

# **TRANSFORMATIONS DE LA PHASE SUPRACONDUCTRICE A HAUTE $T_c$ $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ Etude des variations de stoechiométrie d'oxygène par optimisation de l'analyse thermogravimétrique**

*P. Satre et A. Sebaoun*

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et du Milieu Marin, LPCM3, Equipe des Matériaux à Finalité Spécifique, Université de Toulon et du Var, BP 132-83957 La Garde Cedex, France

(Reçu le 21 Septembre 1992; manuscript corrigé le 20 Janvier 1993)

## **Abstract**

DTA-DTG systematic study of high  $T_c$  superconducting phase  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , with and without lead, shows a quantitatively opposite variation of oxygen stoichiometry on heating and cooling. Multiplate sample container, designed for the study, allowed to dissociate PbO loss from oxygen variations.

Phases transformations have been studied under several  $P_{\text{O}_2}$  by scanning DTA and DTG. Oxygen variations evolution has been evaluated by isothermal TG. The results proved that phase diagram representation must take into consideration the  $P_{\text{O}_2}$  coordinate.

**Keywords:** DTA-DTG, bismuth cuprate, oxygen stoichiometry, phase diagram, super-conductor

## **Introduction**

Les réactions mettant en jeu des phases condensées et gazeuses provoquent une variation de masse des phases condensées réagissant avec les gaz. Ces réactions correspondent à des déplacements d'équilibres réversibles ou non selon les contraintes expérimentales imposées (systèmes fermés ou ouverts, modifications de pressions partielles de réactifs ou de produits, de la pression totale, de la température).

Les méthodes thermiques d'analyse permettent généralement de suivre les changements de phases (condensées ou non) d'un système soumis à un cycle

thermique. Les variations de masse de phases condensées (observées par ATG) correspondent à un flux de matière et sont associées à un flux thermique (observé par ATD) traduisant l'enthalpie de changement de phase. L'évolution du flux de matière en fonction du temps ( $dm/dt$ ) ou de la température ( $dm/dT$ ) couplés linéairement, peut être suivie sur la courbe d'analyse thermogravimétrique dérivée.

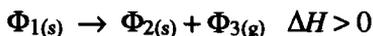
Au cours de l'étude du diagramme de phases d'oxydes supraconducteurs à haute  $T_c$  à base bismuth, abordée par ATD et ATG couplées, nous avons mis en évidence des réactions de transformations de phases, présentant des équilibres phases condensés  $\leftrightarrow$  gaz. Pour obtenir un bon échange nous avons conçu et mis au point une nacelle multiplateaux permettant une grande surface de contact phases condensées-gaz. Cette modification nous a amenés à utiliser l'analyse thermogravimétrique dérivée pour suivre les transformations de la phase supraconductrice à haute  $T_c$  de formule  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . (notée 2212). La stoechiométrie en oxygène de cette phase varie en effet lors des traitements thermiques [1-3].

Ce type d'approche complète l'étude par analyse thermique classique (ATD) pour le suivi des réactions de changement de phase mettant en jeu des gaz.

### Principe de l'étude, analyse thermogravimétrique dérivée

Dans l'exploitation des courbes d'analyse thermique différentielle, les températures de changement de phases généralement admises correspondent, sur les courbes d'évolution du flux thermique, "au point d'intersection de la tangente tracée au point de plus grande pente sur la première partie du pic avec la ligne de base extrapolée" [4-5]. C'est la température "onset" notée  $T_o$  (en toute rigueur, la transformation se manifeste dès que le tracé de la courbe différentielle décolle de la ligne de base).

Une réaction de changement de phase mettant en jeu un (ou des) gaz se traduit, outre l'enthalpie de changement de phase, par un flux de matière. On peut donc étudier cette réaction en suivant l'évolution de ce flux. Les courbes dérivées de la variation de masse traduisent cette évolution. La figure 1 représente le thermogramme par analyses thermogravimétriques et thermique différentielle couplées, pour un échantillon 2212 (non dopé au plomb et sous  $P_{\text{O}_2}=0,5$ ). Les phénomènes observés au chauffage et au refroidissement correspondent à des réactions du type:



Sur la courbe dérivée de la variation de masse (notée DTG), on peut aussi déterminer une température "onset"  $T_o'$  [6–10]. On constate que  $T_o'$  précède toujours  $T_o$ . Ce décalage de température est dû au fait qu'une variation du flux de matière se traduit directement par une variation du signal électrique sur la microbalance. La variation d'enthalpie associée se traduit par un flux de chaleur qui se propage à travers l'échantillon jusqu'à la sonde de mesure, créant ainsi un retard sur le signal. Ce retard est lié à de nombreux facteurs dont la nature et la géométrie de l'échantillon [11].

La détermination des températures "onset" dépend entre autres de la qualité de la ligne de base, ligne de base interpolée entre le début et la fin de la transformation. Pour une courbe de flux thermique, même dans le cas simple où on observe un seul accident thermique, un décalage est souvent introduit par la différence de capacité calorifique de part et d'autre de la transformation. Pour la courbe dérivée de la variation de masse, après correction de la poussée d'Archimède la ligne de base interpolée reste horizontale et d'ordonnée zéro. Cette particularité facilite la détermination des températures  $T_o'$  par rapport aux températures  $T_o$ ; ceci particulièrement dans le cas des accidents traduits par pics multiples entre lesquels on n'observe pas de retour à la ligne de base [12].

