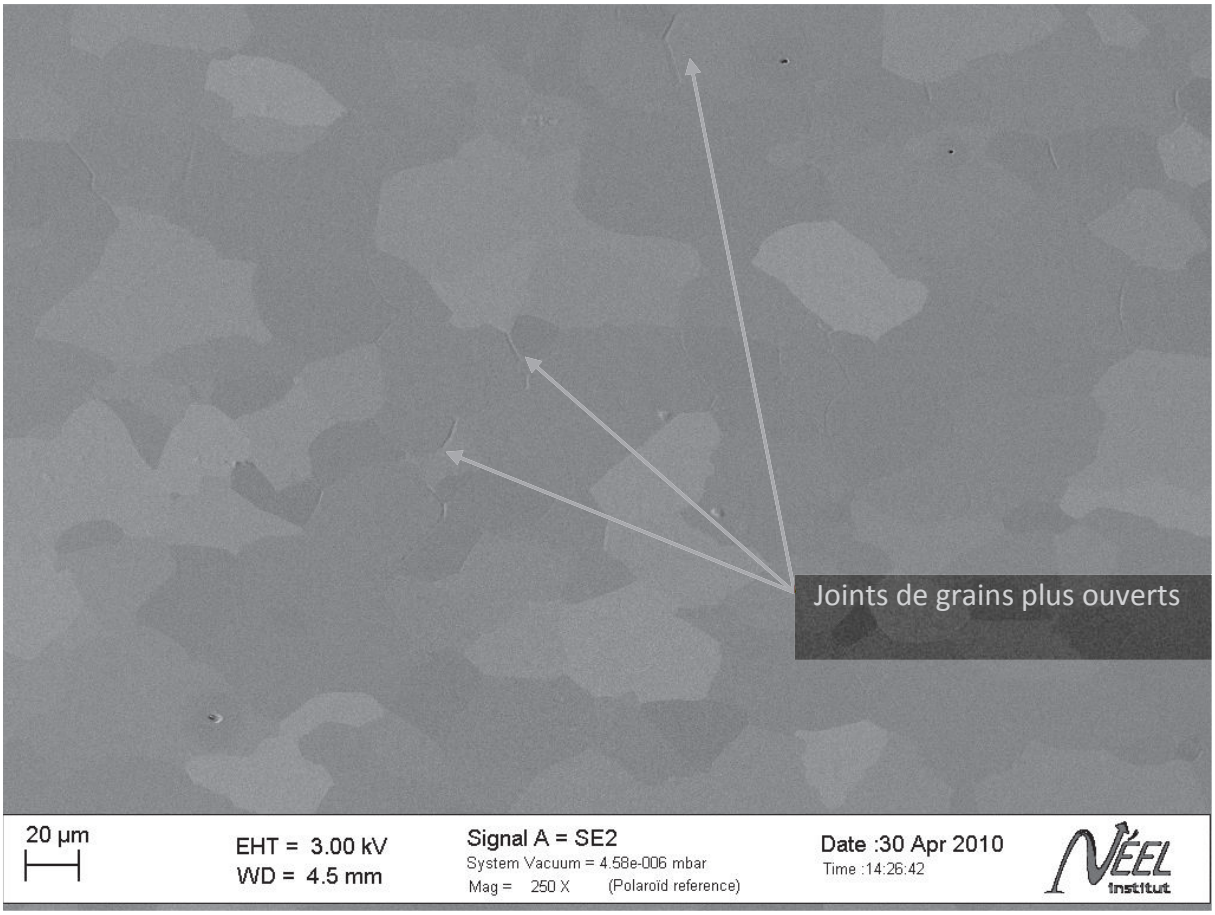


Figure VI.5: Observation MEB d'un échantillon de NiW.

Les joints de grains profonds se situent entre les grains fortement désorientés ou correspondent à des joints de macles désorientés par rapport aux orientations <122> {2-21} ou {21-2}. Il s'agit de « joints thermiques » (thermal grooves) liés à l'évaporation des atomes après traitement à haute température. Ils sont situés à l'intersection de la surface et des joints de grains (diminution du nombre de liaisons), ou dans des joints de grains à forte désorientation car les forces de cohésion métallique y sont plus faibles. La figure VI.6 illustre la présence de plusieurs joints de grains ouverts.

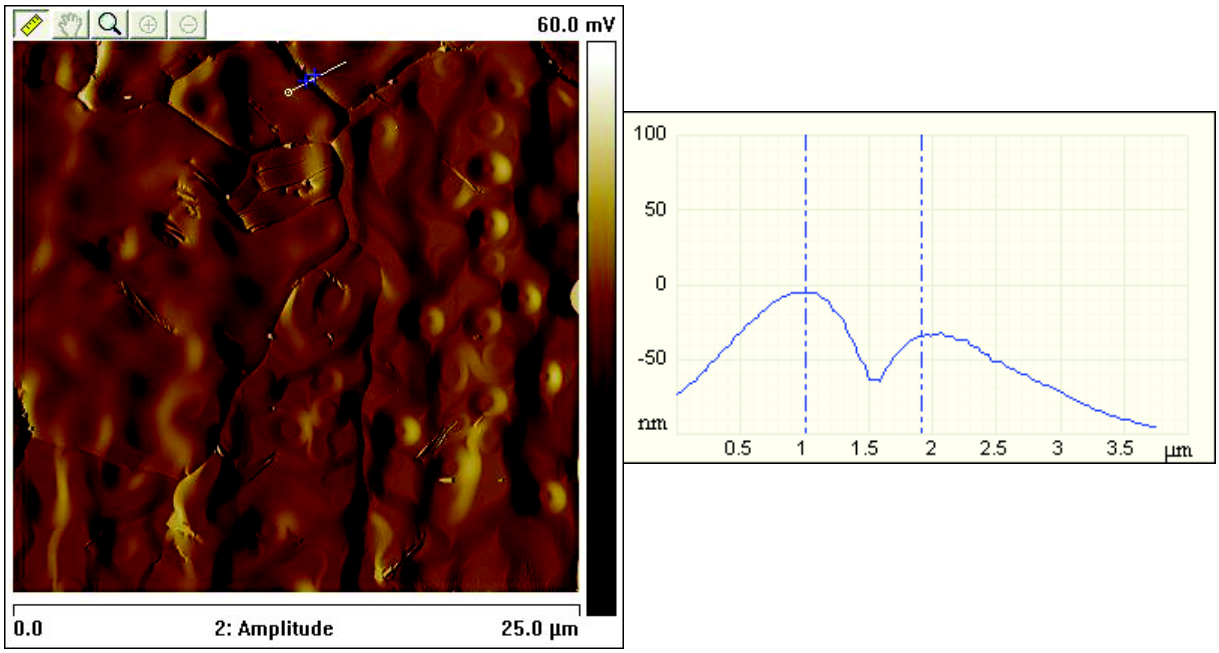


Figure VI.6: Image et profil AFM d'un joint de grains ouverts présent en surface du substrat métallique

Un profil de joint de grains est également représenté (Figure VI.6). Le joint de grains présenté a une profondeur de 60 nm environ et une largeur de 1µm. Partant d'un dépôt de LZO sur un substrat métallique ayant des joints de grains ouverts, des observations MEB ont été réalisées afin de vérifier ou non une corrélation entre la morphologie des joints de grains et celle des cristallites de LZO (Figure VI.7).

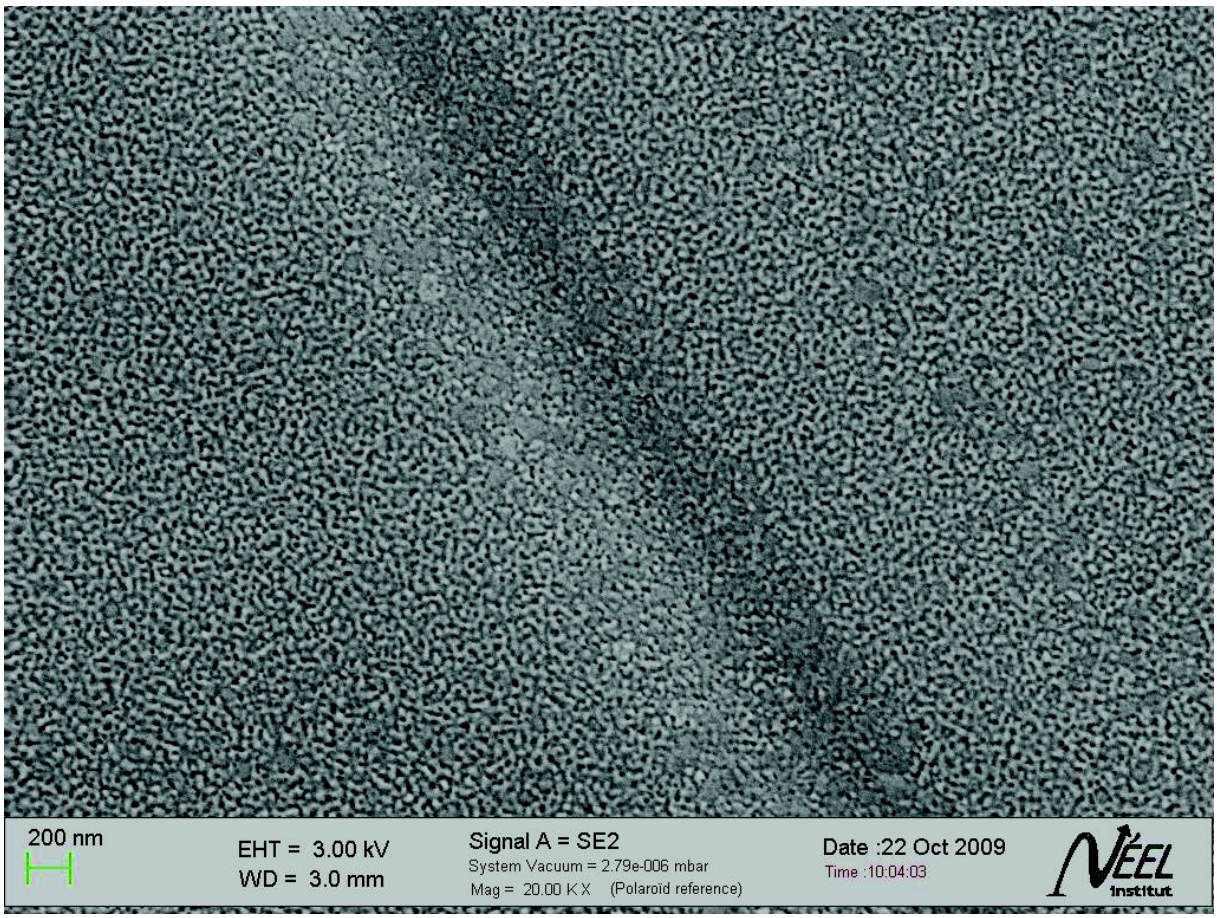


Figure VI.7: Observation MEB en électrons secondaires d'un joint de grains de NiW recouvert pas un dépôt de LZO

La morphologie des grains de LZO présents sur les joints de grains ouverts du NiW et sur ses pentes est similaire à la morphologie des grains de LZO observés sur les pentes des bosses ou sur les macles. Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre V, partie V.3.1.2. et dans ce chapitre, partie VI.2.1, ces grosses cristallites de LZO sont orientées de façon aléatoire par rapport à l'orientation « cubique ». Une cartographie EBSD à faible pas est nécessaire pour confirmer l'orientation aléatoire des cristallites de LZO aux joints de grains profonds. Les pentes des joints de grains profonds du NiW induisent une variation du paramètre de maille du NiW. Le désaccord de maille entre le NiW et le LZO sur les pentes des joints de grains du NiW est trop important. La face présente en surface n'est pas une face 100. Ainsi, le LZO ne s'épitaxie pas selon l'axe 100 et est donc fortement désorienté. Ceci a été schématisé sur la figure VI.4..

