

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : 2 742 001
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : 96 14273

51 Int Cl⁸ : H 01 L 39/12, 39/24, C 04 B 35/45

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.11.96.

30 Priorité : 30.11.95 DE 19544698.

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 06.06.97 Bulletin 97/23.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : ABB RESEARCH LTD — DE.

72 Inventeur(s) : SCHULER CLAUS.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : CABINET LOYER.

54 SUBSTRAT POUR UN SUPRACONDUCTEUR A HAUTE TEMPERATURE ET PROCEDE DE FABRICATION.

57 Comme substrat pour l'application de films minces et de films épais de supraconducteurs à haute température conviennent des monocristaux de MgO, qui toutefois sont de fabrication coûteuse pour les grandes surfaces et exigent une température de frittage $\geq 1650^{\circ}\text{C}$. Si à la fine poudre de départ de MgO on ajoute comme auxiliaire de frittage du CuO, de sorte qu'il en résulte un substrat de composition $(\text{Mg}_x\text{Cu}_y)\text{O}$, avec $0,06 \leq x \leq 0,08$, on obtient une poudre de départ, qui peut être frittée à une température de frittage comprise entre 1050°C à $<1350^{\circ}\text{C}$ et qui n'aggrave pas les propriétés des supraconducteurs du type $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, qui sont fabriqués en tant que couches minces ou couches épaisses suivant le procédé de fusion. La granulométrie moyenne des cristallites du substrat ainsi fabriqué se situe entre $1 \mu\text{m}$ et $3 \mu\text{m}$. Comme matières de départ on utilise une solution aqueuse de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et une suspension de fine poudre $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dans l'eau. La forme voulue du substrat peut être réalisée par coulée en bande ou coulée en barbotine ou coulée par injection ou par pressage uniaxial et isostatique.

FR 2 742 001 - A1



Substrat pour un supraconducteur à haute température et procédé de fabrication

5 L'invention a pour objet un substrat pour un supraconducteur à haute température, qui contient de l'oxyde de magnésium. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'un tel substrat avec une première poudre contenant du magnésium et de l'oxygène.

10 Avec le substrat et le procédé du type précité l'invention se réfère à un état de la technique, tel qu'il est connu par J.R. Spann et al., Oriented BSCCO thick film coatings on polycrystalline MgO, J. Mater. Res., vol. 5, n° 6, juin 1990, pages 1163 à 1168. Il y est indiqué comme substrats pour la fabrication de
15 films minces et de films épais fortement orientés de BSCCO ($\text{Bi}_x\text{Sr}_b\text{Ca}_c\text{Cu}_d\text{O}_x$) du MgO polycristallin, des monocristaux de MgO, des feuilles de Ag et de Ni, une plaque de cuivre, SrTiO_3 et du dioxyde de zirconium stabilisé, le substrat de MgO monocristallin
20 fournissant les meilleurs films BSCCO. Sont indiqués les procédés de fabrication suivants : la cristallisation à partir de la fusion, la pulvérisation, en particulier la pulvérisation de plasma, la séparation d'une vapeur, l'épitaxie à partir
25 d'une phase liquide et la décomposition thermique de sels complexes. Les couches de Bi (2212) de fusion ont sur ces substrats, pour 64 K, une densité de courant critique de $\approx 2 \text{ kA/cm}^2$. Les substrats en Al_2O_3 mouillent mal et sont irréguliers.

30 Il est désavantageux dans ce cas que des monocristaux de MgO de grande surface soient de fabrication très coûteuse. Pour fabriquer du MgO pur avec une densité relative voulue de $\geq 98 \%$, il faut une température de frittage $\geq 1650 \text{ }^\circ\text{C}$. Il faut pour cela
35 des fours coûteux. Un pressage à chaud à $\approx 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ est également cher. ZrO_2 et Al_2O_3 détruisent partiellement le supraconducteur à haute température à appliquer.