Sur la figure 2 sont présentés des courbes de décomposition par chauffage (de 25 à 350°C; vitesse de chauffage: 10 deg/min) d'un échantillon de sulfate de cuivre pentahydraté. La comparaison des résultats obtenus par ATD-ATG couplées avec les creusets d'origine (figure 2a) puis par thermogravimétrie directe (ATG) et différentielle (DTG) en utilisant la nacelle multiplateaux (figure 2b), montre une similitude entre la courbe de flux thermique et la courbe DTG. Les enthalpies sont proportionnelles aux quantités de matière mises en jeu au cours des réactions de changement de phases. On observe donc une proportionnalité entre le flux de chaleur (visualisé sur la courbe ATD) et le flux de matière perdue ou gagnée (courbe DTG). Le coefficient de proportionnalité est caractéristique de chaque réaction et varie de l'une à l'autre.

Cette étude préalable a permis la mise au point de la méthode et l'étalonnage des températures obtenues de manière indirecte par le dispositif expérimental multiplateaux.

### **Dispositif expérimental pour l'étude des équilibres phases condensées ↔ gaz**

Nous avons utilisé un analyseur thermique TG-DTA 92 de la société SETARAM modifié et complété au laboratoire pour l'étude. La nacelle d'origine en platine ou en alumine, est un petit creuset cylindrique de contenance 100 µl environ, muni dans son axe à la partie inférieure d'un doigt de gant pour

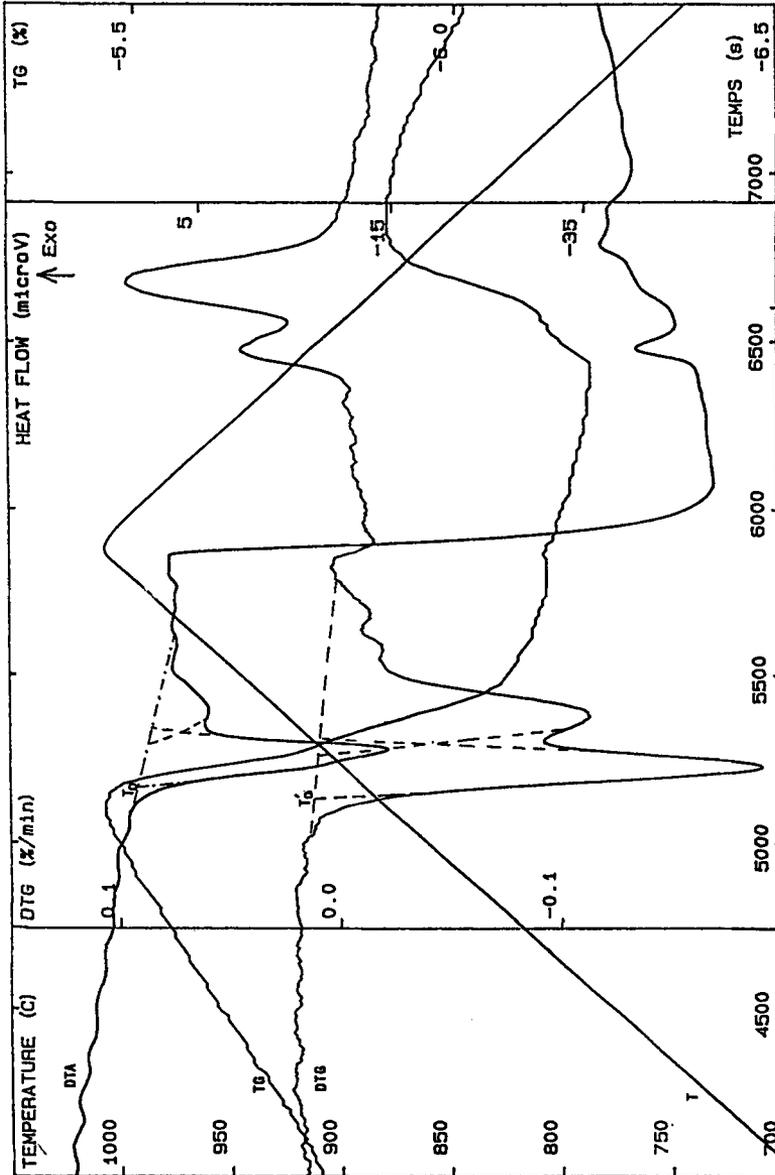


Fig. 1 Courbe obtenu par analyses thermogravimétriques et thermique différentielle couplées, pour un échantillon 2212 (non dopé au plomb et sous  $P_{O_2} = 0,5$ ). Comparaison des courbes AID et DTG au chauffage et au refroidissement (nacelle d'origine)