VI.1.3. Sillons de laminage

Les substrats métalliques fournis par APERAM présentent des sillons visibles à l'œil nu (Figure VI.8). Il s'agit de traces correspondant à la rugosité résiduelle des rouleaux de laminage.

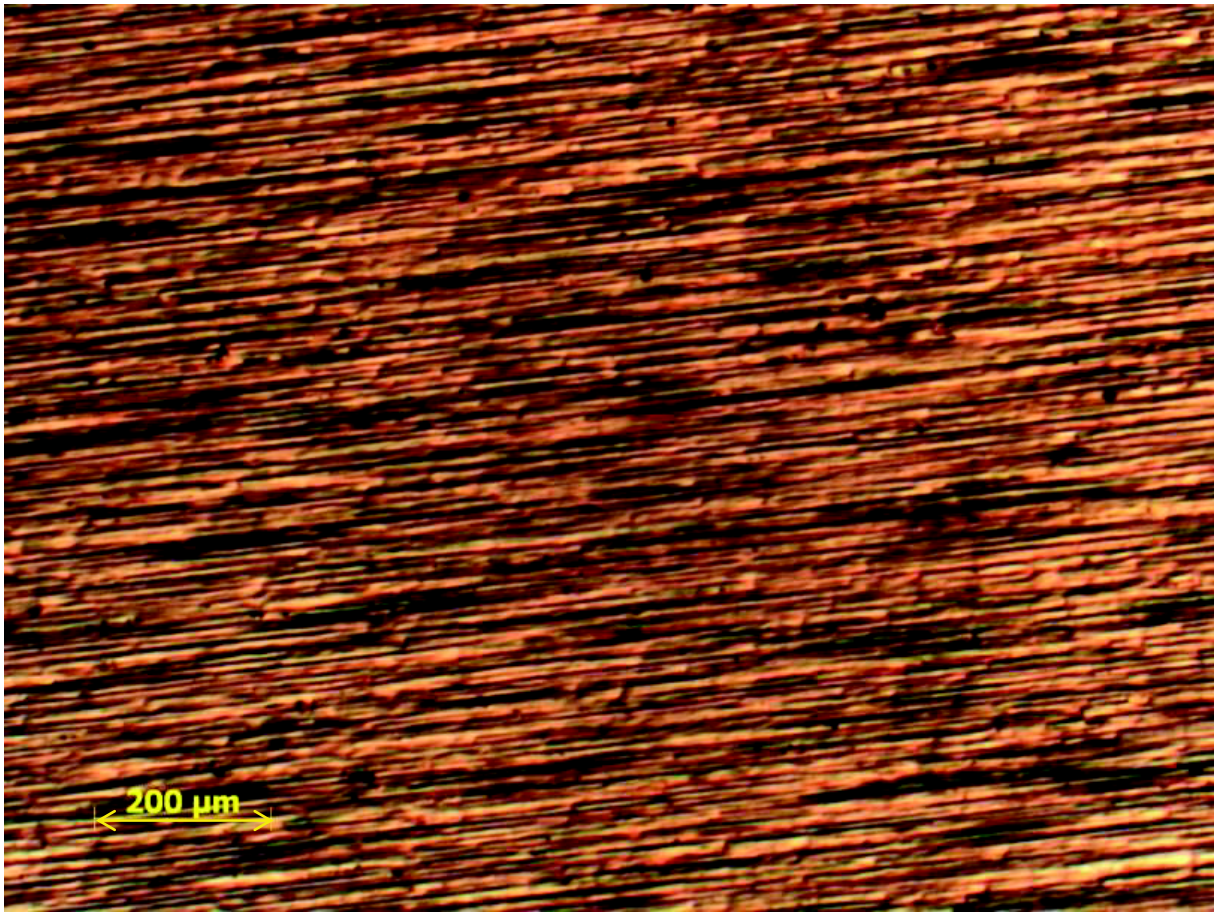
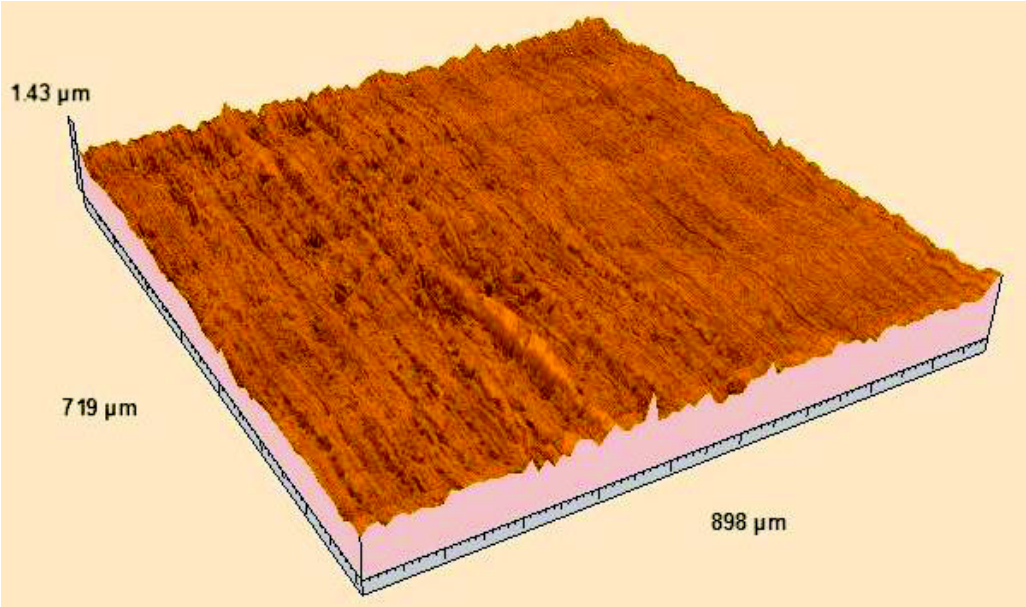
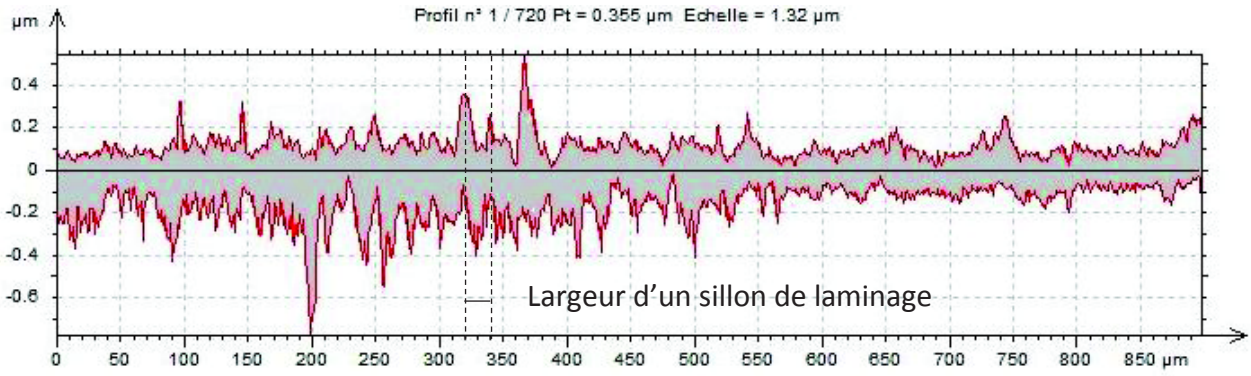


Figure VI.8: Observation au microscope optique d'un échantillon texturé non électropoli

Les figures VI.9 représentent les profils de rugosité en trois dimensions et transversal d'un échantillon de NiW non électropoli fourni par APERAM. On peut voir que la répartition des sillons de laminage n'est pas homogène. La fréquence de répétition des sillons de laminage est de 10 à 20 µm.





Figures VI.9: Profil 3D d'un échantillon de NiW non électropoli fourni par APERAM et profil transversal

La largeur des sillons de laminage (20µm) est 50 fois plus grande que la taille d'un gros grain de LZO (400 nm). A ce jour, aucun moyen de caractérisation de la rugosité ne permet d'observer à la fois les sillons de laminage et les grains de LZO (taille d'un grain de LZO « normal » : 10 à 20 nm). Cependant il est possible de réaliser plusieurs clichés EBSD à faible pas de mesure (20 nm par exemple) en couvrant une surface assez large (10 à 20 µm) pour visualiser l'impact de la rugosité des stries de laminage sur l'épitaxie de LZO. Dans ce cas, il faudra prévoir environ 32h de temps d'acquisition, 4 cartographies de 8 heures chacune de 15*15µm^2 par exemple, en s'assurant que l'appareil soit dans un environnement

limitant les interférences et les sauts du faisceau (pièce régulée en température). En effet, les cartographies EBSD à faible pas permettant de visualiser l'orientation des cristallites anormales de LZO sont difficilement réalisables. Pour le moment, l'équipent EBSD de l'institut Néel n'est pas situé dans un environnement à température stable, ce qui ne permet pas ce type de cartographie. Les équipements et les connaissances en EBSD nécessaires sont cependant disponibles au centre de recherche d'APERAM.

Nous supposons que l'effet de la rugosité à l'échelle micrométrique et nanométrique est prépondérant. L'épitaxie du LZO requiert une surface plane localement. C'est pourquoi un profil de rugosité macroscopique onduleux serait favorable à l'épitaxie du LZO plutôt qu'un profil de rugosité escarpé (Figure VI.10). Il n'existe pas de paramètre quantifiable de rugosité nous permettant d'apprécier l'aspect des profils macroscopiques de rugosité.

