



**HAL**  
open science

## Obtention par métallurgie des poudres à froid de filaments supraconducteurs de phases de Chevrel Pb (Sn)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et leurs résultats de densités de courant $J_c$ mesurées par transport

R. Chevrel, M. Sergent, L. Le Lay, J. Padiou, O. Pena, P. Dubots, P. Genevey, M. Couach, J.-C. Vallier

### ► To cite this version:

R. Chevrel, M. Sergent, L. Le Lay, J. Padiou, O. Pena, et al.. Obtention par métallurgie des poudres à froid de filaments supraconducteurs de phases de Chevrel Pb (Sn)Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> et leurs résultats de densités de courant  $J_c$  mesurées par transport. *Revue de Physique Appliquée*, 1988, 23 (11), pp.1777-1784. 10.1051/rphysap:0198800230110177700 . jpa-00246008

**HAL Id: jpa-00246008**

**<https://hal.science/jpa-00246008>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification  
 Physics Abstracts  
 74.10 — 74.30

## Obtention par métallurgie des poudres à froid de filaments supraconducteurs de phases de Chevrel $\text{Pb}(\text{Sn})\text{Mo}_6\text{S}_8$ et leurs résultats de densités de courant $J_c$ mesurées par transport

R. Chevrel <sup>(1)</sup>, M. Sargent <sup>(1)</sup>, L. Le Lay <sup>(1)</sup>, J. Padiou <sup>(1)</sup>, O. Pena <sup>(1)</sup>, P. Dubots <sup>(2)</sup>, P. Genevey <sup>(3)</sup>, M. Couach <sup>(4)</sup> et J.-C. Vallier <sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Laboratoire de Chimie Minérale B, U.A. C.N.R.S. n° 254, Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

<sup>(2)</sup> Laboratoires de Marcoussis, C.G.E., 91460 Marcoussis, France

<sup>(3)</sup> C.E.N. Saclay, DPhPE/STI, 91190 Gif sur Yvette, France

<sup>(4)</sup> C.E.N. Grenoble, SBT, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

<sup>(5)</sup> S.N.C.I. Grenoble, 25, rue des Martyrs, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 11 avril 1988, accepté le 13 juillet 1988)

**Résumé.** — Cet article rassemble les principaux résultats du programme de développement français de fils supraconducteurs appelés « Phases de Chevrel ». L'élaboration de brins supraconducteurs à base de poudres de phases de Chevrel ou de précurseurs dans une matrice de cuivre avec barrière de niobium a été réalisée grâce au processus d'étrirage des poudres à froid. Les  $J_c$  des meilleurs filaments, constitués de phases réagies *in situ* dopées à l'étain ( $\text{Pb}$  ou  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ ) sont supérieurs à  $10^8 \text{ A/m}^2$  à 10 T et de l'ordre de  $10^8 \text{ A/m}^2$  à 20 T.

**Abstract.** — This paper reports the main results of french development work of superconducting wires so-called « Chevrel phases ». The manufacture of superconducting Chevrel phase-powdered or precursors wires in a copper jacket with a niobium sheath has been performed with help of cold-powder drawing process. Critical current densities  $J_c$  of best monofilamentary wires, made up with tin-added *in situ* reacted phases ( $\text{Pb}$  or  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ ) are higher than  $10^8 \text{ A/m}^2$  at 10 T and about  $10^8 \text{ A/m}^2$  at 20 T.

### 1. Généralités.

Les chalcogénures ternaires de molybdène  $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$  appelés « Phases de Chevrel » ont été découverts au laboratoire de Chimie Minérale B (U.A. C.N.R.S. n° 254) de l'Université de Rennes, en 1971 pour les sulfures [1], en 1973 pour les séléniures [2] et en 1975 pour les composés contenant des ions terres rares [3]. Ces matériaux sont les premiers supraconducteurs ternaires à hauts champs critiques magnétiques (températures critiques de l'ordre de 15 K et champs critiques avoisinant les 50-60 T à 4,2 K pour  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  et 30-40 T pour la phase  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  [4]. De plus, dans les composés à base de terres rares, est apparu le phénomène de la compétition ou coexistence du magnétisme et de la supraconductivité dans le même matériau [5].

Les caractéristiques supraconductrices exceptionnelles en font des candidats potentiels pour des applications en électrotechnique dans le domaine

des 20 T. Ces dernières années, des programmes de mise en forme de ces composés ont vu le jour : au Japon, le MITI [6], Mitsubishi [7], les Universités de Nagaoka et de Sendai [8] ; aux Etats-Unis, Argonne (ANL) [9], Brookhaven (BNL) [10], National Bureau of Standard (NBS) [11], M.I.T. et Bell Com. Res. [12] ; en Europe : le Kernforschungszentrum Karlsruhe [13] (Allemagne), Plansee (Autriche), l'Université de Nimègue (Pays-Bas), l'Université de Genève (Suisse) [14] dans le cadre d'un programme Euréka pour ces trois derniers pays. Quelques-uns de ces programmes prévoient la fabrication de rubans, d'autres des fils. Les procédés de fabrication de fils utilisent, pour la plupart, la méthode d'extrusion de poudres de phase de Chevrel prééagies dans des matrices de molybdène ou de tantale. Nous pouvons constater dans ces programmes une constante progression des valeurs de densité de courant au fur et à mesure de leur développement. Les valeurs les plus élevées observées dans la littérature

sont obtenues par l'équipe de Ø. Fischer de l'Université de Genève et par l'équipe japonaise de Mitsubishi. Elles se situent vers  $2 \text{ à } 3 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  à 10 T.

