

T0332  
1990/DU

LABORATOIRE DE CRYSTALLOGRAPHIE  
CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
166 X  
38042 GRENBLE VALLEY - FRANCE

# Thèse

présentée par

**Michèle INGOLD**

pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Joseph Fourier de Grenoble**

(arrêté ministériel du 5 juillet 1984)

spécialité physique

sujet:    **Synthèse, études microstructurale et texturale d'oxydes  
supraconducteurs à haute température critique Y-Ba-Cu-O.**

soutenue le **14 décembre 1990** devant la Commission d'examen:

**Président:**

**Examineurs:**

**B. Raveau**

**R. Fillit**

**R. Flükiger**

**P. Germi**

**H. Lauvray**

**M. Pernet**

**R. Tournier**



Les grands artistes sont ceux qui imposent à l'humanité leur illusion particulière.  
**Maupassant**, Préface de Pierre et Jean.

Les illusions tombent l'une après l'autre, comme les écorces d'un fruit, et le fruit, c'est l'expérience  
**Nerval**, Les Filles du feu.



Cette thèse représente l'aboutissement d'un travail effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

Je tiens à remercier Monsieur **M. Marezio**, Directeur de ce Laboratoire jusqu'en octobre 1990, pour m'y avoir accueilli, ainsi que les autres membres du Laboratoire ayant participé de près ou de loin à mon travail.

Je remercie:

Monsieur **P. Germi**, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, pour le suivi scientifique de cette thèse. Ses connaissances en granulométrie, la réalisation de programmes informatiques et sa disponibilité ont favorisé l'avancement de mon travail.

Monsieur **M. Pernet**, Maître de Conférences à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, d'avoir pris en charge la direction de ma thèse et de s'être occupé du financement de l'appareillage de texture.

l'entreprise **Rhône-Poulenc** pour le cofinancement de ma thèse, son centre de Recherche d'Aubervilliers de m'avoir fourni des poudres précurseurs de bonne qualité, des échantillons texturés et Mademoiselle **M.O. Lafon** qui a suivi mon travail durant cette dernière année.

Monsieur **M. Perroux** m'a initié à la microscopie électronique en transmission et m'a aidé en de nombreuses occasions, Monsieur **J.P. Levy** m'a apporté de précieux conseils pour la synthèse de certains échantillons, Monsieur **L. Blond** a pris en charge les problèmes électromécaniques liés aux générateurs, aux goniomètres de granulométrie et de texture, Mademoiselle **S. Douillet** m'a permis de résoudre des problèmes "Macintosh", Monsieur **G. Patrat** a pris le temps de corriger ce manuscrit: je leur exprime ma reconnaissance; leurs compétences et leur disponibilité m'ont permis de travailler dans de bonnes conditions.

Je remercie l'équipe de **R. Tournier** du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures: Messieurs **B. Giordanengo** et **A. Sulpice** pour les mesures magnétiques, Monsieur **M. Lees** et Mademoiselle **P. de Rango** pour le prêt d'échantillons texturés.

Je suis reconnaissante envers les Laboratoires de Marcoussis de la **CGE** pour m'avoir permis l'étude d'un barreau texturé.

**J.E. Lorenzo** m'a aidé en de nombreuses occasions, je l'en remercie vivement.

**S. Obbade** fut un collègue de bureau appréciable et apprécié!

Je remercie tout particulièrement Messieurs les examinateurs de cette thèse:

**B. Raveau**, Directeur du CRISMAT et Professeur à l'Université de Caen, qui a accepté de présider le jury de cette thèse