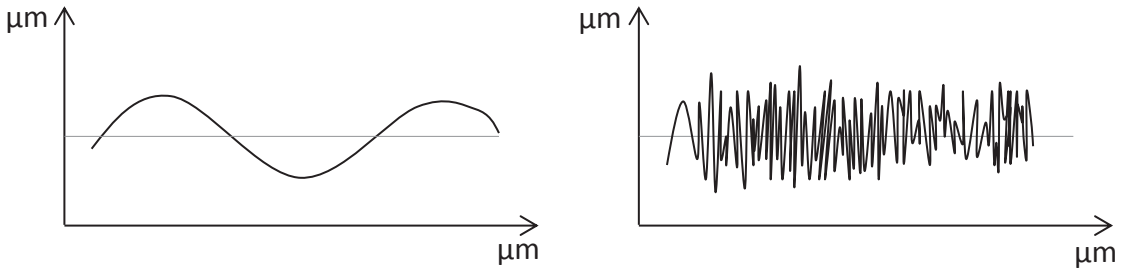


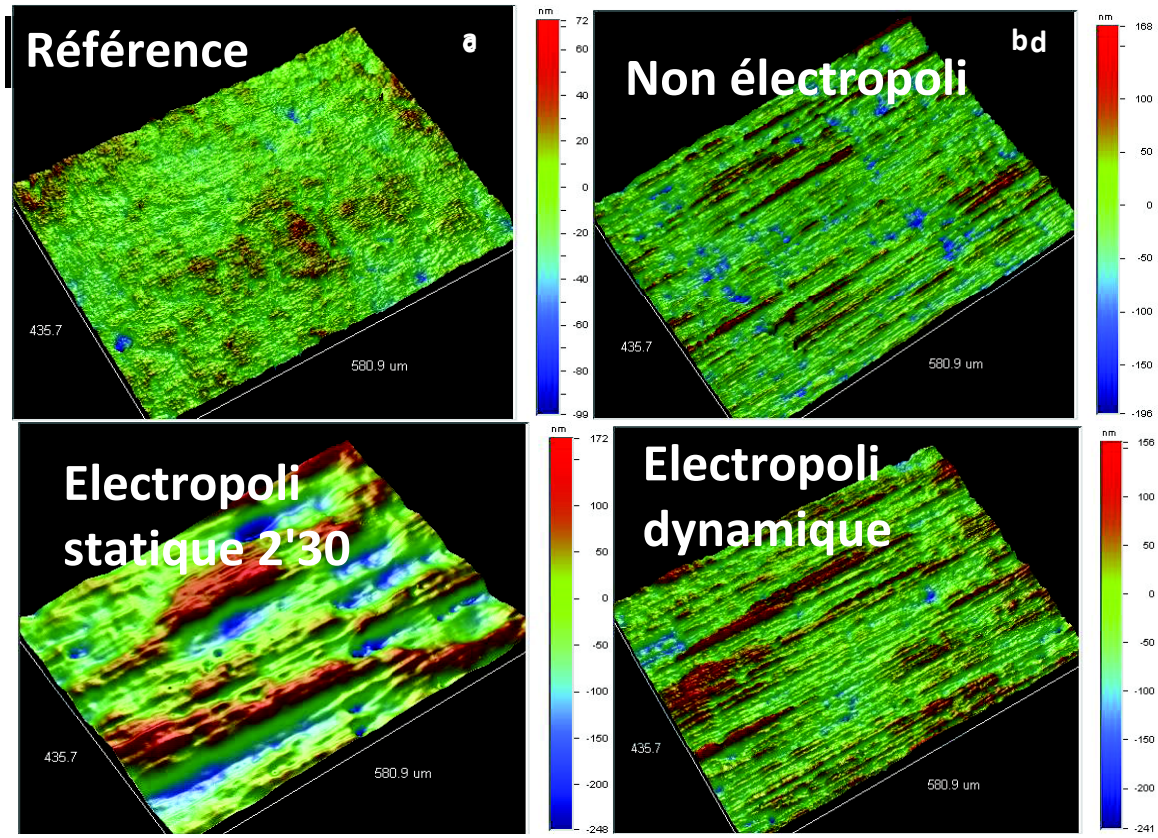
Figure VI.10: Schéma d'un profil macroscopique de rugosité onduleux et escarpé

Afin d'aplanir à l'échelle macroscopique les profils de rugosités, deux solutions ont été envisagées : l'électropolissage et le laminage « skin pass ». Contrairement au « skin pass », l'électropolissage intervient en aval des étapes d'élaboration du ruban métallique.

VI.2. Méthode d'amélioration de la rugosité – Electropolissage

Actuellement APERAM sous-traite l'étape d'électropolissage à POLIGRAT GmBh (Munich, Allemagne). Pour des raisons de confidentialité et de propriété intellectuelle, cette entreprise n'a fourni aucune information sur les paramètres d'électropolissage utilisés, sauf la durée dans le cas des électropolissages statiques. Deux types d'électropolissage ont été

réalisés, l'électropolissage en statique et en dynamique. L'électropolissage statique consiste à plonger un échantillon d'une longueur de 15 cm environ dans un électrolyte, en lui appliquant un courant électrique à l'extrémité de l'échantillon. L'électropolissage dynamique a été réalisé grâce à un équipement mis au point par POLIGRAT. Il s'agit d'électropolir de plus grandes longueurs de substrat métallique en déroulant le substrat dans un électrolyte et en appliquant un courant électrique localement et périodiquement.



<u>Figures VI.11</u> : Clichés de profilométrie optique fait sur des échantillons de NiW a) EVICO, b) APERAM non électropoli c) APERAM électropoli 2min30 d) APERAM électropoli en dynamique

Les Figures VI.11 illustrent les observations faites par profilométrie optique (surface : 0,25 mm^2) sur quatre types d'échantillons : un échantillon d'EVICO, et trois échantillons provenant d'APERAM ayant subi des traitements d'électropolissage différents. Sur l'échantillon d'EVICO la surface est globalement très homogène, il n'y a pas de bosse et les sillons de laminage sont invisibles, quelques trous sont visibles. Sur les échantillons d'APERAM, quel que soit le type d'échantillon on peut observer des traces de laminage, des trous et la surface est inhomogène. Sur l'échantillon provenant d'APERAM électropoli en

statique pendant 2min30, des trous sont visibles. Ces trous pourraient être la conséquence d'une attaque chimique. En nous référant à la figure II.6 (cf. chapitre II partie II.2.1.2) le régime d'électropolissage utilisé pour cet échantillon n'était peut être pas optimal. A cette échelle d'observation, l'échantillon électropoli en dynamique est similaire à l'échantillon non électropoli. Sur l'échantillon électropoli en dynamique, des sillons de laminage et quelques trous sont toujours visibles.

Le graphique suivant (Figure VI.12) donne la rugosité arithmétique moyenne et les écarts types des mesures obtenues après 8 caractérisations sur une zone différente de l'échantillon.

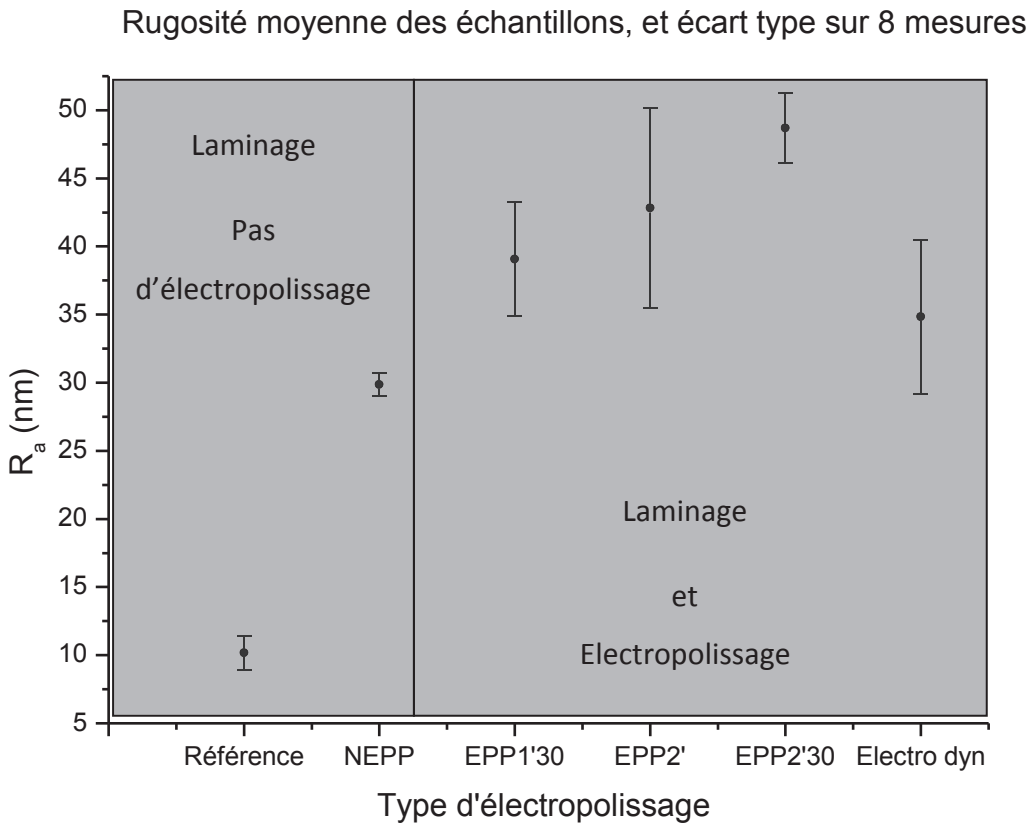


Figure VI.12: Rugosité arithmétique de plusieurs échantillons en fonction de leur durée d'électropolissage

Les échantillons n'ayant pas été électropolis ont un écart type moins importants que ceux qui l'ont été. D'autre part, la rugosité Ra des échantillons électropolis en statique ou en

dynamique est plus élevée que pour les échantillons non électropolis. Au vu des figures VI.6, l'électropolissage semble atténuer les traces de laminage. Cependant l'électropolissage, tel qu'il a été réalisé par la société POLIGRAT, semble augmenter la présence de trous ce qui participe à l'augmentation de la rugosité. Un travail important reste à réaliser dans ce domaine pour obtenir les bons paramètres d'électropolissage. Les conditions optimale d'électropolissage sont pour le NiW: température de l'électrolyte 30 °C, densité de courant de 1,3 A/cm^2 et temps d'électrolyse de 60 s (Cf. Chapitre II – Partie II.2.1.2.).

VI.3. Conclusion

Après avoir insisté sur l'importance de l'échelle d'observation de la rugosité, afin de choisir le moyen de caractérisation adéquat, ce chapitre présente l'influence de la rugosité sur la morphologie et l'orientation de la couche tampon. Pour résumer, les rugosités locales de petites tailles créent des pentes qui induisent une variation du paramètre de maille du NiW. Le désaccord de maille entre le NiW et le LZO sur les pentes du NiW est trop important. La face présente en surface des pentes n'est pas une face 100. Ainsi, le LZO ne s'épitaxie pas selon l'axe 100 et est donc fortement désorienté. L'observation des grains de LZO sur les sillons de laminage reste à réaliser en effectuant plusieurs cartographies EBSD à faible pas. Au regard des conclusions retenues sur l'épitaxie du LZO sur les pentes du NiW, une planéité locale (échelle du µm et nm) est favorable à l'épitaxie du LZO. L'électropolissage améliore la rugosité macroscopique mais crée des défauts locaux comme des trous lorsque le régime d'électropolissage n'est pas optimal.

Partie 3 Optimisation de la préparation du NiW à des fins industrielles

Chapitre VII Optimisation de l'étape de recuit à des fins industrielles

Chapitre VII Optimisation de l'étape de recuit à des fins industrielles

CHAPITRE VII OPTIMISATION DE L'ETAPE DE RECUIT A DES FINS INDUSTRIELLES 188

VII.1. OPTIMISATION DU PROFIL THERMIQUE DU RECUIT DE TEXTURATION DU NIW 189

VII.2. DEMONSTRATEUR PREINDUSTRIEL 194

VII.2.1. DESCRIPTION DE L'EQUIPEMENT 194

VII.2.2. TEXTURATION ET FONCTIONNALISATION DU RUBAN METALLIQUE AU DEFILE 195

VII.2.3. PROFILS THERMIQUES 196

VII.2.4. RESULTATS 198

VII.2.4.1. Propreté de surface 198

VII.2.4.2. Texture cubique 200

VII.2.4.3. Fonctionnalisation de surface 202

VII.2.4.4. Dépôt de LZO sur NiW recuit au défilé 203

VII.3. CONCLUSION 207

Afin de produire à l'échelle industrielle un substrat texturé de NiW de haute qualité, les étapes de traitements thermiques de cristallisation du NiW doivent être les plus rapides possibles, tout en assurant pleinement leurs objectifs. Ainsi nous avons tout d'abord cherché à diminuer la durée du recuit de texturation du NiW en mode de recuit statique, pour ensuite appliquer le profil obtenu à un recuit au défilé. Dans une première partie, ce chapitre présente les résultats d'optimisation du recuit de texturation du NiW en mode statique. Dans une seconde partie, l'équipement ayant permis le recuit au défilé sera décrit puis les résultats obtenus seront détaillés.

VII.1. Optimisation du profil thermique du recuit de texturation du NiW

Dans un premier temps, le recuit statique de texturation du NiW a été optimisé de façon à diminuer la durée de montée en température. Ce travail a été mené par Yoann Pinot. Pour ce faire, la vitesse de montée en température a été décomposée en deux parties en introduisant une température de transition T_t (Températures de transition testées: T_t = 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 900°C). La vitesse de montée en température était de 50°C/h jusqu'à T_t sans palier suivi d'un refroidissement rapide. Puis le substrat métallique a été enfourné à four chaud jusqu'au palier de texturation à 1020°C, maintenu pendant 1h, suivi d'un refroidissement rapide. Ces recuits ont été effectués sous une atmosphère réductrice de H_2 (Figure VIII.1).