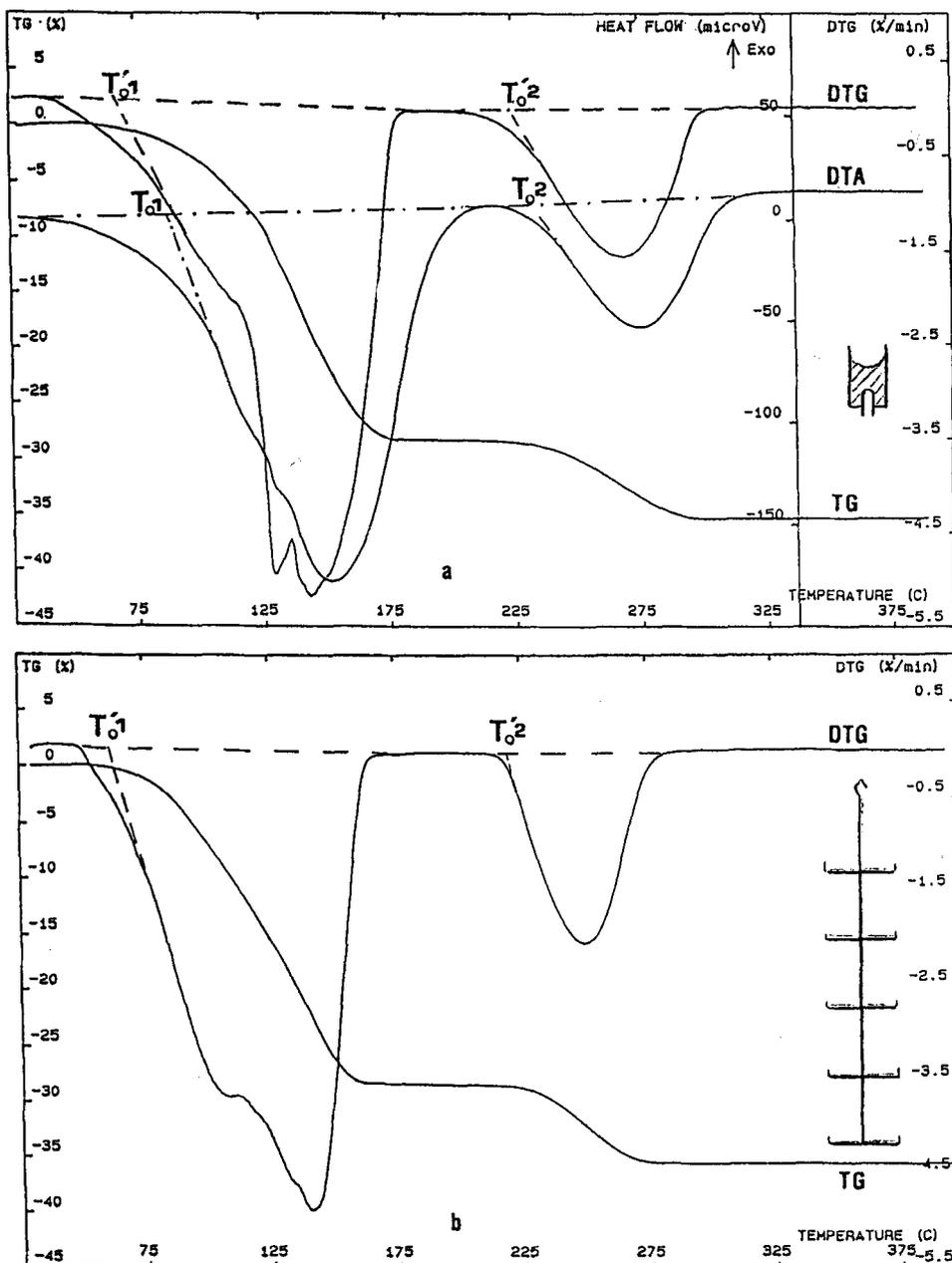


Fig. 2 Courbes de décomposition par chauffage d'un échantillon de sulfate de cuivre pentahydraté. Analogie des courbes ATD (nacelle d'origine: -a) et DTG (nacelle multiplateaux: -b) ayant permis l'étalonnage en température de ce dispositif

loger le thermocouple. L'échantillon est massif et après chauffage et fusion partielle ou totale, il se forme au refroidissement une croûte s'opposant à la bonne renversabilité des échanges phases condensées ↔ gaz [3]. Nous avons donc conçu une nouvelle nacelle.

Cette nacelle est constituée de cinq plateaux de platine cimentés sur une tige en platine iridié filetée à chaque étage. La température maximale d'utilisation courante est 1300°C. Les dimensions maximales de la nacelle (plateaux de diamètre 10 mm espacés de 12 mm soit une répartition de l'échantillon sur une hauteur de 50 mm environ) ont été déterminées en fonction de la zone d'homogénéité thermique du four (un cylindre thermique de diamètre 15 mm et de hauteur 70 mm, cartographié par déplacement de thermocouple). La masse de la nacelle (12 g environ) est dans l'intervalle de portée de la balance. La mesure de température moyenne de l'échantillon est réalisée par un thermocouple Pt Pt,Rh10%, placé sous le plateau inférieur de la nacelle, sans contact. Le creuset d'origine et la nacelle à plateaux ont été représentés respectivement sur les figures 2a et 2b au niveau des courbes expérimentales correspondantes. Les contenances des deux nacelles sont du même ordre de grandeur mais avec des rapports surface/volume d'échantillon très différents. Dans la nacelle multiplateaux, l'échantillon, sous forme de poudre fine est étalé sur chaque plateau.