**R. Fillit**, Ingénieur de Recherche à L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

**R. Flükiger**, Professeur à l'Université de Genève

**H. Lauvay**, Chef du projet "Supraconducteurs" au Centre de Recherche d'Aubervilliers de Rhône-Poulenc et mon parrain!

**R. Tournier**, Directeur de Recherche au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures.



# Sommaire.

|                                                                                                                                           | pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Introduction.</b>                                                                                                                      |       |
| <b>Chapitre I: La famille Y-Ba-Cu-O.</b>                                                                                                  | 1     |
| 1. Bref historique.                                                                                                                       | 1     |
| 2. Structure.                                                                                                                             | 2     |
| 2.1. Description structurale.                                                                                                             | 2     |
| 2.2. Macles.                                                                                                                              | 5     |
| 2.3. Anomalies structurales, ordre des atomes d'oxygène.                                                                                  | 7     |
| 3. De l'originalité des propriétés physiques des nouveaux supraconducteurs.                                                               | 8     |
| 4. Intérêts technologiques des nouveaux supraconducteurs.                                                                                 | 9     |
| 5. Références du chapitre I.                                                                                                              | 11    |
| <b>Chapitre II: Synthèse et caractérisation.</b>                                                                                          | 12    |
| 1. Synthèse et diffraction de rayons X ou de neutrons.                                                                                    | 12    |
| 1.1. YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> synthétisé au laboratoire.                                                         | 12    |
| 1.2. YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .                                                | 14    |
| 1.3. Lots Rhône-Poulenc.                                                                                                                  | 16    |
| 1.3.1. Lot Y 200 41/8.                                                                                                                    | 17    |
| 1.3.2. Lot Su 69/70.                                                                                                                      | 20    |
| 1.4. Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15-δ</sub> et Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>8</sub> O <sub>16</sub> . | 22    |
| 2 Microscopie électronique.                                                                                                               | 25    |
| 2.1. Principe.                                                                                                                            | 25    |
| 2.2. La préparation des échantillons.                                                                                                     | 27    |
| 2.3. Résultats.                                                                                                                           | 28    |
| 2.3.1. YBa <sub>2</sub> (Cu <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> ) <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .                                              | 28    |
| 2.3.2. Lot Y 200 41/8.                                                                                                                    | 28    |
| 2.3.3. Lot Su 69/70.                                                                                                                      | 31    |
| 2.3.4. Observation de franges.                                                                                                            | 32    |
| 3. Mesures d'aimantation.                                                                                                                 | 34    |
| 3.1. Propriétés magnétiques macroscopiques.                                                                                               | 34    |
| 3.1.1. Effet d'écran et effet Meissner.                                                                                                   | 34    |
| 3.1.2. Hystérésis et densité de courant critique.                                                                                         | 35    |
| 3.1.3. Modèle phénoménologique de l'état critique.                                                                                        | 36    |
| 3.2. Magnétomètre.                                                                                                                        | 37    |

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3. Résultats.                                                                                                              | 38 |
| 3.3.1. Lot 200 41/8.                                                                                                         | 38 |
| 3.3.2. Lot Su 69/70.                                                                                                         | 40 |
| 3.3.3. Phases 248 et 247.                                                                                                    | 44 |
| 4. Références du chapitre II.                                                                                                | 46 |
| <b>Chapitre III: Granulométrie.</b>                                                                                          | 48 |
| 1. Théorie de la détermination de la taille des cristallites par étude de l'élargissement des raies de diffraction.          | 49 |
| 1.1. Origine du spectre.                                                                                                     | 49 |
| 1.2. Interprétation de l'élargissement d'une raie en terme de taille de particules.                                          | 51 |
| 1.2.1. Largeurs à mi-hauteur et intégrale.                                                                                   | 51 |
| 1.2.2. Analyse de Fourier.                                                                                                   | 51 |
| 1.2.3. Evaluation des microdéformations.                                                                                     | 54 |
| 1.2.3.1. Différentes approches.                                                                                              | 54 |
| 1.2.3.2. Comparaison des deux méthodes précédentes avec celle de Warren et Averbach.                                         | 56 |
| 1.2.3.3. Justification des méthodes.                                                                                         | 57 |
| 1.3. Affinement des profils.                                                                                                 | 60 |
| 1.4. Corrections.                                                                                                            | 62 |
| 1.4.1. Correction des effets instrumentaux.                                                                                  | 62 |
| 1.4.1.1. Méthode de Langford.                                                                                                | 63 |
| 1.4.1.2. Méthode de Cox.                                                                                                     | 63 |
| 1.4.1.3. Méthode de Fourier.                                                                                                 | 65 |
| 1.4.2. Correction du fond continu.                                                                                           | 65 |
| 1.4.3. Correction des effets de coupure.                                                                                     | 66 |
| 1.5. Appareillage.                                                                                                           | 68 |
| 2. Résultats et discussion.                                                                                                  | 70 |
| 2.1. Granulométrie du lot 200 41/8.                                                                                          | 70 |
| 2.2. Microstructure des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ , $0 \leq \delta \leq 0.05$ | 72 |
| 2.3. Granulométrie du lot Su 69/70.                                                                                          | 76 |
| 2.4. Conclusion.                                                                                                             | 80 |
| 3. Références du chapitre III.                                                                                               | 82 |
| <b>Chapitre IV: Texture.</b>                                                                                                 | 84 |
| 1. Détermination des textures par diffraction de rayons X.                                                                   | 85 |
| 1.1. Représentation des textures: figure de pôles.                                                                           | 85 |