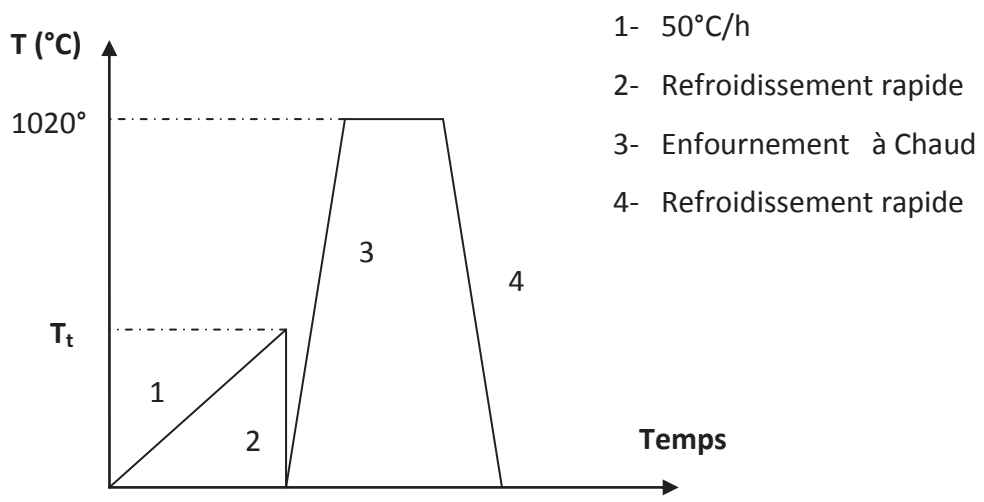


Figure VII.1: Profil thermique d'optimisation du recuit statique de texturation du NiW

Afin d'observer les effets de l'introduction de T_t sur la texture, des analyses métallographiques des clichés micrographiques après attaque colorante ont été effectuées. La couleur des grains dépend de l'orientation cristallographique des plans (Cf. Chapitre III – III.4.1). Les grains d'orientation « cubique » apparaissent en jaune, alors que les macles, les grains de croissance exagérée ou les grains fortement désorientés apparaissent en couleur foncée. Les résultats sont présentés dans le tableau VII.1.

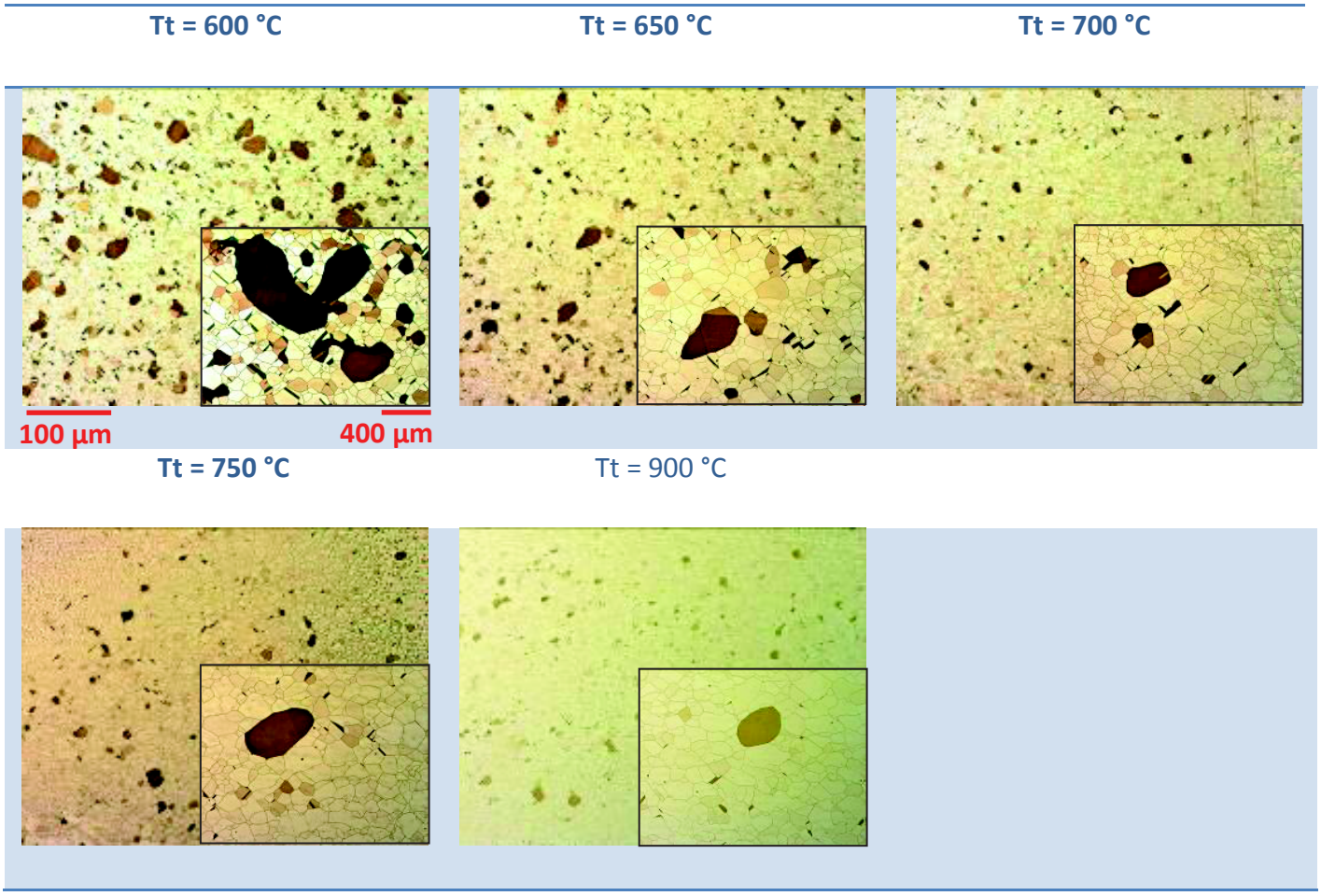


Tableau VII.1: Clichés métallographiques Grossissement x 200 en grand et x 50 en petit encadré en fonction de la température de cristallisation Tt

Le Tableau VII.1 montre que le nombre de grains fortement désorientés (i.e. les grains de couleur foncée) diminue lorsque la température T_t augmente. A partir de T_t=700°C le nombre de grains fortement désorientés semble équivalent. De plus, la présence de grains de croissance exagérée est observée quelle que soit la température T_t.

Une analyse de la texture par diffraction des rayons X a ensuite été réalisée. Les figures de pôles (111) du NiW et le pourcentage de texture « cubique » (obtenu par la méthode des couronnes) sont résumés sur la figure VII.2.

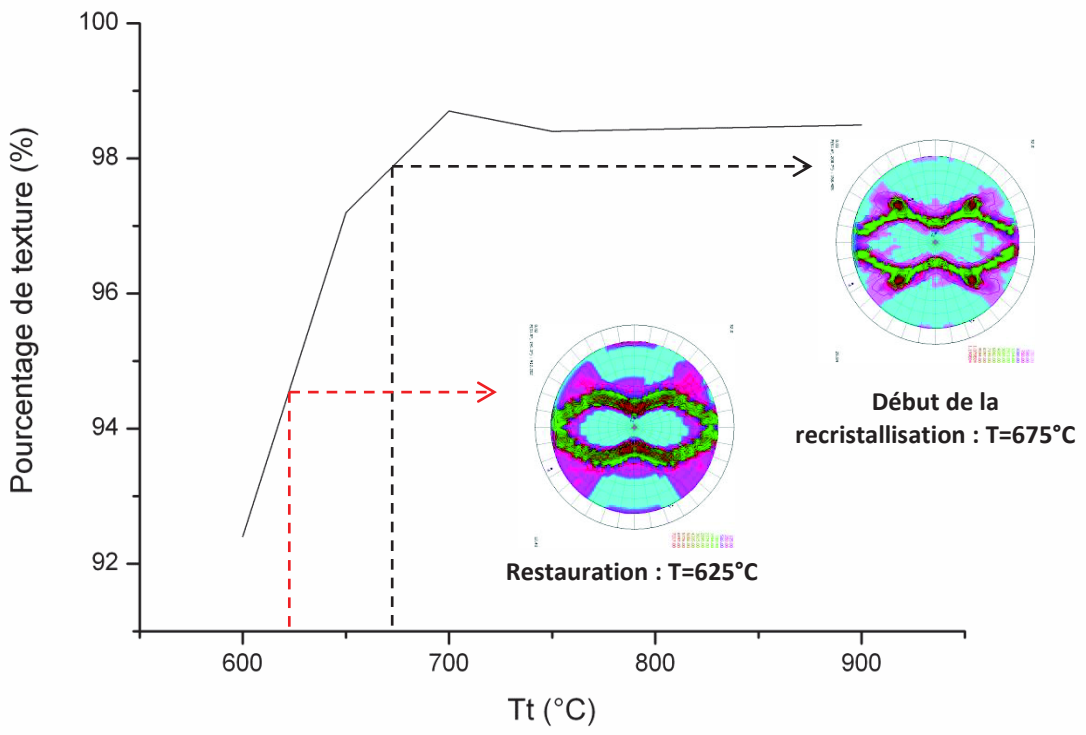


Figure VII.2: **Pourcentage de texture cubique en fonction de la température de cristallisation T_t**

La figure VII.2 montre que le pourcentage de texture cubique augmente avec la température de transition T_t jusqu'à atteindre un palier pour T_t=700°C, à partir de cette température la texture reste sensiblement identique.

Ces différents résultats ont mis en évidence l'existence d'une température de transition T_t (T_t=700°C), pour laquelle la texture « cubique » ne s'améliorera plus ou très faiblement. Le développement de la texture cubique lors du recuit de texturation s'effectue selon deux mécanismes: la restauration et la recristallisation. La restauration a lieu aux alentours de 500°C et le début de la recristallisation à partir de 675°C. La présence d'une température de transition optimale à 700°C, peut s'expliquer par la lente montée en température (50°C/h). Ce qui laisserait le temps au matériau d'équilibrer sa microstructure durant la restauration, et de permettre l'action du processus de germination/croissance durant la phase de recristallisation afin de favoriser la recristallisation primaire, et ainsi le développement de la texture « cubique ».

La présence de grains de croissance exagérée peut être expliquée par l'enfournement à chaud des échantillons après le passage à T_t. Afin d'éliminer l'apparition de croissance exagérée, la température de transition a été intégrée à la rampe de montée en température selon le profil de la figure VII.3.b, permettant de passer d'un temps de recuit en statique de moins de 3 heures au lieu de 23 heures initialement (Figure VII.3.a).