Très récemment, parallèlement à notre programme, les recherches d'Argonne et de Brookhaven ont montré tout l'intérêt des systèmes  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$  pour l'obtention de hautes densités de courant dans les phases de Chevrel. Ainsi, des rubans du système mixte montrent des densités de courant supérieures à  $1 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  au-dessus de 20 T [9].

Nous présentons ici les principaux résultats de densités de courant critique obtenus dans notre programme de mise en forme des phases de Chevrel  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  et  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

## 2. Rappel structural.

La structure originale des phases de Chevrel  $\text{MMo}_6\text{S}_8$  est formée de motifs pseudo-moléculaires  $\text{Mo}_6\text{S}_8$  constitués de groupements métalliques octaédriques  $\text{Mo}_6$  ( $\text{Mo-Mo} \sim 2.70 \text{ \AA}$ ) inscrits dans des cubes de soufre  $\text{S}_8$ . Ces motifs quasi-rigides forment une charpente tridimensionnelle de chaînes sécantes d'octaèdres  $\text{Mo}_6$  faiblement couplés ( $\text{Mo-Mo} \sim 3.30 \text{ \AA}$ ). En comparaison les chaînes constituées d'atomes de niobium dans le composé  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  sont orthogonales non sécantes.

Entre les chaînes d'octaèdres  $\text{Mo}_6$ , des tunnels tridimensionnels se développent parallèlement aux axes rhomboédriques où sont situés les cations  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$  (Figs. 1 et 2).

## 3. Procédé de fabrication de fils supraconducteurs en phase de Chevrel.

Afin d'éviter l'échange redox du cation  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sn}^{2+}$  dans les canaux par le cuivre, notre procédé

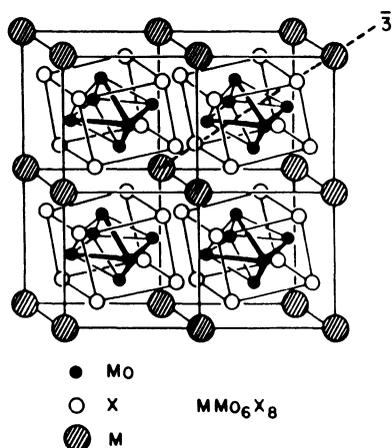


Fig. 1. — Projection de la structure des composés  $\text{MMo}_6\text{X}_8$  sur le plan (001) rhomboédrique.

[Structural projection of the  $\text{MMo}_6\text{X}_8$  compounds onto rhombohedral (001) plane.]

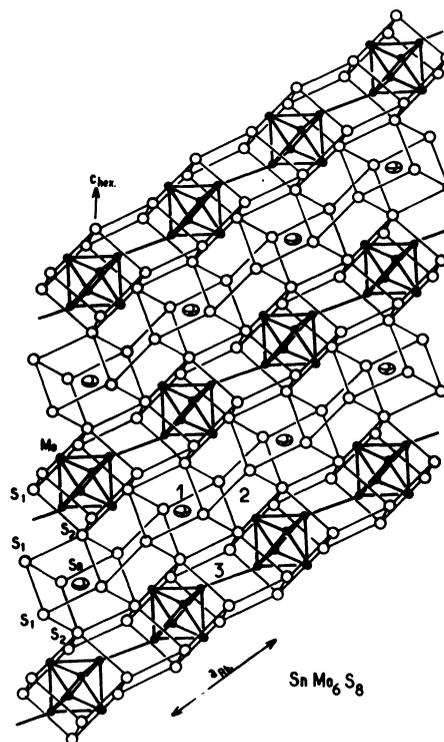


Fig. 2. — Vue de la projection de la structure de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  sur le plan hexagonal  $(11\bar{2}0)$ . On peut voir un certain nombre de lacunes dans les canaux formés par les chalcogènes. Les sites 1 et 2 peuvent être occupés par les cations : sites 1 : gros cations (ex. : Sn), sites 1 et 2 : petits cations (ex. : Cu). La liaison Mo-Mo intercluster se fait à travers le site 3.

[A view of  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  structural projection onto the  $(11\bar{2}0)$  hexagonal plane. Some vacancies inside channels constituted of chalcogen atoms can be seen ; cations are located into sites 1 and 2 : big cations (ex. : Sn) are localized in sites 1 and small cations (ex. : Cu) are delocalized in sites 1 and 2. The Mo-Mo intercluster bonding occurs *via* site 3.]

d'élaboration consiste à ajouter une barrière entre la phase supraconductrice et la billette de cuivre. Nous avons choisi une barrière de niobium, ductile à froid, contrairement à la barrière de molybdène, et moins réactive vis-à-vis du soufre comparée à la barrière de tantale. Nos filaments sont donc constitués d'une âme de poudres de phases de Chevrel ou de précurseurs ( $\text{MoS}_2$ , Mo, PbS ou SnS...). Dans ce dernier cas, la phase est réalisée *in situ* lors d'un recuit final. Le diamètre initial des billettes est de 10 à 15 mm. La taille des poudres utilisées est comprise entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ , le grain métallurgique est plus petit que 5  $\mu\text{m}$  comme observé au microscope électronique à balayage (Photo 1).