L'amélioration de l'échantillonnage de la phase condensée a été complétée par le contrôle des caractéristiques de la phase gazeuse. Pour cela, les pressions partielles sont fixées à l'aide de débitmètres massiques (Rosemount 5850TR) dont le fonctionnement peut être asservi à la variation de la masse, au moyen d'une électronique associée (Brooks 5876A).

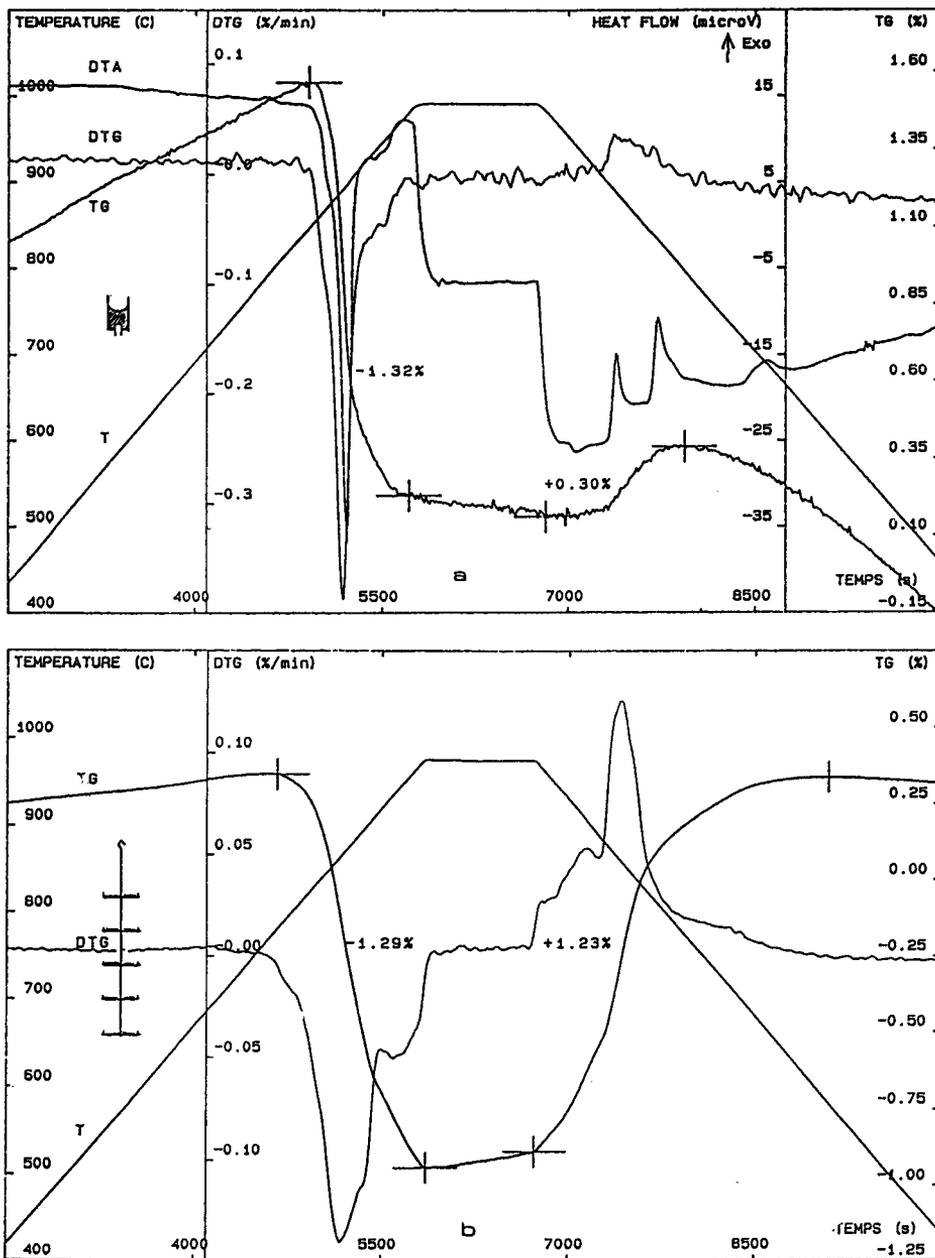
Pour l'étude des transformations de phases du mélange 2212 dont la stoechiométrie en oxygène varie lors des traitements thermiques [1-3], nous avons utilisé le mélange gazeux Argon-Oxygène. La pression totale est maintenue constante et égale à 1013 hPa\*. Le flux du mélange gazeux (30 ml/min) correspond à un temps de résidence de l'atmosphère dans la thermobalance d'une heure environ, ce qui assure un équilibre gaz ↔ phases condensées quasi-stationnaire. Les pressions partielles d'oxygène ont été fixées par les débits relatifs Oxygène/Argon à 0,1 - 0,21 - 0,5 - 0,8 - et 1.