A propos de l'état de la technique pertinent il est renvoyé en supplément à une publication de X.L. Wang et al., The preparation and electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ thick films with high T_c on (100) MgO substrate, Supercond. Sci. Technol. 8 (1995) pages 229
5 à 233. Avec le procédé qui est décrit il a été atteint une température critique de 92 K. A une température de service recherchée de 77 K (azote liquide), on a avec des couches de Bi (2212) de fusion la densité de
10 courant critique qui est de l'ordre de 1 kA/cm² à 2 kA/cm².

Par une publication de Theodore P. Hyatt, Electronics: Tape Casting, Roll Compaction, in: The American Ceramic Society Bulletin, Volume 74, n° 10,
15 octobre 1995, pages 56 à 59, il est connu un procédé de formage pour Al_2O_3 et autres matériaux, qui peut être appliqué aussi dans la présente invention.

Les supraconducteurs à haute température réagissent aux températures supérieures avec la plupart
20 des matériaux céramiques. Les procédés de fabrication préférés pour les supraconducteurs à haute température, pour lesquels ceux-ci fondent partiellement ou totalement, ne réussissent que sur peu de matériaux céramiques, mais au mieux sur MgO, qui ne réagit
25 pratiquement pas chimiquement jusqu'à 900 °C. En outre la céramique de MgO possède à peu près la même dilatation thermique que la phase supraconductrice $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi2212), de sorte qu'elle convient particulièrement bien comme matériau de substrat. La
30 fabrication de céramique de MgO utilisable est toutefois très complexe, puisqu'il faut presque 1 700 °C pour fritter de manière totalement dense du MgO pur.

L'invention a pour but de développer un
35 substrat pour un supraconducteur à haute température du type précité et un procédé pour sa fabrication de

manière que le substrat soit fabriqué sur une grande surface et à un coût avantageux.

Un avantage de l'invention réside dans le fait qu'il est possible de fabriquer des surfaces de substrats > 10 cm . 10 cm par un pressage à sec usuel, d'un coût avantageux ou par coulée en bande.

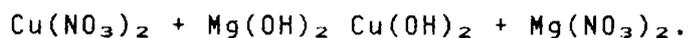
Dans le cas de l'ajout de CuO comme auxiliaire de frittage pour donner du MgO, aucun gaz nuisible n'est dégagé ; en même temps de basses températures de frittage de l'ordre de 1 100 °C à 1 200 °C sont possibles, de sorte que l'on peut utiliser des fours à un prix plus avantageux, qui présentent en outre une durée de vie relativement longue.

A une première matière de départ pulvérulente, qui contient du magnésium et de l'oxygène, on ajoute comme auxiliaire de frittage un deuxième matériau de départ pulvérulent, qui contient du cuivre et de l'oxygène. Il est ainsi formé un troisième matériau de départ pulvérulent, qui est fritté à une température de frittage < 1 350 °C. La proportion du deuxième matériau de départ dans le troisième matériau de départ est de 1 mole % à 25 moles %, de préférence de 4 moles % à 12 moles %.

Il a été trouvé de manière surprenante que l'oxyde de cuivre CuO est un auxiliaire de frittage particulièrement actif et non dégradant pour un substrat de MgO, qui diminue sensiblement la température de frittage du MgO. Ce faisant aucun gaz agressif qui pourrait réduire la durée de vie d'un four utilisé pour le frittage, n'est dégagé. Pour le frittage complet à densité maximale d'une fine poudre de départ de MgO avec un ajout de CuO des températures inférieures à 1 350 °C suffisent déjà. L'ajout de 5 moles % à 10 moles % de CuO dans la poudre de MgO avec un diamètre de particules < 1 µm conduit aux meilleurs résultats.

Le substrat fini a la composition chimique $(Mg_{1-x}Cu_x)O$ avec $0,01 \leq x \leq 0,01$, de préférence avec $0,06 \leq x \leq 0,08$.