Dans la plupart des cas, les billettes sont remplies sous vide (vide de l'ordre de  $10^{-3}$  Torr) par passage de la poudre. Le niobium utilisé est de qualité

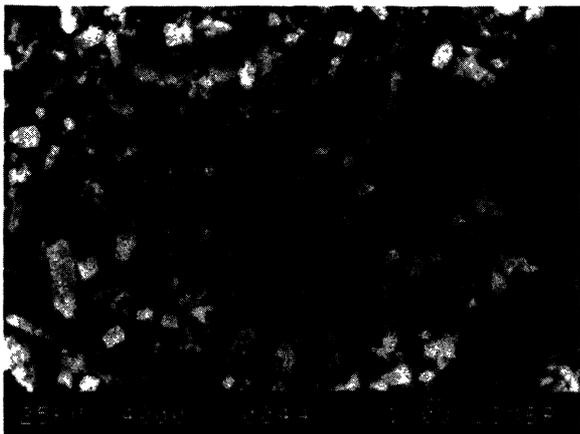


Photo 1. — Vue des grains de poudre de la phase  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ . Dans cette vue, la dimension du grain métallurgique est de l'ordre du micron.

[SEM photo of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  powder grains. The metallurgical grain size is about  $1 \mu\text{m}$ .]

métallurgique, c'est-à-dire de pureté supérieure à 99.5 %, et dont la teneur en oxygène est inférieure à 400 ppm. Le cuivre de la billette est de type OFHC.

Les billettes sont scellées, puis étirées jusqu'à des diamètres de l'ordre de 0,2 mm sur des longueurs de quelques centaines de mètres. L'épaisseur de la barrière est de 10 à  $30 \mu\text{m}$ . Les études morphologiques réalisées ont montré la bonne homogénéité de la phase et la régularité des interfaces de ces filaments (Photos 2 et 3).

Dans un travail préliminaire, nous avons montré que, techniquement, il était possible de réaliser des multifilaments de phases de Chevrel [15]. Ainsi, un multifilament à 285 brins, dans une matrice de cuivre de 0,945 mm de diamètre, a été réalisé ; le diamètre des brins est de  $10 \mu\text{m}$  et de  $30 \mu\text{m}$  (Photo 4).

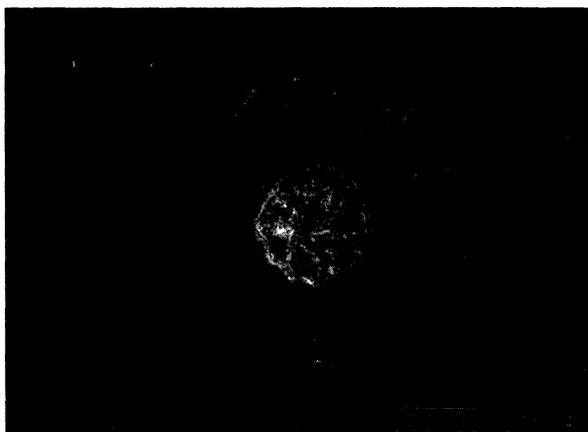


Photo 2. — Coupe transversale d'un fil de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  avec barrière de niobium et matrice de cuivre.

[Transverse cross section of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  wire with niobium barrier and copper matrix.]

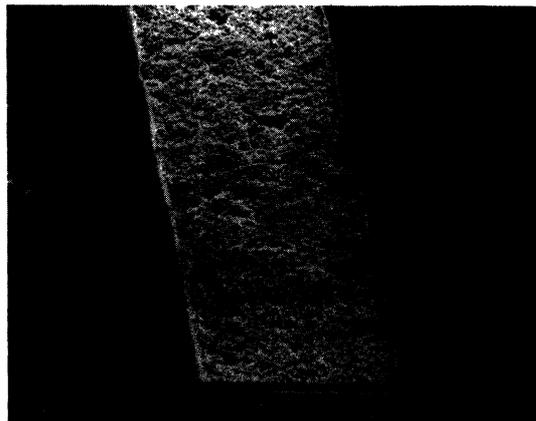


Photo 3. — Coupe longitudinale d'un fil de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  entouré d'une barrière de niobium et d'une matrice de cuivre ( $\varnothing$  du fil = 0,303 mm).

[Longitudinal cross section of PMS wire with niobium barrier and copper matrix ( $\varnothing_{\text{wire}} = 0.303 \text{ mm}$ ).]

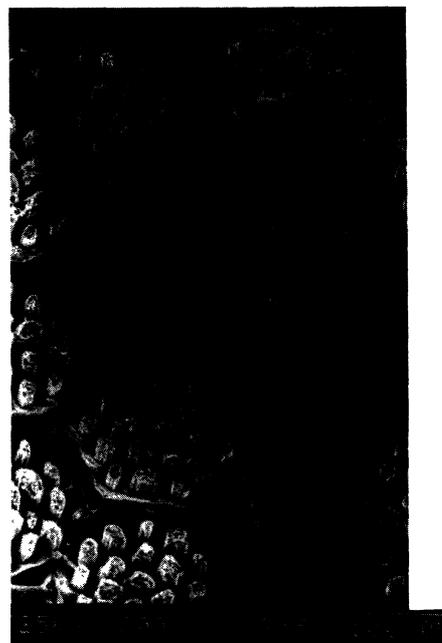


Photo 4. — Vue détaillée d'une coupe d'un fil multifilaire de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  après attaque à l'acide.

[Detailed view of multifilamentary  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  wires cross section after etching liquid acid.]

Notre choix de barrière, ductile à froid, a permis à partir de monofilaments, de réaliser les premiers multifilaments de phases de Chevrel comportant une barrière : multifilaments à six brins de phase de  $30 \mu\text{m}$  avec une barrière de niobium de  $15 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de géométrie régulière (Photo 5). Les tests de caractérisation physique supraconductrice ont montré leur continuité. A notre connaissance, ce sont les premiers brins multifilamentaires de phases de Chevrel munis de barrière actuellement connus.