## **Etude expérimentale du mélange 2212 et analyse des résultats**

Dans l'intervalle de température 25 à 1000°C, l'espèce 2212, présente une succession de transformations de phases. L'intérêt du dispositif multiplateaux

---

\* valeur moyenne ±15 hPa, selon les fluctuations quotidiennes



**Fig. 3** Comparaison des données quantitatives fournies par la thermogravimétrie en nacelle d'origine (échantillon massif: -a) et en nacelle multiplateaux (-b, mise en évidence de la réversibilité de la variation de stoechiométrie en oxygène)

pour l'étude de ces transformations de phases apparaît par comparaison de deux expériences, l'une effectuée en creuset d'origine, l'autre avec la nacelle multi-plateaux (figure 3).

Dans le premier cas (figure 3a), au chauffage, les pertes de masse relatives correspondent à  $-1,32\%$ , alors qu'au refroidissement le gain de masse n'est que de  $+0,30\%$ . La succession des effets thermiques associés à des transformations de phases au chauffage et au refroidissement laisse cependant prévoir qu'elles doivent être renversables.

Dans le second cas (figure 3b), les variations de masse relatives sont respectivement  $-1,29\%$  au chauffage et  $+1,23\%$  au refroidissement. On observe ainsi la renversabilité pondérale des transformations de phases au chauffage et au refroidissement. Ces transformations concernent donc des phases ou des mélanges de phases condensées qui, outre les réarrangements entre cations, diffèrent entre elles par leur stoechiométrie en oxygène.

La composition 2212 correspond à un système monophasé, dans l'intervalle: température ambiante -  $875^{\circ}\text{C}$ , sous une pression totale de 1013 hPa et pour une pression partielle d'oxygène de 0,21 (atmosphère ambiante). Aux températures supérieures et dans les mêmes autres conditions, le système devient polyphasé [13].

L'influence de la pression partielle d'oxygène sur les transformations de phases a été évaluée. L'étude a été effectuée à différentes isothermes. Les températures d'isothermes ont été déterminées après une ATD-DTG du 2212 (dopé au plomb) pour délimiter les domaines thermiques dans lesquels la stoechiométrie en oxygène n'évolue plus ou évolue le moins possible (figure 4). Les températures  $820$ ,  $905$  et  $980^{\circ}\text{C}$ , correspondant aux variations de masse minimales, ont ainsi été choisies. La température  $750^{\circ}\text{C}$ , inférieure à celle de début de transformation, sert de référence. Les pressions partielles  $P_{\text{O}_2}$  imposées sont: 0,1 - 0,21 - 0,5 - 0,8 et 1 (dans des mélanges Argon/Oxygène), pour une pression totale de 1013 hPa. Tous les cycles thermiques ont été réalisés dans les mêmes conditions représentées sur la figure 5a: chauffage à  $10 \text{ deg/min}$  jusqu'à l'isotherme choisie, palier isotherme de 3 heures, suivi d'un refroidissement à  $10 \text{ deg/min}$ .

Dans le cadre d'études plus générales sur les phases supraconductrices à haute  $T_c$  du système (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O la phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  est stabilisée par dopage au plomb. Le plomb est généralement considéré comme substitué au bismuth. Le rapport optimal de synthèse correspond à la proportion molaire  $\text{Bi/Pb}=4$  ce qui conduit à la formule théorique  $(\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4})\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  [14].

Les pertes en PbO au cours des études thermiques perturbant les transferts d'oxygène, nous avons été amenés à étudier les mélanges 2212 avec et sans