VII.3.a)
1- 50°C/h
2- Refroidissement 200°C/h

VII.3.b)
1- Enfournement à chaud
2- 50°C/h
3- Enfournement à Chaud
4- Refroidissement rapide

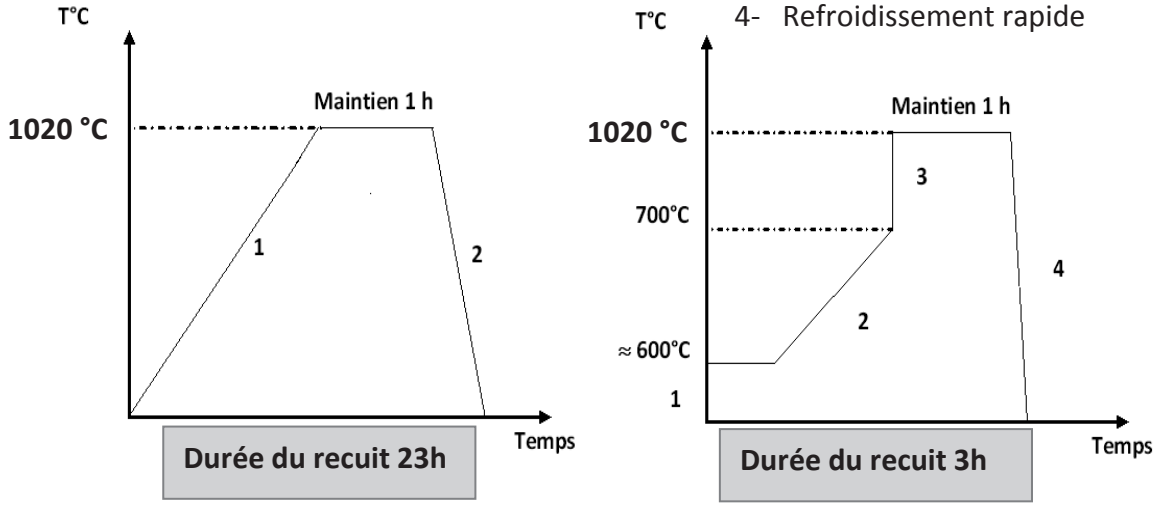


Figure VII.3: a) Profil thermique initial, b) Profil thermique optimisé

Les désorientations caractéristiques (W_{DL}, W_{DT}, $\Delta_{\phi(111)}$) valent alors respectivement (5,6° ; 9,1° ; 6,6°) tandis que la fraction de texture « cubique » vaut 98,5% par la méthode des couronnes (RX). La figure de pôle (111) du NiW obtenue est illustrée figure VII.4.

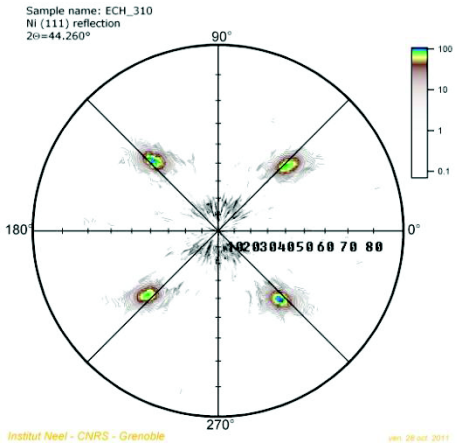


Figure VIII.4: Figure de pôle (111) du NiW recuit selon le profil thermique de la Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.b**

VII.2. Démonstrateur préindustriel

VII.2.1. Description de l'équipement

Le démonstrateur préindustriel de recuit de texturation et fonctionnalisation de NiW puis de dépôt MOD au défilé a été réalisé principalement au cours de l'année 2009 (avant le début des travaux de thèse). Cet équipement est constitué de deux parties distinctes fonctionnant séparément, mais contrôlées à partir du même ordinateur (Figure VII.5). La première partie a pour but de réaliser le recuit de texturation des rubans métalliques et de fonctionnaliser leur surface au défilé. La deuxième partie assure les étapes du procédé de dépôt de la couche tampon de LZO par MOD puis la recristallisation du film déposé, au défilé également. Ces travaux de thèse ne concernaient que sur la faisabilité d'un recuit de texturation et sur la fonctionnalisation du ruban métallique au défilé. J'ai donc utilisé uniquement la première partie du démonstrateur préindustriel.

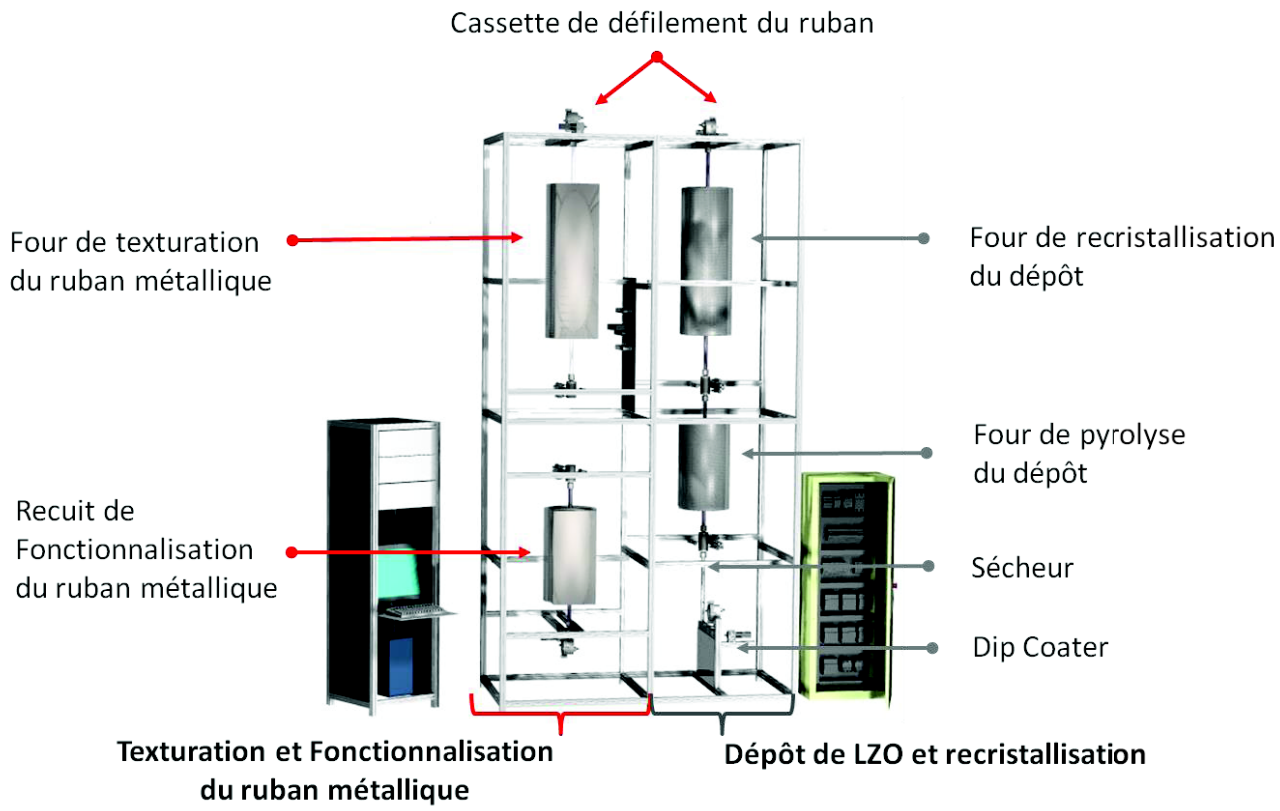


Figure VII.5: Schéma du démonstrateur préindustriel

VII.2.2. Texturation et fonctionnalisation du ruban métallique au défilé

Le dispositif de texturation et de recuit de ruban métallique au défilé mesure environ 4 mètres de hauteur. Il est composé de deux « cassettes », l'une à l'extrémité haute et l'autre à l'extrémité basse. Les bobines, incorporées à l'intérieur de chaque « cassette », servent à entraîner le ruban métallique. Chaque bobine est reliée à un moteur (Panasonic – Minas A4 series) dont on peut faire varier la vitesse de rotation jusqu'à 10m/h.

Le ruban enroulé autour de chaque bobine sert de ruban porteur pour entrainer un échantillon de NiW de 10 à 15 cm, sur le même principe que le téléphérique. Des lignes de gaz sont installées de façon à réaliser les différents recuits sous flux d'Ar-5%H_2, un circuit de pompage y est également intégré. Les fours (Marque AET, 1200°C max) sont en tube de quartz. Le four de texturation est un four à deux zones de chauffage pouvant être régulées

indépendamment. Le four de fonctionnalisation ne possède qu'une zone de chauffage. Chaque zone est régulée par un thermocouple de type N positionné à l'extérieur du tube de quartz. Le système de refroidissement des extrémités des tubes de quartz est conçu de façon à couper l'alimentation en électricité des fours en cas de débit d'eau trop faible. Chaque four est entouré par deux brides de refroidissement. L'ensemble des paramètres de température des fours, vitesse des moteurs et pression peuvent être modifiés à partir de l'ordinateur de contrôle équipé d'une interface adaptée (Opto 22's SNAP PAC System). Les données de température et pression en fonction du temps sont collectées toutes les secondes et sauvegardées automatiquement.

VII.2.3. Profils thermiques

Lors d'un recuit en dynamique, le profil de température du four est fixé (donné par la longueur des fours et leur température de consigne), la position de l'échantillon et sa vitesse varient, contrairement à un recuit en statique où c'est l'échantillon qui est fixe et le profil de température du four qui varie. Le profil de température du four de texturation au défilé a été établi afin d'étudier son influence sur la texturation du substrat. Il s'agit d'un profil thermique à deux paliers de température comme illustré Figure VII.6. Pour tracer les profils de température de chaque four, un thermocouple de type N a été inséré manuellement dans le four à partir d'une bride de serrage spécialement conçue, puis elle a été déplacée de 2 cm toutes les minutes et la température enregistrée. Cette expérience a permis d'évaluer la différence de température par rapport aux valeurs données par les deux thermocouples de régulations fixés et situés à l'extérieur du tube et étant positionnés au milieu de chaque zone de chauffage. Une autre méthode pour déterminer le profil de température de chaque four (utilisée par APERAM) aurait été de souder un thermocouple à l'échantillon et de simuler un recuit au défilé.

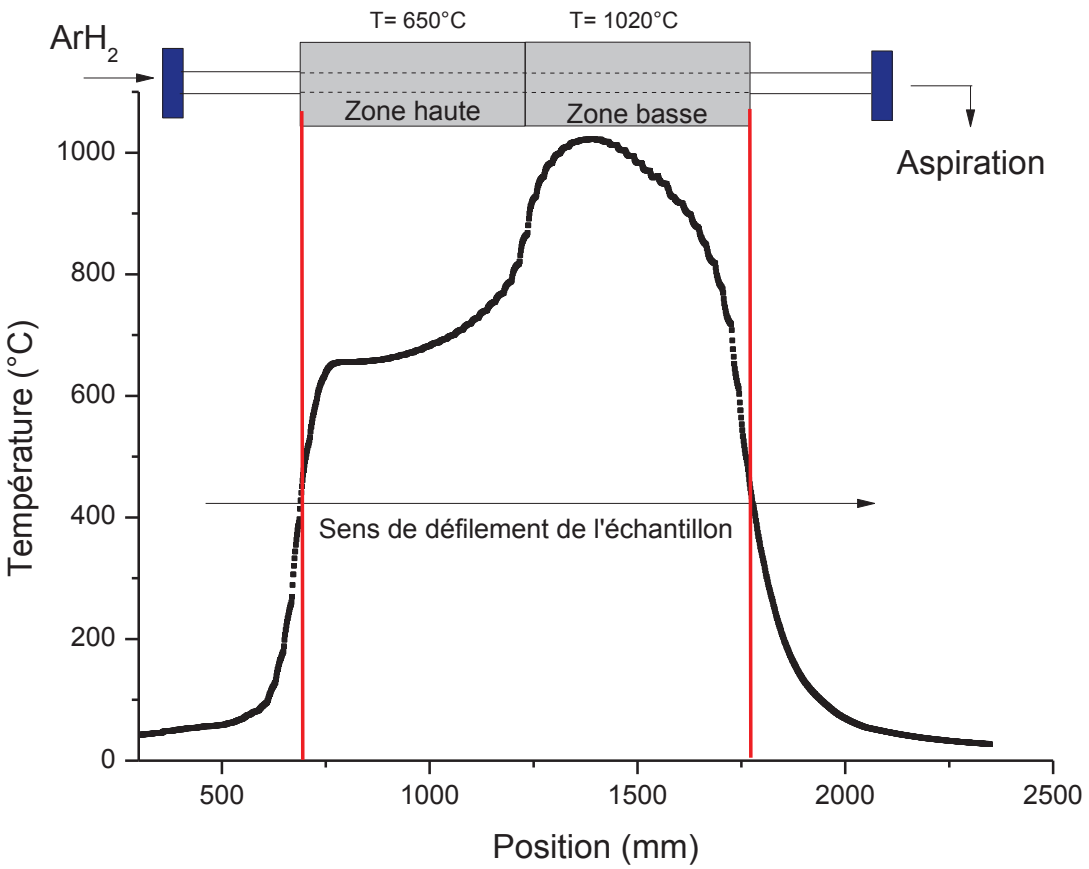


Figure VII.6: Exemple de profil de température du four deux zones du recuit au défilé, l'échantillon défile du haut vers le bas.