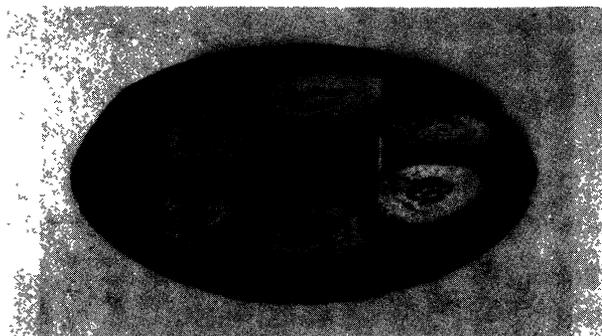


Photo 5. — Coupe et détails d'un fil multifilamentaire à 6 brins ( $\varnothing = 0,4$  mm) entourés d'une barrière de niobium.

[Cross section and details of a 6-strand multifilamentary wire ( $\varnothing = 0,4$  mm) with niobium barrier.]

4. Résultats.

Deux types de poudre de granulométrie  $< 50 \mu\text{m}$  ont été utilisés dans notre travail : des poudres de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  prééagies et des poudres de mélanges précurseurs de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  ou de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ . Nous avons utilisé de l'étain comme ajout sous forme d'étain ou de  $\text{SnS}$  dans certains mélanges précurseurs.

Les caractéristiques supraconductrices de nos filaments ont été précisées après différents traitements thermiques de restauration ou d'établissement de la supraconductivité. Leurs températures critiques se situent vers 13-15 K pour des températures de recuit de l'ordre de  $750^\circ\text{C}$  pour les phases prééagies et de  $800-900^\circ\text{C}$  pour les phases réagies *in situ*. D'une manière générale, plus les températures de recuits sont élevées, plus le temps nécessaire pour obtenir de bonnes caractéristiques supraconductrices est court (1 à 4 h).

Toutes les mesures de densité de courant ont été effectuées par méthode résistive en configuration

linéaire (L), en U (U) ou en bobine (B) sous champ perpendiculaire jusqu'à 9,2 T et 4,2 K. Le critère utilisé est de  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ .

4.1 DENSITÉ DE COURANT  $J_c$  DANS LES FILAMENTS DE  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  PRÉRÉAGI OU RÉAGI *in situ*. — Deux types de filaments ont été réalisés avec la phase  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  : des fils prééagis qui nécessitent une température de recuit de l'ordre de  $725-800^\circ\text{C}$  pour la restauration de la supraconductivité (Fig. 3), des fils de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  à partir de précurseurs ( $\text{PbS}$ ,  $\text{MoS}_2$ , Mo), les températures de recuits se situant pour ces derniers entre  $750$  et  $950^\circ\text{C}$  (Fig. 4).

Les densités de courant critique sont comprises entre  $10^7$  et  $10^8 \text{ A}/\text{m}^2$  à 9 T selon les conditions de recuit. Les meilleurs densités de courant sont obtenues dans des fils de faibles diamètres (0.26 et 0.36 mm).

Un essai d'analyse de la mesure de la densité de courant a été effectué sur le fil 4  $\rightarrow$  5 (Fig. 3) sous forme de bobine. Cette étude a montré qu'en faisant croître la distance entre l'amenée de courant et la prise du potentiel il est possible de multiplier par environ 2,5 cette densité de courant. Cette variation traduit l'existence d'une longueur de transfert importante dans ce type de fil liée à l'existence de problèmes à l'interface cuivre-niobium-phase. Cette

- 1. U 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $725^\circ\text{C}$ , 23 h
- 2. L 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $750^\circ\text{C}$ , 120 h
- 3. L 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $800^\circ\text{C}$ , 24 h
- 4. B 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $850^\circ\text{C}$ , 16 h, 1 spire
- 5. B 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $850^\circ\text{C}$ , 16 h, 7 spires
- 6. U 5/1  $\varnothing = 0,48$  mm,  $850^\circ\text{C}$ , 17 h
- 7. B 7/1  $\varnothing = 0,26$  mm,  $750^\circ\text{C}$ , 24 h
- 8. L 7/1  $\varnothing = 0,36$  mm,  $750^\circ\text{C}$ , 24 h
- 9. L 7/1  $\varnothing = 0,60$  mm,  $750^\circ\text{C}$ , 24 h
- 10. L 7/1  $\varnothing = 0,60$  mm,  $750^\circ\text{C}$ , 120 h
- 11. B 7/1  $\varnothing = 0,36$  mm,  $800^\circ\text{C}$ , 24 h
- 12. L 7/1  $\varnothing = 0,36$  mm,  $800^\circ\text{C}$ , 24 h
- 13. L 7/1  $\varnothing = 0,60$  mm,  $900^\circ\text{C}$ , 2 h
- 14. L 7/1  $\varnothing = 0,36$  mm,  $850^\circ\text{C}$ , 22 h

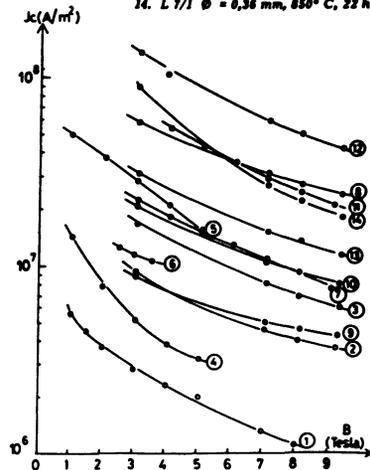


Fig. 3. — Densité de courant critique dans des monofilaments de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  prééagi.