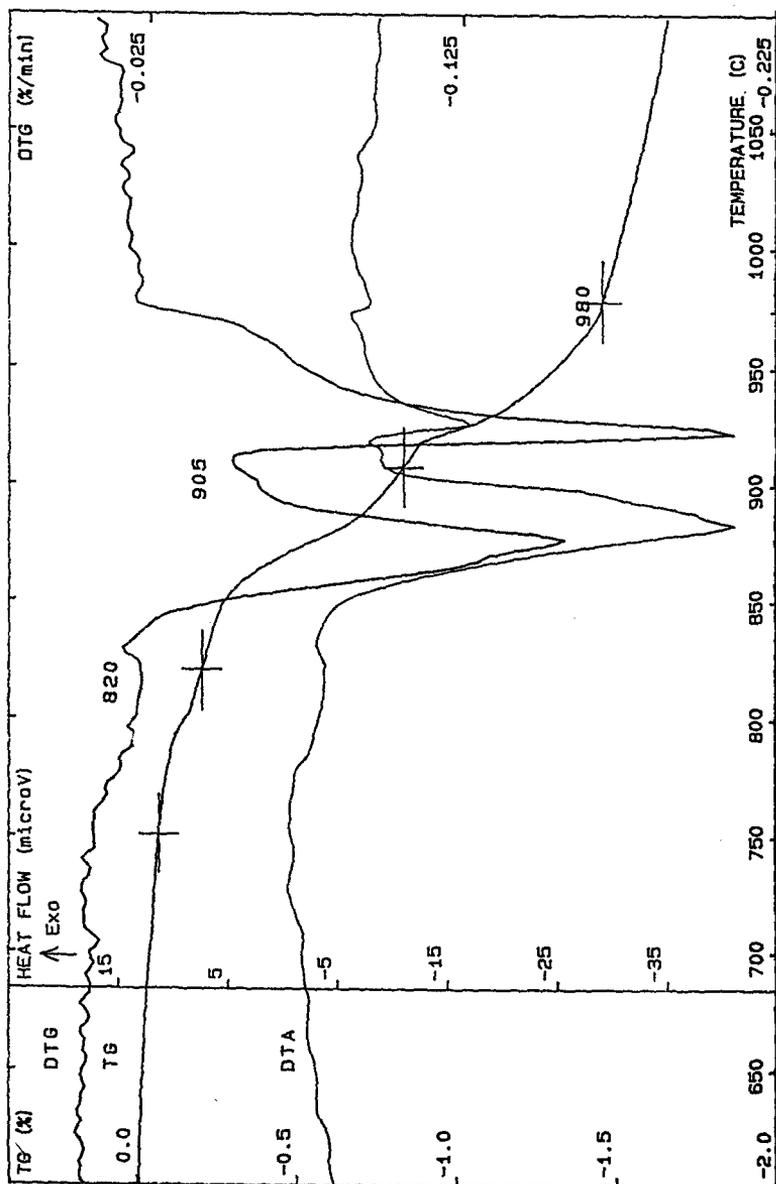


Fig. 4 AID-DTG de  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  à l'air (sous 1013 hPa) pour le choix des températures d'isothermes

plomb. Les résultats obtenus pour une pression  $P_{O_2}$  de 0,21 sont présentés sur la figure 5b et 5c. Ils permettent de souligner les différences de comportement de l'espèce 2212 avec et sans plomb. On constate au cours du chauffage une vari-

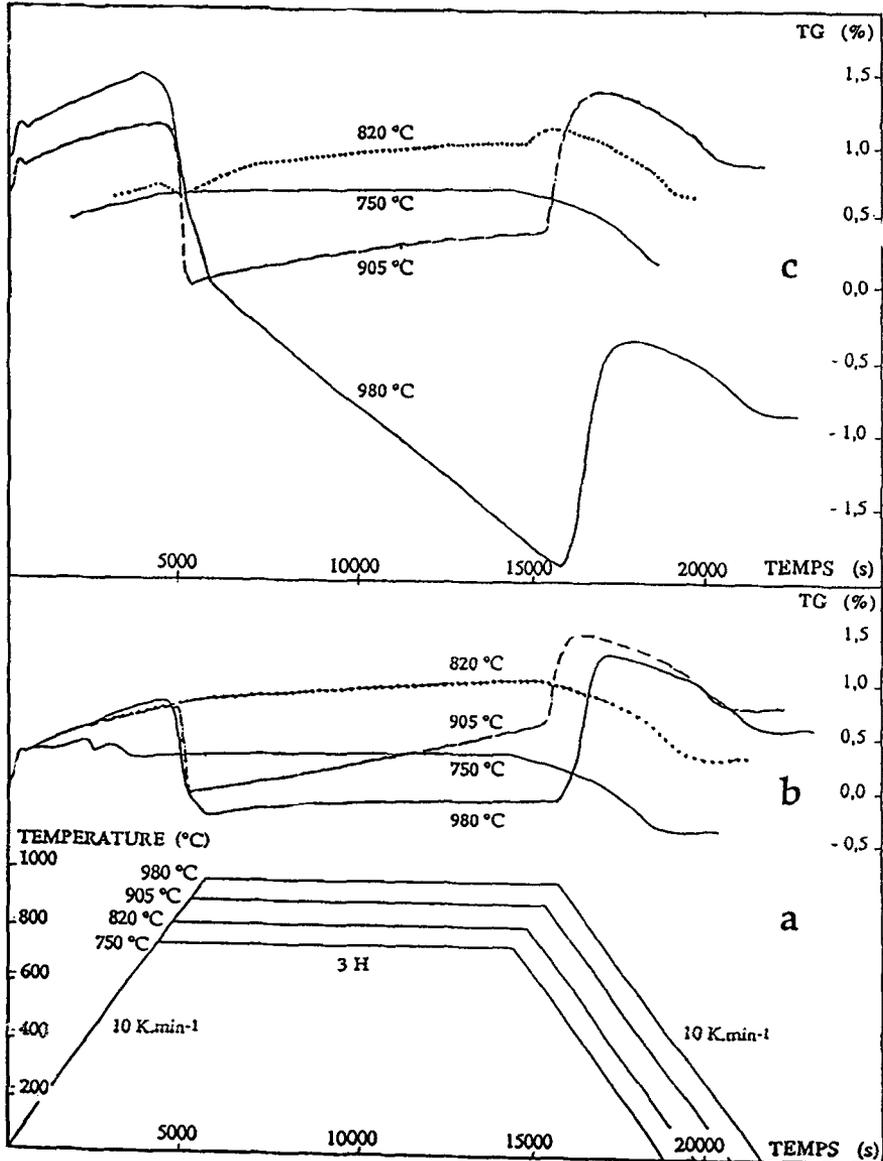


Fig. 5 Analyses thermogravimétriques de l'espèce  $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  pour  $P_{O_2}=0,21$  (sous 1013 hPa) et  $T=750-820-905$  et  $980^\circ C$ : a) représentation des cycles thermiques; b) courbes (TG) obtenus pour 2212 sans plomb; c) courbes (TG) obtenus pour 2212 avec plomb

ation de masse qui peut être attribuée au départ de PbO et O<sub>2</sub> et au cours du refoi-dissement à la fixation de O<sub>2</sub> seul (l'étude se faisant sous flux Argon/Oxy-gène la perte de PbO est irréversible, contrairement à celle de l'oxygène). La renversabilité quantitative de l'échange de l'oxygène est confirmée.