Lorsque la zone basse du four à deux zones de chauffe est mise en température elle chauffe la zone haute par rayonnement. Ceci nous a permis de retrouver l'équivalent de la température de transition insérée dans le profil thermique du recuit de texturation du NiW statique dans le profil thermique du recuit au défilé. Notons également que le maximum de température ne se situe pas au milieu du four, à l'endroit où est placé le thermocouple de régulation, mais légèrement plus haut.

Après avoir établi les profils de température des 2 fours, la vitesse de défilement de l'échantillon a été définie de façon à avoir la même durée du palier de température que celle du recuit statique de texturation du NiW. L'échantillon devant rester une heure à la température de 1020°C, la vitesse de l'échantillon devrait être 0,10 m/h, ce qui représente une durée de traitement thermique au défilé de 10h. Afin de réaliser le recuit avec le profil

thermique illustré sur la figure VII.6 en une journée, et pour contrôler le bon déroulement du ruban et le bon fonctionnement de l'installation, la durée du recuit de texturation au défilé du NiW a été réduite à 5h30, soit une vitesse de 0,18 m/h. Pour cette durée, l'échantillon est donc resté seulement 33 min à la température de 1020°C.

VII.2.4. Résultats

VII.2.4.1. Propreté de surface

L'aspect de surface des substrats métalliques après recuit de cristallisation en recuit statique ou au défilé a été étudié. Les images MEB des observations en électrons secondaires sont présentées sur la figure VII.7.

a)

b)

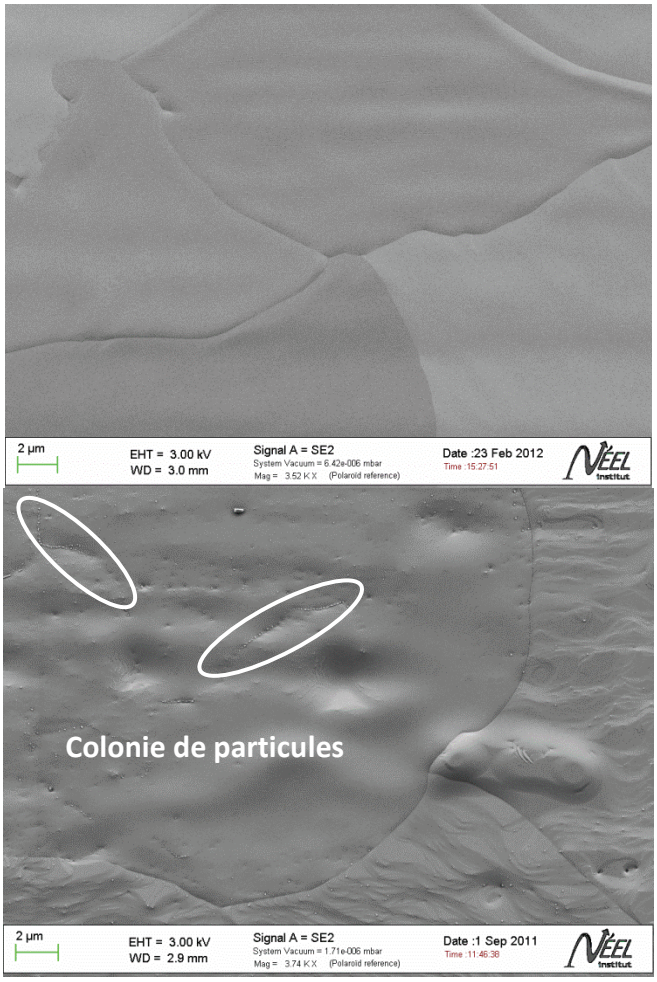


Figure VII.7: a) Image MEB SE d'un échantillon recuit au défilé (tube en quartz); b) échantillon recuit en statique (tube en alumine)

L'échantillon recuit au défilé montre une surface dépourvue de particules alors que l'échantillon recuit en statique montre une surface parsemée de petites particules isolées ou en colonies principalement situées dans les rugosités en creux. La composition chimique de ces particules a été analysée par EDX, les résultats sont présentés figure VII.8.

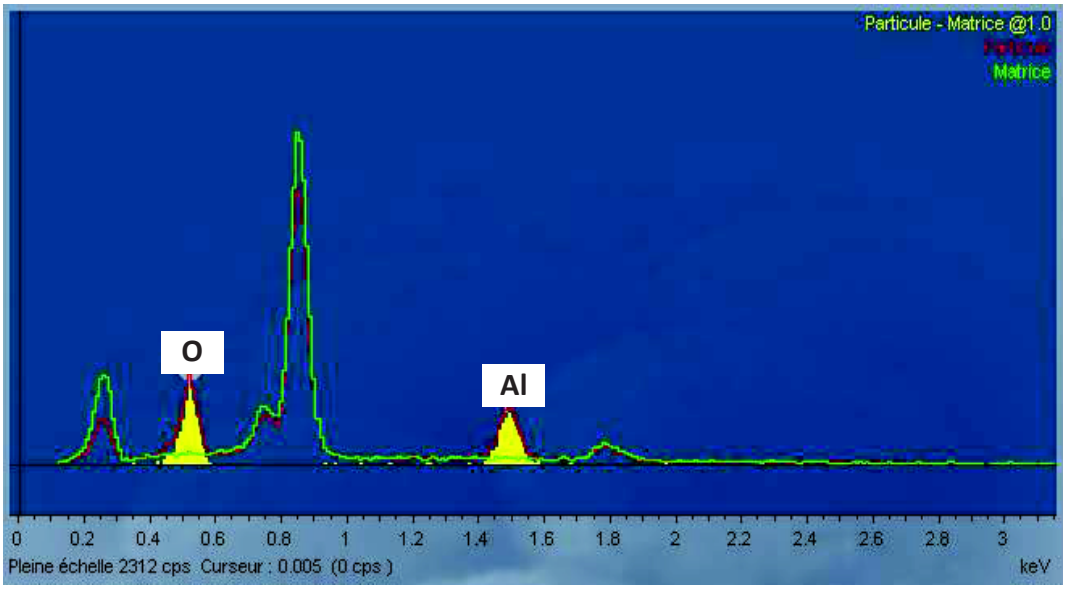


Figure VII.8: Résultats des analyses de composition chimique sur les particules observées en surface d'un substrat métallique recuit en statique

Les particules observées en surface des échantillons recuits en statique sont des particules d'alumine. Les fours du recuit au défilé sont pourvus de tubes en quartz alors que le four de recuit en statique est muni d'un tube en alumine dense. Une contamination de la surface a donc eu lieu pendant le recuit en statique. Ces observations sont surprenantes, car l'alumine ne se décompose qu'à très haute température, sa température de fusion étant de 2054°C. Cette température est bien supérieure à la température de recristallisation qui est comprise entre 1020°C et 1050°C. On peut certainement attribuer ces particules à la méthode de frittage des céramiques ou à la fatigue thermique des céramiques, qui sous courant gazeux et à haute température laisserait s'échapper des particules mal liées. Ces

observations ont été faites à plusieurs reprises sur des échantillons recuits en statique au CRETA ou au centre de recherche d'APERAM, avec des résultats identiques.

VII.2.4.2. Texture cubique

Les figures de pôles, les désorientations hors du plan et dans le plan, d'un substrat métallique recuit en statique et au défilé ont été comparées (Tableau VII.2). Le recuit au défilé a été fait selon le profil thermique de la figure VII.6, avec une durée du recuit de 5h30. Le recuit statique a était fait avec une vitesse de montée en température de 1°C/min jusqu'à 700°C puis 5°C/min jusqu'à la température de 1050°C pendant une heure.

	Substrat APERAM recuit au défilé 5h30	Substrat APERAM recuit en statique
W_{DL} (°)	5,8	5,6
W_{DT} (°)	8,8	9,3
$\Delta_{\phi(111)}$ (°)	6,1	6,6
% de texture cube	91,6	94,5

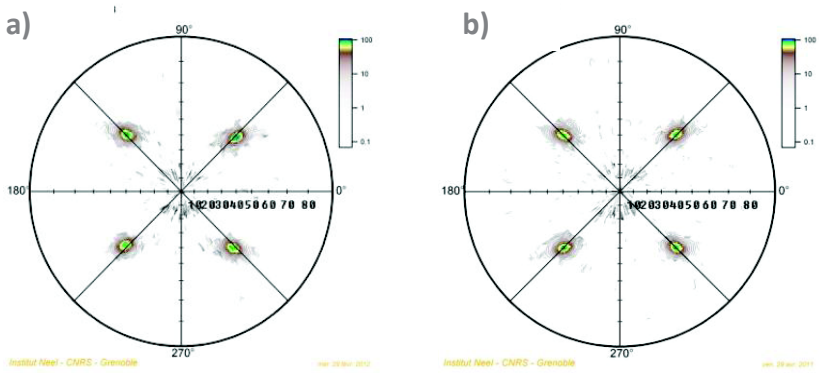


Tableau VII.2: Résumé des résultats DRX de la texture du NiW sur un substrat recuit au défilé (a) et un substrat recuit en statique (b)

Le tableau VII.2 montre que la qualité de la texture d'un substrat recuit au défilé est tout à fait comparable à celle d'un substrat recuit en statique. En effet, les désorientations dans le plan et hors du plan sont quasiment similaires. Cependant la diffraction des rayons X ne comptabilise que la texture cubique et le macles, les grains de croissance exagérée ne sont pas représentés. Une analyse comparative de la texture {100} <001> par EBSD est résumée tableau VII.3 et figure VII.9.

		Substrat APERAM recuit au défilé 5h30	Substrat APERAM recuit en statique
% de texture cube *		73.4	99,5
Maximum de déviation*		8.5	8,5
% de macles		3.8	0,2
% de joint de grains entre	0,5 et 3,5°	16.3	17,3
	3,5 et 7,5°	37.3	48,6
	7,5 et 15,5°	22.3	31,1
	15,5 et 180°	12.2	0,9

Tableau VII.3 : Résumé des résultats EBSD de la texture du NiW sur un substrat recuit au défilé et un substrat recuit en statique. * Entre 0 et 20° de déviation.