[ $J_c$  critical current density of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  preacted monofilamentary wires.]

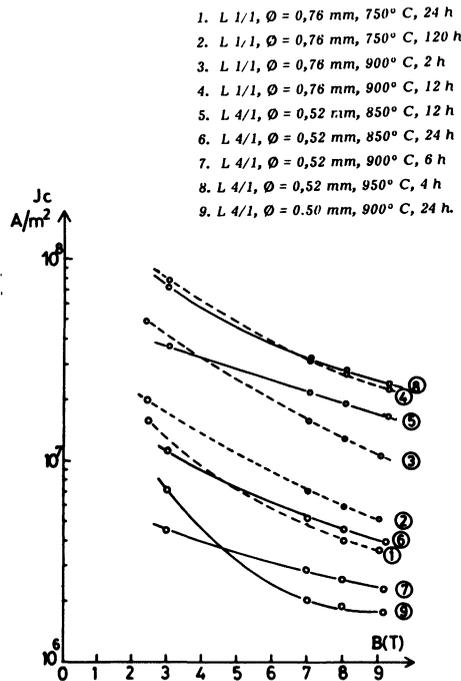


Fig. 4. — Densité de courant critique dans des monofilaments de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  réagi *in situ*.

[ $J_c$  critical current density of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  *in situ* reacted monofilamentary wires.]

longueur de transfert disparaît à haut champ avec l'apparition d'une magnétorésistance importante sur le cuivre. Les densités de courant observées sur ces fils sont donc des valeurs relatives et non absolues. Cependant, certaines de ces densités sont les meilleures parmi celles actuellement publiées dans la littérature sur des fils de phases de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  préélagées [16].

4.2 DENSITÉ DE COURANT  $J_c$  DANS DES FILAMENTS DE  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  RÉAGI *in situ* ET DOPÉ À L'ÉTAIN. — Nous avons fabriqué des fils contenant de la poudre de mélanges précurseurs ( $\text{MoS}_2$ , Mo, SnS) de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  avec en ajout 4,6 % d'étain en poids sous forme de SnS. Ces fils ont été étirés jusqu'à des diamètres de l'ordre de 0,3 mm. Le diamètre de la phase est de 0,19 mm et l'épaisseur de niobium de 0,021 mm. Différents types de traitements thermiques ont été réalisés sur ces fils vers  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ .

La figure 5 montre les résultats de  $J_c$  de fils de diamètres différents soumis à différents traitements thermiques. Ces fils présentent des densités de courant critique comprises entre  $0,5$  et  $1,5 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup> à 9 T, selon les conditions thermiques : ainsi le fil N° 6 a une valeur de  $1,3 \times 10^8$  A/m<sup>2</sup> à 9,2 T [17].

Il est intéressant de noter que la phase  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  peut être préparée à basse température ( $750^\circ\text{C}$ ) mais pour des temps relativement longs (120 h).

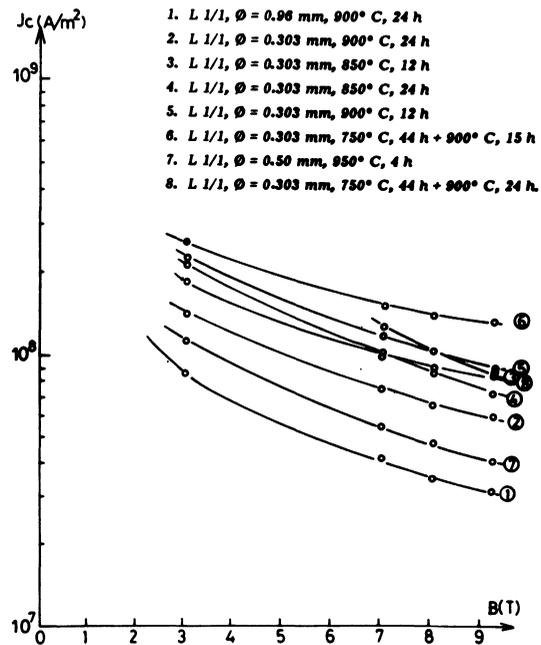


Fig. 5. — Densité de courant critique dans des monofilaments de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  réagi *in situ* dopé.

[ $J_c$  critical current density of  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  *in situ* reacted and doped monofilamentary wires.]

Actuellement, les meilleures conditions de traitements thermiques se situent à  $900^\circ\text{C}$  pour des temps courts (2-4 h) (Tab. I).

Les températures critiques de certains fils se situent entre 14 et 14,3 K, valeurs aussi élevées que celles des phases de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$ .

Une étude du rôle joué par l'excès d'étain par susceptibilité alternative montre qu'il forme un léger

Tableau I. — Variation des températures critiques de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  et de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  dans des monofilaments de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  dopé à l'étain en fonction du traitement thermique ( $d_{\text{filament}} = 0,303$  mm,  $d_{\text{phase}} = 0,192$  mm).

[Superconducting critical temperatures of  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  and  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  compounds in  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  Sn-doped monofilamentary wires versus heat treatment ( $\phi_{\text{wire}} = 0,303$  mm,  $\phi_{\text{phase}} = 0,192$  mm).]