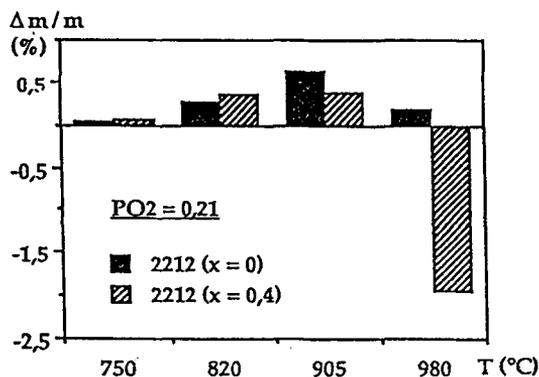


Fig. 6 Histogramme des variations relatives de masse de 2212 avec et sans plomb aux isothermes 750–820–905 et 980°C, pour  $P_{O_2}=0,21$  (sous 1013 hPa)

La perte de PbO a pu être dissociée des variations en oxygène. Les résultats obtenus dans les isothermes sont présentés sous forme d'histogramme (figure 6). L'analyse des résultats présentés sur les figures 5b et 5c et regroupés dans l'histogramme de la figure 6 fait apparaître un double rôle de PbO dans le mélange.

Dans l'isotherme 820°C on observe une augmentation de masse avec ou sans plomb. Le potentiel chimique de l'oxygène dans la phase condensée est inférieur à celui de la vapeur (fixé par  $P_{O_2}=0,21$ ). Ce gain de masse est plus important pour l'échantillon contenant du PbO. Dans ce cas en effet le système compte deux constituants mobiles [15]: O et PbO. La présence de PbO provoque une diminution du potentiel chimique  $\mu$  de l'oxygène dans la phase condensée et accroît ainsi la différence  $\Delta\mu = \mu_{\text{oxygène}}^{\text{gaz}} - \mu_{\text{oxygène}}^{\text{solide}}$ .

Ceci favorise la cinétique de fixation d'oxygène par le solide et constitue un effet extrinsèque de PbO sur la variation de masse de la phase 2212.

Dans les isothermes 905 et 980°C, la perte de PbO par évaporation (effet intrinsèque) s'oppose à l'accroissement de masse dû à la fixation d'oxygène. A 980°C cette perte s'accroît alors que la fixation d'oxygène, par les nouvelles phases condensées en équilibre à cette température, décroît. La variation de masse globale devient alors négative.

Il apparaît donc que PbO joue d'une part un rôle intrinsèque sur la variation de masse observée et d'autre part un rôle induit sur l'échange d'oxygène dans les isothermes.

Au cours du chauffage et du refroidissement encadrant l'isotherme on note systématiquement la réversibilité de la variation de stoechiométrie d'oxygène lors des transformations de phases. Les comportements de l'oxygène et du PbO ayant été différenciés, à la pression partielle d'oxygène 0,21, nous avons suivi l'évolution du 2212 avec plomb dans l'espace  $P_{O_2}$  et pour l'intervalle 0,1–1.

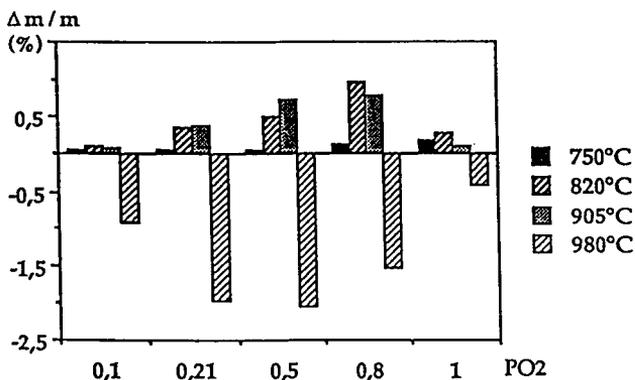


Fig. 7 Histogramme des variations relatives de masse de 2212 avec et sans plomb aux isothermes 750–820–905 et 980°C, pour  $P_{O_2}=0,1-0,21-0,5-0,8$  et 1 (sous 1013 hPa)

Dans les isothermes, les variations relatives de masse aux températures encadrant les changements de phases (820–905 et 980°C) sont présentées sous forme d'histogramme (figure 7). L'examen de cet histogramme montre:

- à 750°C, un gain progressif de masse en fonction de  $P_{O_2}$ , par absorption d'oxygène dans la phase condensée, sans perte de PbO;
- à 820°C, une augmentation de masse jusqu'à un seuil de  $P_{O_2}$  compris entre 0,8 et 1;
- à 905°C, une augmentation de masse jusqu'à un seuil de  $P_{O_2}$  compris entre 0,5 et 0,8.