5 Pour la fabrication du substrat voulu on ajoute à une solution aqueuse de $Cu(NO_3)_2$, une suspension d'une poudre de $Mg(OH)_2$ dans l'eau. Il se produit dans ce cas la réaction suivante :



10 A cause du grand excès de $Mg(OH)_2$, la réaction se déroule quantitativement vers la droite.

La suspension est ensuite séchée et la poudre ainsi obtenue est chauffée à une température ≥ 600 °C. $Mg(OH)_2$ et $Mg(NO_3)_2$ se décompose en MgO ; H_2O et NO_x s'échappent sous forme de gaz. $Cu(OH)_2$ se décompose en
15 $CuO + H_2O$; ce dernier s'échappe sous forme de gaz. Le CuO formé est très fin ; le diamètre de particules moyen est ≤ 1 μm . Cette poudre très fine de MgO/CuO peut être compactée par pressage uniaxial et est frittée déjà à une température de 1 150 °C en un
20 substrat avec > 95 % de densité théorique.

Avec des liquides aprotiques (éthanol, cétone, octane) et des auxiliaires appropriés, par exemple triéthanolamine ou de l'huile de poisson menhaden, on peut préparer directement à partir de cette poudre de
25 bonnes barbotines et par coulée par injection, coulée en barbotine ou par coulée en feuilles, on peut fabriquer au besoin des pièces de forme, par exemple des plaques, des creusets, des tubes, etc., qui sont frittés à densité maximale également entre 1 150 °C et
30 1 350 °C, suivant la densité verte obtenue lors du formage.

Les plaquettes de substrat ainsi réalisées ont été essayées avec succès comme substrat pour des
35 couches de supraconducteurs à haute température Bi (2212) de fusion avec des valeurs de densité de courant critique > 1 kA/cm². Le substrat suivant l'invention convient tout particulièrement pour la fabrication de

films minces et de films épais de supraconducteurs à haute température.

Avec des substrats de céramique de MgO + 6 moles % CuO, frittés à densité maximale à 1 200 °C, on a obtenu avec Bi (2212) de fusion, qui contenait des ajouts différents de Ag, les valeurs suivantes pour la densité de courant critique :

N° de couche	Matériau du supraconducteur	Densité de courant critique en kA/cm ²
1	Bi (2212)	1,15
2	Bi (2212) + 1 M % Ag	1,3
3	Bi (2212) + 5 M % Ag	1,6
4	Bi (2212) + 10 M % Ag	1,45

Par comparaison, un matériau supraconducteur Bi (2212) sans ajout d'argent a fourni sur un substrat fait d'une surface de MgO monocristallin (100) une densité de courant critique de 2,15 kA/cm². Un matériau supraconducteur Bi (2212) sans ajout d'argent sur un substrat de MgO de qualité commerciale avec composition au silicate n'était pas supraconducteur.

Exemple de réalisation :

On a mélangé 227 g de poudre de Mg(OH)₂ avec 300 ml d'eau distillée. On a en outre dissout 72,3 g de Cu(NO₃)₂ · 6 H₂O cristallin dans 300 ml d'eau distillée. Les deux préparations ont ensuite été réunies et mélangées pendant 60 mn à 80 °C. Ensuite le produit a été filtré, lavé trois fois avec de l'eau distillée, séché dans l'étuve de séchage à vide à 30 °C, puis tamisé à travers un tamis d'ouverture de maille de 100 µm et calciné pendant 3 heures à 650 °C. La poudre ainsi obtenue a été mise en suspension pour désagglomération avec de l'isopropanol sans eau dans une bouteille de polyéthylène, par addition de 2 kg de billes de broyage d'un diamètre de 5 mm en céramique à ZrO₂, stabilisée avec de l'yttrium et roulée pendant 24 heures sur un banc à rouleaux. Il a été ajouté à la

suspension, comme fluidifiant, une amine. De la poudre désagglomérée il a été extrait ensuite l'isopropanol, sous vide partiel. La poudre sèche ainsi obtenue a ensuite été tamisée à travers un tamis d'une largeur de maille de 50 μm et, après ajout d'un auxiliaire de pressage, elle a été pressée au moyen d'un outil en acier, uniaxialement, en disques d'un diamètre de 25 mm et d'une hauteur de 3 mm. Ces disques ont ensuite été frittés à l'air dans un four à moufle pendant 3 heures à 1 200°C. Après refroidissement, la céramique ainsi obtenue a une densité de 3,71 g/cm³, c'est-à-dire 98 % de la densité théorique de MgO avec 6 moles % de CuO, c'est-à-dire de 3,79 g/cm³.