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$t$ (h)	$T_c$ (K) $\text{SnMo}_6\text{S}_8$	$T_c$ (K) $\text{Nb}_3\text{Sn}$
750	120	11.62	16.3
850	12	12.73	17.0
900	3	14.34	17.0
900	4	14	16.65

film de  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  à l'interface phase de Chevrel — barrière de niobium (Fig. 6) — ce qui assure un bon contact électrique. De plus, nous observons une meilleure transition supraconductrice au niveau de la barrière de niobium.

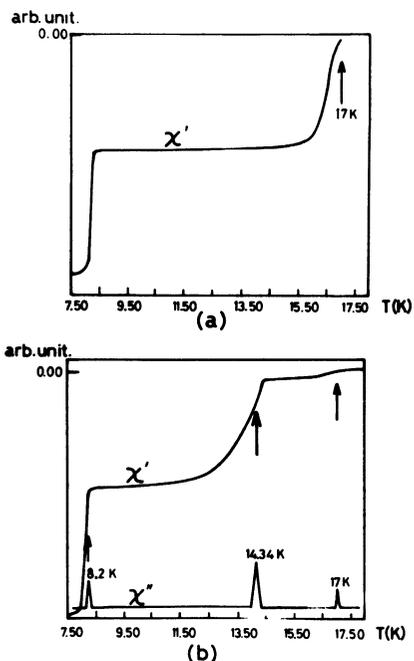


Fig. 6. — a.c. susceptibilités ( $\chi'$  et  $\chi''$  en fonction de  $T$ ). a) d'un fil de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  dopé à l'étain après recuit 3 h à  $900^\circ\text{C}$ ; b) du même fil de semi-section longitudinale.

[a.c. susceptibilities ( $\chi'$  and  $\chi''$  versus  $T$ ) of: a)  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$ -tin doped wire after annealing 3 h at  $900^\circ\text{C}$ ; b) the longitudinal half-cross section of the same wire.]

L'examen par microscopie électronique à balayage d'une coupe longitudinale du fil montre la présence de petits grains d'étain dispersés dans la phase  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  (Photo 6). Ces grains peuvent jouer le rôle de centres d'ancrage des lignes de flux.

A notre connaissance, ces fils de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  sont les premiers actuellement connus [17].

**4.3 DENSITÉ DE COURANT  $J_c$  DANS DES FILAMENTS DE  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  RÉAGI *in situ* DOPÉ À L'ÉTAIN.** — La tension de vapeur de l'étain métallique est extrêmement faible comparée à celle du plomb et devrait donc permettre d'obtenir la phase de Chevrel  $\text{MMo}_6\text{S}_8$  avec une parfaite stœchiométrie en cation M.

Nous avons actuellement réalisé des fils de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  réagi *in situ* ( $\text{PbS}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{MoS}_2$ ) dopé avec 2,2 % d'étain en poids sous forme de  $\text{SnS}$ .

Les tests de caractérisation de  $J_c$  après divers traitements thermiques montrent une nette amélioration des densités de courant par rapport aux phases  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  réagies *in situ*, non dopées (Fig. 7).

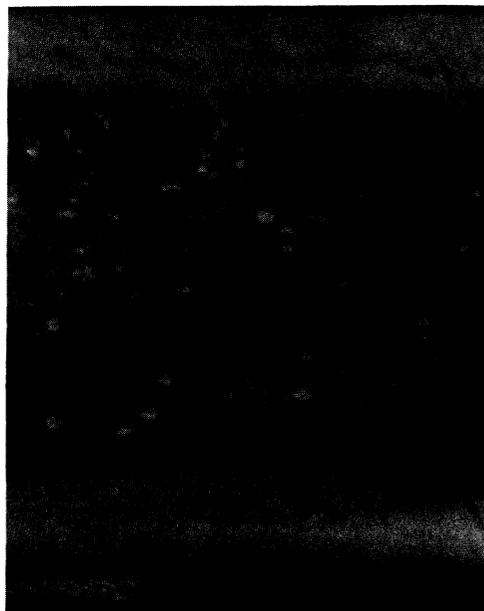


Photo 6. — Coupe longitudinale d'un fil de  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  dopé à l'étain après recuit 4 h- $950^\circ\text{C}$ ,  $\varnothing$  0,5 mm.

[Longitudinal cross section of a  $\text{SnMo}_6\text{S}_8$  Sn-doped wire after annealing 4 h- $950^\circ\text{C}$  ( $\varnothing = 0.5$  mm).]

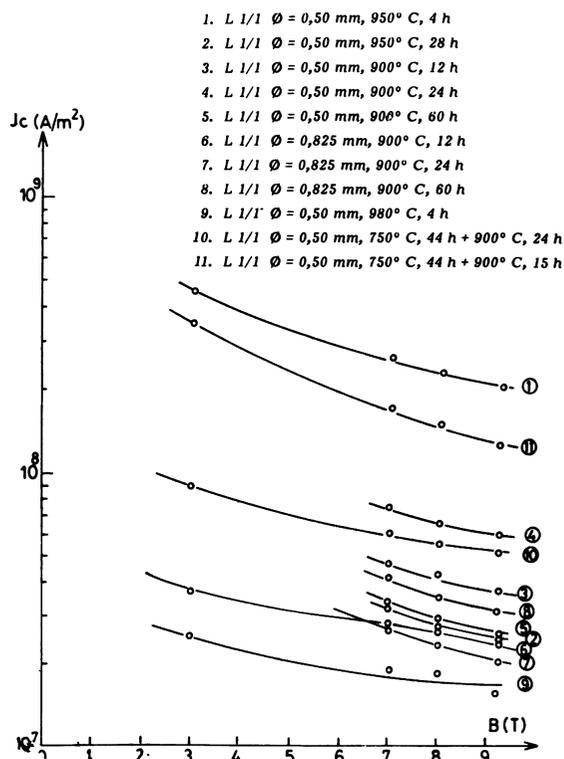


Fig. 7. — Densité de courant critique dans des monofilaments de  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  réagi *in situ* dopé à l'étain.