Pour ces deux isothermes situées de part et d'autre de la réaction invariante à  $884\pm 1^\circ\text{C}$  dans l'espace  $P_{O_2}$  [16], il semble qu'à l'issue de cette réaction et au delà de ces seuils le système soit constitué de phases à plus faible stoechiométrie en oxygène.

– à 980°C enfin, la perte de masse due à l'évaporation de PbO n'est jamais totalement compensée dans cet intervalle de  $P_{O_2}$ . On note cependant que l'évolution de la compensation change dès qu'on atteint l'invariant.

La perturbation du changement de stoechiométrie en oxygène entre 820 et 905°C et pour des pressions partielles  $P_{O_2}$  variant de 0,5 à 1 confirme les résultats de l'analyse thermique [16].

## Conclusions

La mise en oeuvre de l'analyse thermogravimétrique et de sa dérivée dans des études de transformations de phases dans l'espèce  $(Bi,Pb)_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ . (notée 2212), par balayage thermique et en isothermes, a permis de confirmer et de préciser l'importance de la variation de stoechiométrie d'oxygène sur ces réactions.

Les comportements de l'oxygène et de PbO ont été dissociés et analysés.

Le dispositif expérimental, adapté pour l'étude, a permis de mettre en évidence la renversabilité quantitative de l'échange d'oxygène entre la (les) phase(s) condensée(s) et la phase gaz. Cet échange accompagne, au chauffage et au refroidissement, les transformations de phases qui, outre les réarrangements entre cations, diffèrent donc aussi par leur stoechiométrie en oxygène.

La représentation du diagramme de phases doit donc comporter une coordonnée  $P_{O_2}$  dont l'exploration est d'autant plus importante que ce paramètre semble prépondérant sur les caractéristiques supraconductrices de ces phases.

## Bibliographie

- 1 P. Strobel, W. Korczak et T. Fournier, *Physica C.*, 161 (1989) 167.
- 2 M. R. De Guire, N. P. Bansal, D. E. Farrell, V. Finan, C. J. Kim, B. J. Hills et C. J. Allen, *Physica C.*, 179 (1991) 333.
- 3 A. Sebaoun, P. Satre, O. Monnereau et G. Vacquier, Colloque PIRMAT, ARC CNRS, Les-Embiez-Le Brusac-SIX FOURS, 21-24 mai 1991.
- 4 ICTA J. *Thermal Anal.*, 7 (1975) 695.
- 5 Y. Haget, R. Courchinoux, J. R. Housty, N. B. Chanh, M. A. Cuevas-Diarte, E. Tauler, T. Calvet et E. Estop, *Calorim. Anal. Therm.*, XVIII (1987) 255.
- 6 W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis* (3. édition) John Wiley & Sons, 1986, p. 53.
- 7 W. L. De Keyser, *Nature*, 172 (1953) 364.
- 8 W. L. De Keyser, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, 1 (1953) 20.
- 9 L. Erdey, F. Paulik et J. Paulik, *Nature*, 174 (1954) 885.
- 10 P. L. Waters, *Nature*, 178 (1956) 324.
- 11 A. P. Rollet et R. Bouaziz, *L'Analyse Thermique*, Gauthier-Villars, Paris, II (1972) 366.
- 12 J. G. Dunn, Application note 250, Stanton Redcroft Ltd., London.
- 13 P. Strobel, J. C. Toledano, D. Morin, J. Schneck, G. Vacquier, O. Monnereau, J. Primot, T. Fournier, accepté pour publication dans *Physica C.* (1992).
- 14 L. Pierre, J. Schneck, D. Morin, J. C. Toledano, J. Primot, C. Daguët et H. Savary, *J. Appl. Physics*, 68 (1990) 2296.

15 D. S. Korzhinskij, Bases physicochimiques de l'analyse des paragéneses des minéraux, Ed., Ac. Sc. URSS, (1957), BRGM n°2294, III, 121 et IV, 140.

16 P. Satre, A. Sebaoun, O. Monnereau et G. Vacquier, soumis pour publication à J. Phys. 3.

**Zusammenfassung** — Eine systematische DTA-DTG-Untersuchung der Hochtemperatur-Supraleitungsphase  $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  mit und ohne Blei zeigt beim Erhitzen und Abkühlen quantitativ gegenläufige Änderungen der Stöchiometrie von Sauerstoff. Ein für diese Untersuchung konstruierter Mehrfachprobenbehälter ermöglichte die Trennung von PbO-Abspaltung und von Sauerstoffänderung.

Mittels Scanning DTA und DTG wurden bei verschiedenen  $P_{\text{O}_2}$  die Phasenumwandlungen untersucht. Der Ablauf der Sauerstoffänderungen wurde mittels isothermer TG abgeschätzt. Die Ergebnisse zeigen, daß bei Phasendiagrammdarstellungen die Koordinate  $P_{\text{O}_2}$  mitberücksichtigt werden muß.