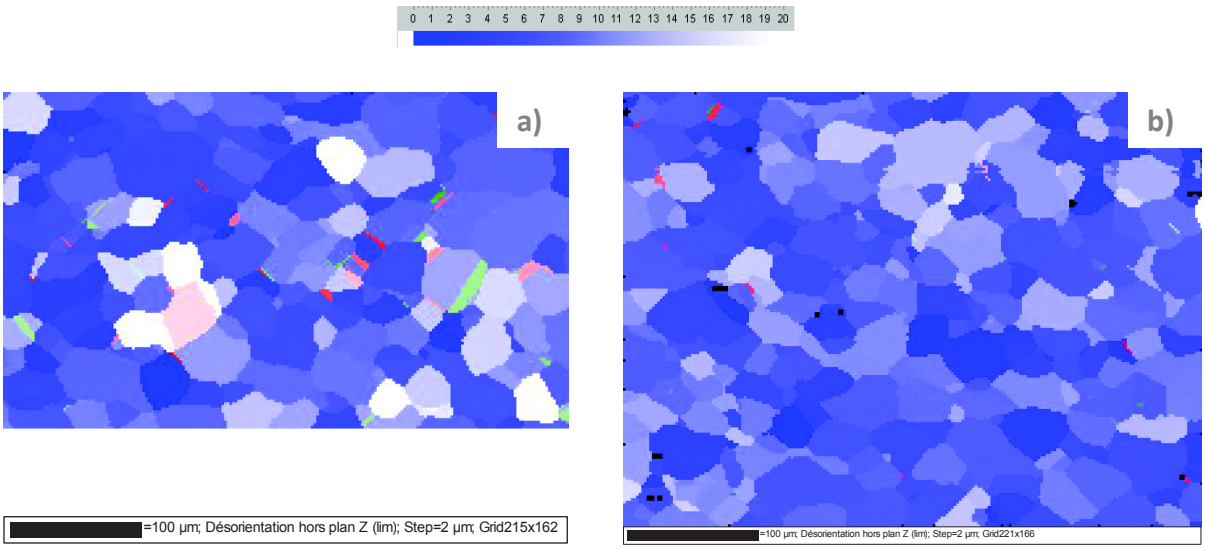


Figure VII.6: Comparaison des cartographies de la texture {100} <001> du NiW a) sur un substrat recuit au défilé et b) un substrat recuit en statique

D'après les analyses EBSD, la différence notable est le nombre de macle et de grains fortement désorientés plus important sur l'échantillon recuit au défilé. Les cartographies EBSD permettent en particulier de visualiser cet effet, qui se traduit également par un pourcentage de texture cubique plus faible pour l'échantillon recuit au défilé. Ceci peut être dû à la durée trop faible, environ 33min passées à la température du palier de cristallisation.

VII.2.4.3. Fonctionnalisation de surface

La fonctionnalisation de la surface des échantillons recuit au défilé a été faite par un recuit de 30 min à 800°C sous Ar-5%H_2 au défilé également. Le profil de température utilisé est illustré figure VII.7.

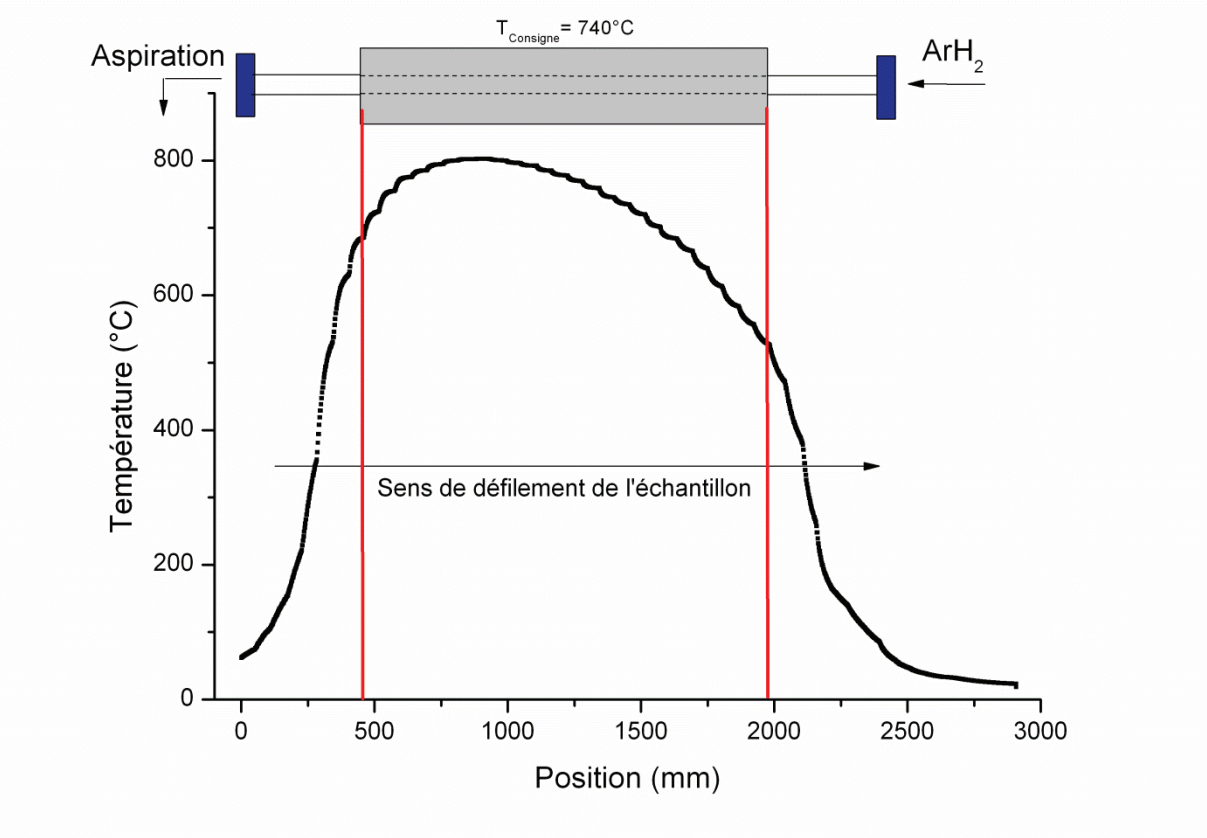


Figure VII.7: Profil de température du four de fonctionnalisation au défilé

Les textures des dépôts de LZO ont été comparées avec des échantillons ayant subi après le recuit de texturation, soit un recuit de fonctionnalisation soit aucun recuit de fonctionnalisation (Tableau VII.4).

Echantillon			
Substrat	**Recuit de texturation**	**Recuit de fonctionnalisation au défilé**	**$I_{[400]}$**
NiW APERAM	Au défilé sous ArH_2	Non	10,4
		Oui	93,2

Tableau VII.4: Deux échantillons texturés par recuit au défilé de NiW traités avec ou sans recuit de fonctionnalisation au défilé

Les résultats sont très clairs, le recuit de fonctionnalisation est indispensable à la recristallisation du LZO. Le fait que se soit aussi tranché vient probablement du faible temps de diffusion du soufre lors de la texturation très réduite en temps (Cf. Chapitre V). Les résultats du tableau montrent que le recuit de fonctionnalisation au défilé est aussi efficace que celui en statique.

VII.2.4.4. Dépôt de LZO sur NiW recuit au défilé

En empruntant maintenant systématiquement une fonctionnalisation de surface, l'épitaxie du LZO sur NiW APERAM recuit au défilé a été évaluée par comparaison. La couche de LZO a été déposée en statique (Méthode décrite en chapitre III.1), sur trois types de substrats texturés et fonctionnalisés:

- Un substrat APERAM recuit au défilé
- Un substrat APERAM recuit en statique
- Un substrat du concurrent (EVICO)

La texture du LZO a été caractérisée par DRX et par EBSD, les résultats sont résumés dans le tableau VII.5.

	Recuit défilé	Recuit statique	EVICO
I[400] (Cps/s)	83,2	84,2	121
W_{DL} (°)	6,6	6,4	5,5
W_{DT} (°)	9,8	9,7	8,9
$\Delta_{\phi(111)}$ (°)	6,9	6,9	5,9

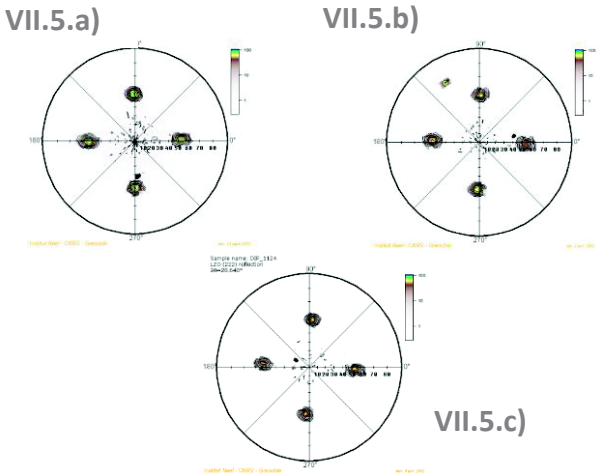


Tableau VII.5: Résumé des résultats DRX de la texture de LZO et figure de pôles (222) du LZO sur trois types de substrats différents a) Recuit au défilé, b) Recuit statique, c) Substrat EVICO

Les valeurs des pics $I_{[400]}$ et des désorientations dans le plan et hors du plan du LZO sont similaires pour les deux échantillons provenant d'APERAM recuits en mode statique ou au défilé. Cependant pour ces deux types d'échantillon, la valeur de l'intensité [400] du LZO est de 30% environ plus faible que celle de l'EVICO. Cet écart peut être expliqué par la différence de qualité de la couche de LZO déposée sur les échantillons d'EVICO.

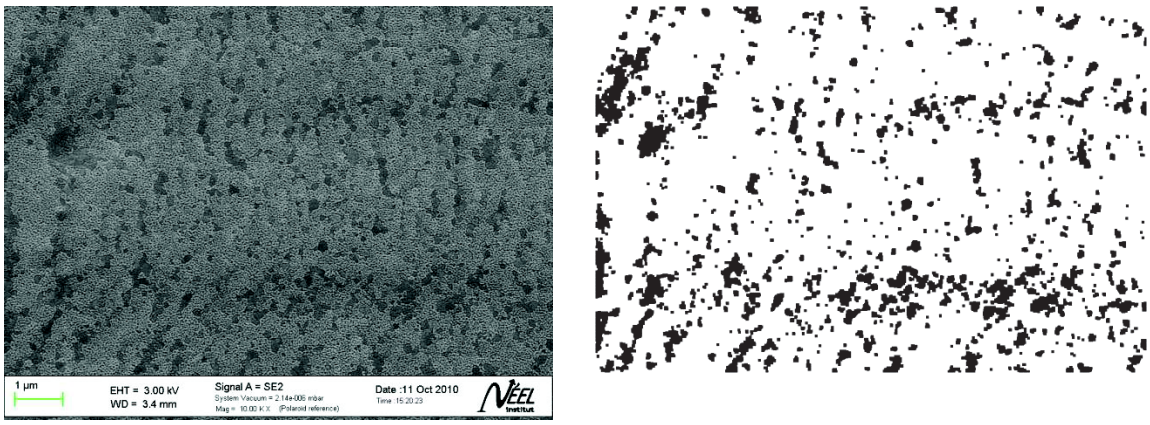


Figure VI.8: Cristallites de LZO présentes sur une surface globalement plane a) Observation en électrons secondaires, b) Image binaire associée

Les échantillons d'EVICO ont peu de défauts de surface ou de macles ainsi lorsque le LZO recouvre un échantillon d'EVICO, quasiment aucune cristallite anormale de LZO n'apparaît en surface. Cependant, quand du LZO recouvre la surface d'un échantillon d'APERAM, environ 15% de la surface lisse est recouverte par des cristallites anormales de LZO (Figure VI.81). L'origine de l'apparition des ces cristallites anormales de LZO sur une surface lisse n'a pas encore été approfondie. La présence de ces cristallites anormales de LZO sur les échantillons d'APERAM peut expliquer la différence d'intensité des pics [400] du LZO sur les échantillons d'APERAM et d'EVICO.

		Substrat APERAM recuit au défilé 5h30	Substrat APERAM recuit en statique	EVICO
% de texture cube du LZO *		94,7	99,5	100
Maximum de déviation (Entre 0 et 20°)		8,5	5	8
% de joint de grains entre	0,5 et 3,5°	17.7	42,3	27.5
	3,5 et 7,5°	54.7	40,1	56.1
	7,5 et 15,5°	27.2	17	19.4
	15,5 et 180°	0.4	0,6	0

Tableau VII.6: Résumé des résultats EBSD de la texture du NiW sur un substrat recuit au défilé et un substrat recuit en statique. * Entre 0 et 20° de déviation.