[ $J_c$  critical current density of  $\text{PbMo}_6\text{S}_8$  *in situ* reacted and Sn-doped monofilamentary wires.]

Les meilleures densités de courant obtenues sur ces fils sont de l'ordre de  $2 \times 10^8 \text{ A/m}^2$  à 9 T pour un traitement thermique effectué vers 900-950 °C. Les études morphologiques des fils ont révélé la présence d'une fine pellicule de  $Nb_3Sn$  à l'interface niobium-phase et de grains d'étain dans le matériau supraconducteur comme déjà vu dans le fil de  $SnMo_6S_8$  dopé à l'étain.

Les valeurs de densité de courant (18) sont légèrement supérieures aux meilleurs résultats actuellement publiés sur les phases de Chevrel par les autres équipes internationales.

**5. Discussions et perspectives.**

D'une manière générale, les meilleures densités de courant pour un type de fil donné sont obtenues pour celui de plus faible diamètre (~ 0,2 mm). Ainsi, pour des conditions de traitement thermique identiques, un fil de diamètre 0,3 mm a une densité de courant deux fois supérieure à un fil de diamètre 0,6 mm (Fig. 8).

Ce résultat, parmi d'autres, montre tout l'intérêt de réaliser des multifilaments. Actuellement, quelques multifilaments à six brins, munis d'une barrière de niobium, ont été réalisés à partir de monofilaments de  $PbMo_6S_8$  dopé à l'argent.

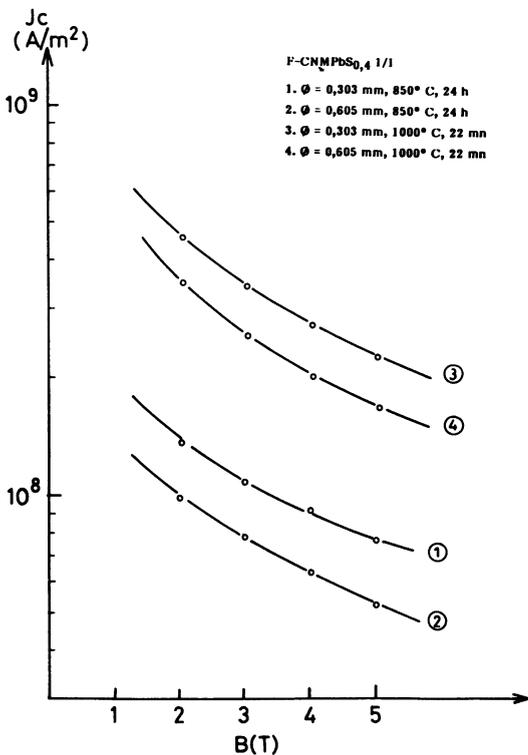


Fig. 8. — Densité de courant critique dans des monofilaments de  $PbMo_6S_8$  suivant leur diamètre et leur traitement thermique (réagi *in situ* dopé à l'étain).

[ $J_c$  critical current density of  $PbMo_6S_8$  *in situ* reacted and Sn-doped monofilamentary wires versus  $B$  (by comparison, M.I.T. results of  $Nb_3Sn$  multifilamentary wires).]

Les études morphologiques ainsi que les mesures de densité de courant, ont révélé leur continuité. Dans ces multifilaments, le diamètre de la phase est de 47  $\mu\text{m}$  avec une barrière de niobium de 30  $\mu\text{m}$ , la phase avait un diamètre de 700  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de niobium de 460  $\mu\text{m}$  dans le monofilament correspondant.

Pour des conditions de traitement thermique identiques à celles appliquées aux brins monofilamentaires, les densités de courant des brins multifilamentaires augmentent d'un facteur 2 ou plus. Ce sont actuellement les premiers multifilaments supraconducteurs de phases de Chevrel actuellement connus. Ce travail de multifilamentarisation sera maintenant développé et notre choix se portera sur des monofilaments à densité de courant élevées pour la fabrication de la billette d'étage I.

Nous avons effectué des tests de  $J_c$  à hauts champs (10-20 T) sur quelques monofilaments. Nous observons sur ces fils des densités de courant de l'ordre de  $10^8 \text{ A/m}^2$  à 20 T (Fig. 9). Ce type de filaments montre une variation très faible de  $J_c$  entre 10 et 20 T : décroissance d'un facteur 2 alors que, dans le même domaine de champ, les fils de  $Nb_3Sn$  présentent une chute de  $J_c$  d'un facteur 100. Les densités de courant à hauts champs de nos filaments en phase de Chevrel sont légèrement supérieures à celles publiées actuellement par les autres équipes [7, 14].

Les champs critiques de nos filaments, déduits de nos courbes de densité de courant critique, sont

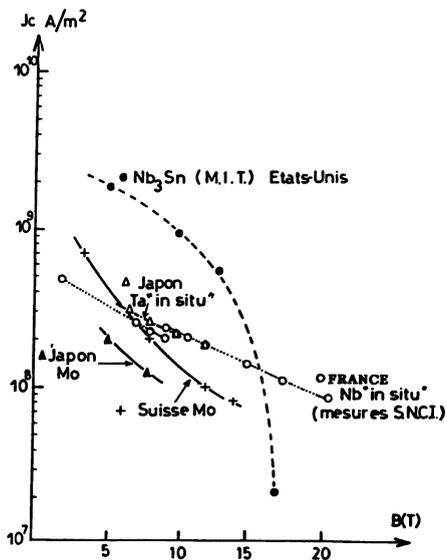


Fig. 9. — Comparaison des meilleures densités de courant critique obtenues sur des monofilaments de phase de Chevrel (en comparaison, résultats du M.I.T. sur des multifilaments de  $Nb_3Sn$ ) [19].