Avec ce procédé de fabrication on obtient une poudre de départ avec laquelle on peut fritter à densité maximale des pièces de céramique, déjà même entre 1 100 °C et 1 200 °C; de manière qu'il n'y ait plus aucune porosité ouverte (94 % à 98 % de densité théorique). Le matériau céramique a donc une structure extrêmement fine ; la granulométrie moyenne des cristallites se situe entre 1 μm et 3 μm .

Par pressage à sec uniaxial, on peut réaliser des couches d'une superficie de 15 cm . 15 cm.

Est particulièrement avantageuse la fabrication de substrats en céramique de (Mg, Cu)O avec le procédé de formage qui est désigné par coulée en bande ou coulée en feuille et qui est usuel entre autres pour les substrats de Al₂O₃.

Il est important que le substrat d'oxyde de magnésium fini, contenant de l'oxyde de cuivre, présente une composition (Mg_{1-x}Cu_x)O avec 0,01 \leq x \leq 0,25. Pour la fabrication convient tout particulièrement une poudre de MgO avec un diamètre de grains \leq 5 mm, qui est mélangée avec de la poudre d'oxalate de Cu (II), CuC₂O₄ . 1/2 H₂O, dans une proportion de mélange de 1 mole % à 25 moles %, dans un broyeur à boules. Le mélange est ensuite calciné à une

température ≥ 600 °C puis amené à la forme voulue par pressage à sec ou coulée en barbotine ou coulée en bande.

REVENDEICATIONS

1. - Substrat pour un supraconducteur à haute température,

5 a) qui contient de l'oxyde de magnésium, caractérisé

b) en ce que le substrat contient en supplément de l'oxyde de cuivre de composition $(M_{0,1-x}Cu_x)O$ avec $0,01 \leq x \leq 0,25$.

10 2. - Substrat selon la revendication 1, caractérisé en ce que $0,06 \leq x \leq 0,08$.

3. - Substrat selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la granulométrie moyenne de ces cristallites est de l'ordre $1 \mu m$ à $3 \mu m$.

4. - Procédé de fabrication d'un substrat pour un supraconducteur à haute température selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,

20 a) avec une première poudre contenant du magnésium et de l'oxygène, caractérisé

b) en ce que cette première poudre est mélangée avec une deuxième poudre contenant du cuivre et de l'oxygène pour donner un mélange de poudres,

25 c) en ce que la proportion de la deuxième poudre dans le mélange de poudres est de 1 mole % à 25 moles %,

d) en ce que le mélange de poudres est ensuite calciné à une température ≥ 600 °C,

30 e) en ce que la poudre calcinée est ensuite moulée ou compactée et

f) est frittée dans la plage de températures comprise entre $1\ 050$ °C et $< 1\ 350$ °C.

35 5. - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on utilise 4 moles % à 12 moles % de la deuxième poudre. 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la première

poudre contient de la poudre de MgO avec un diamètre des grains ≤ 5 mm.

5 7. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que la première poudre contient de la poudre de Mg (OH)₂ avec une grosseur de particules < 1 μ m, qui est mise en suspension dans l'eau.

8. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, caractérisé

10 a) en ce que la deuxième poudre contient de la poudre de Cu(NO₃)₂, qui est dissoute dans l'eau et/ou

b) en ce que la deuxième poudre contient de l'oxalate de cuivre avec une grosseur de particules ≤ 1 μ m.

15 9. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisé

a) en ce que le mélange est séché et calciné,

b) est ensuite compacté par pressage uniaxial

et

20 c) est ensuite fritté.

10. - Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisé

25 a) en ce que le mélange de poudres est préparé avant le frittage avec un liquide aprotique pour donner une barbotine et

b) en ce qu'ensuite son formage s'effectue par coulée en bande ou

c) par coulée en barbotine ou

d) par coulée par injection ou

30 e) par pressage uniaxial et isostatique.