Les analyses EBSD de ces deux échantillons (Tableau VII.2,FigureVII.13) montrent cependant une différence. Pour le substrat APERAM recuit en statique 99,5% de la surface est recouverte par du LZO cristallisé et dévié à moins de 20°, contre 94,7% pour le même substrat APERAM recuit au défilé. Sur la cartographie EBSD de ce dernier échantillon plusieurs macles peuvent être identifiées ainsi que des grains fortement désorientés (pixels de couleur noire correspondant à des points non indexés en EBSD). Ceci est cohérent avec les figures de pôles (222) du LZO obtenues à partir de ces deux substrats. On remarque une composante « macles » légèrement plus importante sur l'échantillon recuit au défilé. L'échantillon d'EVICO montre de meilleures valeurs du pic d'intensité du LZO [400], et des désorientations dans le plan et hors du plan du LZO. 100% de la surface est recouverte par du LZO cristallisé et dévié à moins de 20°. La qualité du LZO déposé sur les trois types de substrats concorde avec la qualité des textures de ces trois types de substrats métalliques.

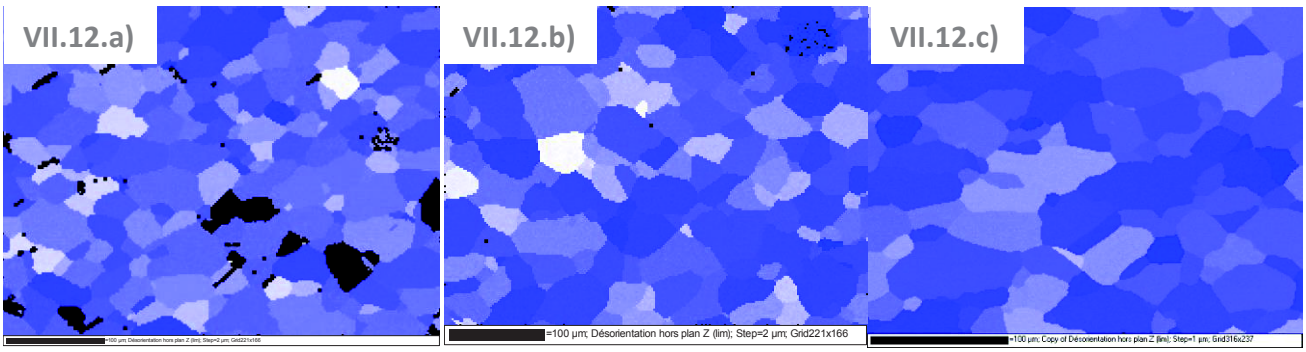


Figure VII.9: Cartographie EBSD de la texture {100} <011> du LZO a) sur un substrat recuit au défilé et b) un substrat recuit en statique c)EVICO

VII.3. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons montré que les durées de traitement thermique du recuit de cristallisation du NiW pouvaient être réduites afin de les appliquer industriellement. La qualité de la texture cubique d'un substrat métallique de NiW recuit en statique est quasiment similaire à celle d'un recuit au défilé. Il a également été montré que la fonctionnalisation de la surface grâce à un traitement thermique au défilé de 30 min à 800°C était possible et efficace. Par conséquent, la qualité de la texture de LZO déposé en statique sur du NiW texturé et fonctionnalisé au défilé, est équivalente à celle d'un substrat métallique ayant subi les même étapes en statique.

Conclusions et perspectives

Menée conjointement au CRETA et à APERAM, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « Superfacts », et est dédié à la mise au point de substrats métalliques texturés fonctionnalisés pour épitaxie, préparant leur développement industriel par APERAM en se focalisant sur les rubans plans. L'objectif général de cette thèse est d'obtenir des substrats plans d'alliages NiW à texture « cubique » {100} <001> aigüe et d'identifier les paramètres pertinents contrôlant l'épitaxie de la couche tampon de LZO sur les rubans obtenus. Partant de substrats obtenus à partir de lingots de NiW de 50 kg, élaborés et transformés de façon similaire à la future route industrielle, l'étude vise plus précisément à:

1. Trouver des conditions de recuit statique de ce NiW « industriel », reproductibles permettant l'épitaxie de LZO,
2. Isoler les caractéristiques du procédé qui contrôlent soit l'hyper texturation {100} <001>, soit un état de surface (topographie ne gênant pas l'épitaxie), soit la fonctionnalisation de surface avant dépôt de LZO,
3. Mettre en évidence qualitativement les relations de cause à effet entre l'état de surface locale du substrat métallique et le succès ou non de l'épitaxie de la couche tampon de LZO. Et en même temps approfondir les techniques expérimentales appropriées (recuits, caractérisations), et définir les protocoles expérimentaux aptes à appréhender finement l'interaction locale substrat métallique – épitaxie.

Parallèlement, nous avons étudié la faisabilité d'un procédé de recuit de texturation et de fonctionnalisation du substrat métallique au défilé en vue d'un développement industriel ultérieur. Nos résultats devraient permettre à APERAM d'identifier les paramètres cruciaux nécessaires au développement d'une ligne « substrat métallique pour supraconducteur » à l'échelle industrielle.

Pendant ces travaux de thèse des techniques classiques de caractérisation ont été utilisées comme la diffraction des rayons X ou l'observation par MEB. D'autres sont plus originales et ont été poussées au-delà des limites connues par les équipes de recherche des

laboratoires du CNRS de Grenoble et du centre de recherche d'APERAM. C'est le cas de l'EBSD.

Quatre conditions d'épitaxie de la couche tampon de LZO sur des alliages NiW ont été identifiées :

- « Une texture {100} <001> dite « cubique » ayant une désorientation moyenne de moins de 7° et de préférence inférieure ou égale à 5° (besoin NEXANS), cette composante constituant plus de 99% de la matrice de surface. L'obtention de cette condition dépend uniquement de la gamme métallurgique utilisée. Les mécanismes de développement de la texture « cubique » et les paramètres l'influençant ont été développés grâce à une métallurgie dédiée.
- Une faible rugosité, tant sur le plan macroscopique et statistique (R_a) que sur le plan local. Des hétérogénéités importantes, non visibles statistiquement, peuvent avoir des conséquences graves par la non épitaxie de la couche tampon sur le comportement du supraconducteur (présence de défauts microscopiques 3D). Cet aspect, peu étudié, a été particulièrement développé dans cette thèse.
- Une quantité minimale de soufre, homogène et répartie selon une sur-structure *C(2x2)* d'extrême surface. En volume la quantité théorique nécessaire est de 2 ppm pour obtenir un taux de recouvrement de 50% de la surface. Cette sur-structure peut être crée par adsorption chimique ou par ségrégation et diffusion.
- Et enfin l'importance de la propreté de surface, en considérant l'oxydation.

La texture {100} <001> la plus aigüe a été obtenue à partir de rubans métalliques laminés à froid avec aller-retour, sans recuit intermédiaire et sans polissage mécanique intermédiaire. Les conditions de recuit statique reproductibles du NiW qui permettent l'épitaxie de LZO, au travers du recuit de texturation sont une vitesse lente de montée en température et un maintien pendant une heure à une température inférieure de 10°C à la température d'apparition de la croissance anormale.

Pour obtenir une sur-structure C(2x2) de soufre en surface, la méthode de ségrégation et diffusion du soufre a été privilégiée car plus reproductible, rapide et facile à mettre en œuvre pendant les étapes de texturation des rubans, que la méthode par adsorption. Le soufre ségrége lentement en surface du NiW à partir d'environ 700°C. C'est pourquoi une vitesse lente de montée en température pendant le recuit de texturation du NiW est favorable à la diffusion du soufre en surface. Il a été vérifié qu'un recuit additionnel de 30 min à 800°C permet de restaurer et d'organiser la couche de soufre qui avait pu être partiellement détériorée pendant le passage à 1050°C du recuit de cristallisation du NiW. Il a été montré que la composition en soufre est homogène à la surface du ruban et indépendante de la rugosité. La stabilité du soufre en surface, suite au mécanisme de ségrégation – diffusion, est liée thermodynamiquement à la pression partielle du gaz réducteur en surface (H_2). Ainsi il a été montré que P_{H_2}=1 atm élimine le soufre ségrégé, alors que P_{H_2}=0,05 atm la conserve en la protégeant.

Il a été montré que les rugosités locales de tailles microscopiques créent des pentes d'une surface suffisante pour empêcher l'épitaxie, à partir du « misfit » important des paramètres de maille LZO - NiW. Cela laisse le champ libre à l'autre mécanisme de recristallisation du LZO : la nucléation homogène à l'aplomb des pentes. Cela conduit à des orientations cristallines totalement aléatoires. L'absence de défauts microscopiques semble donc une condition locale minimale pour permettre une meilleure épitaxie. Cela pousse à étudier l'effet de défauts plus petits et à rechercher des substrats à plus basse rugosité (10 à 20 nm maximum). L'électropolissage réalisé par un sous-traitant a permis de réduire la rugosité macroscopique mais a créé des défauts locaux comme des trous. Le régime d'électropolissage reste à optimiser.

Il a été montré que la contamination de surface du NiW peut être évitée en réalisant les recuits de cristallisation du NiW et de fonctionnalisation sous atmosphère d'Ar-5%H_2 dans des fours équipés de tubes en quartz.

Il a été montré avec APERAM que la plage de température où il est important de passer à faible vitesse de chauffe, est 600-700°C, domaine de la nucléation croissance conduisant à la recristallisation. Cette mise en évidence a permis de réduire

significativement le temps de mise en chauffe du substrat : en mode statique de recuit, les performances élevées de texture ont alors été maintenues tandis que le transfert sur le simulateur de recuit au défilé du CRETA a donné une texture de qualité un peu moindre mais très encourageante. Par ailleurs, la préconisation d'EVICO peut être transposé à un traitement thermique au défilé de 30 min à 800°C, pour obtenir une fonctionnalisation efficace. Nous avons ainsi réussi à obtenir une qualité de la texture de LZO déposé en statique sur du NiW texturé et fonctionnalisé au défilé, assez proche de celle du LZO issu d'un substrat métallique recuit en mode statique. L'optimisation à la fois en durée, en qualité de texture et en fonctionnalisation reste à mener au CRETA.

La texture {100} <001> des substrats métalliques élaborés par APERAM est maîtrisée et de bonne qualité quoiqu'encore perfectible. Les conditions d'épitaxie de la couche tampon de LZO sur des alliages NiW sont maintenant connues. La maîtrise de la qualité de surface des substrats métalliques est à ce jour le point le plus critique pour la fabrication de rubans supraconducteurs industriels à bas coûts.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus, des efforts de recherche doivent encore être apportés. En effet, l'étude de la durée du palier de cristallisation peut être réalisée plus finement et optimisée. Il serait intéressant d'obtenir des échantillons, à plus basse rugosité (macroscopique) et avec moins de défauts microscopiques (ces deux aspects microscopiques et macroscopiques sont liés), grâce à un électropolissage efficace au défilé ou par laminage de type skin pass. Le recuit en continu réalisé sur le démonstrateur industriel du CRETA pourrait être obtenu en deux étapes afin de limiter les durées de recuit et augmenter la durée pendant laquelle l'échantillon reste à la température du palier de cristallisation. Un redimensionnement des cassettes de défilement du démonstrateur industriel est en cours pour pouvoir recuire de plus grandes longueur. De même, le dispositif de dépôt de LZO en continu est en cours d'optimisation et permettra prochainement de simuler au défilé tout le procédé allant de la fin du laminage à froid à la fin de la recristallisation de la première couche tampon.