[The best critical current densities of Chevrel phase monofilamentary wires versus  $B$  (by comparison, M.I.T. results of  $Nb_3Sn$  multifilamentary wires).]

supérieurs à 40 T à 4,2 K. Il semble, d'après nos travaux récents, que le meilleur ajout pour les phases de Chevrel soit l'étain. Les résultats récents d'Argonne et Brookhaven [9, 10] vont dans le même sens. De plus, ils montrent que le changement d'une granulométrie de 10  $\mu\text{m}$  à 1  $\mu\text{m}$  conduit à gagner un ordre de grandeur dans la densité de courant. Ces auteurs montrent également l'importance de la phase mixte  $(\text{Pb}, \text{Sn})\text{Mo}_6\text{S}_8$ .

Dans la fabrication de nos fils, les différents paramètres sont loin d'être optimisés (granulométrie, stœchiométrie de la phase...). L'utilisation, dans un futur programme, de poudre compactée isostatiquement au lieu de poudre tassée et de poudre finement divisée associée à une optimisation de sa stœchiométrie, devrait permettre d'améliorer les densités de courant d'au moins un ordre de grandeur dans des mono ou multifilaments.

### Bibliographie

- [1] CHEVREL, R., SERGENT, M. et PRIGENT, J., *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 515.
- [2] SERGENT, M. et CHEVREL, R., *J. Solid State Chem.* **6** (1973) 433.
- [3] FISCHER, Ø., TREYVAUD, A., CHEVREL, R. et SERGENT, M., *Solid State Comm.* **17** (1975) 721.
- [4] FISCHER, Ø., *Appl. Phys.* **16** (1978) 1.
- [5] Superconductivity in Ternary Compounds I et II, Eds Ø. Fischer et M. B. Maple, *Top. Curr. Phys.*, **32** et **34** (Springer, Heidelberg) 1982.
- [6] YAMASAKI, H. et KIMURA, Y., Proc. Applied Superconductivity, San Diego (1984) et Baltimore (1986).
- [7] KUBO, Y., YOSHIZAKI, K., FUJIWARA, F. et HASHIMOTO, Y., Proc. ICMC Boston (1985), paru dans *Adv. Cryog. Eng.* **32** (1986).
- [8] HAMASAKI, K., WATANABE, K., SAITO, T., YAMASHITA, T., KOMATA, T. et NOTO, K., Proc. Applied Superconductivity, Baltimore (1986).
- [9] CAPONE II, D. W., HINKS, D. G. et BREWE, D. L., Proc. Applied Superconductivity Baltimore (1986) et ICMC St. Charles (1987).
- [10] SADAKATA, N., KURODA, T., SUENAGA, M. et SABATINI, R. L., Proc. Applied Superconductivity Baltimore 1986, ICMC St Charles (1987).
- [11] EKIN, J. W., YAMASHITA, T. et HAMASAKI, K., *IEEE Trans. Magn. MAG21*, **2** (1985) 474.
- [12] NEAL, M. J., DELIN, K. A., HERTEL, G. B., ORLANDO, T. P., TARASCAN, J. M., Proc. ICMC St Charles (1987), et à paraître dans *Adv. Cryog. Eng.* **34** (1988).
- [13] GOLDACKER, W., MIRAGLIA, S. et FLUKIGER, R., Proc. ICMC St Charles (1987), à paraître dans *Adv. Cryog. Eng.* **34** (1988)
- [14] SEEBER, B., GLAETZLE, W., CATTANI, D., BAILLIF, R. et FISCHER, Ø., Proc. Applied Superconductivity, Baltimore (1986).
- SEEBER, B., DECROUX, M. et FISCHER, Ø., Proc. ICMC St Charles (1987), à paraître dans *Adv. Cryog. Eng.* **34** (1988).
- [15] SERGENT, M., CHEVREL, R., PADIOU, J., PENA, O., BARATHE, R., HIRRIEN, M., MASSAT, H., PECH, T., TURCK, B., DUBOTS, P. et COUACH, M., *Ann. Chim. Fr.* **9**, (1984) 1069.
- CHEVREL, R., HIRRIEN, M. et SERGENT, M., *Polyhedron* **5** (1986) 87.
- [16] HIRRIEN, M., CHEVREL, R., SERGENT, M., DUBOTS, P. et GENEVEY, P., *Mat. Lett.* **5** (1987) 173.
- [17] SERGENT, M., HIRRIEN, M., PENA, O., PADIOU, J., CHEVREL, R., COUACH, M., GENEVEY, P. et DUBOTS, P., Proc. ICMC St Charles (1987), à paraître dans *Adv. Cryog. Eng.* **34** (1988).
- [18] CHEVREL, R., HIRRIEN, M., PADIOU, J., SERGENT, M., COUACH, M., DUBOTS, P. et GENEVEY, P., *Mat. Lett.*, à paraître.
- [19] ROBERGE, R., FONER, S., McNIFF Jr., E. J., SCHWARTZ, B. B. et FIHEY, J. L., *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979) 111.