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.2. Détermination cristallographique des textures.                                                                        | 87  |
| 1.3. Analyse de certaines erreurs.                                                                                         | 89  |
| 1.4. Corrections.                                                                                                          | 94  |
| 1.5. Appareillage.                                                                                                         | 96  |
| 1.5.1. Description du matériel.                                                                                            | 96  |
| 1.5.2. Réglages des origines des mouvements $\theta$ , $2\theta$ , $\phi$ .                                                | 98  |
| 1.5.3. Relations géométriques entre ouvertures, positions<br>des fentes et taille de la surface de l'échantillon irradiée. | 100 |
| 2. Texture et courant critique.                                                                                            | 101 |
| 2.1. Etat de l'art.                                                                                                        | 101 |
| 2.2. Texture en fibre ou en plan dans un système cubique.                                                                  | 103 |
| 2.3. Différentes méthodes de texturation et leurs résultats.                                                               | 108 |
| 2.3.1. Texturation par déformation plastique, clivage<br>ou pressage uniaxial.                                             | 108 |
| 2.3.2. Alignement des cristallites sous champ magnétique.                                                                  | 108 |
| 2.3.3. Texturation par solidification directionnelle et fusion<br>de zones.                                                | 112 |
| 2.3.4. Texturation obtenue par un champ magnétique<br>appliqué à haute température.                                        | 122 |
| 2.3.5. Texture de couches minces.                                                                                          | 123 |
| 3. Conclusion.                                                                                                             | 123 |
| 4. Références du chapitre IV.                                                                                              | 124 |

## Conclusion.



# Introduction



# Introduction.

L'utilisation, pour des applications technologiques, d'un matériau supraconducteur, est conditionnée par des paramètres physiques: température, densité de courant et champ critiques. Les paramètres microstructuraux d'échantillons polycristallins influent également sur les propriétés supraconductrices de ces matériaux.

En 1987, des laboratoires publics: le CRISMAT de Caen, le Laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux, le Centre de Recherches sur les Très Basses Températures et le laboratoire de Cristallographie de Grenoble et deux laboratoires privés: le Centre de Recherche d'Aubervilliers (Rhône-Poulenc) et les Laboratoires de Marcoussis (CGE) s'unissent au sein d'un groupement scientifique, dans le but de mieux comprendre et maîtriser les "nouveaux" oxydes supraconducteurs polycristallins et d'en faire des matériaux technologiquement intéressants.

Au départ, l'accent fut mis sur les différentes voies de synthèse et leur influence quant à la composition, la nature des joints de grains, la microstructure. Il s'est avéré que les propriétés supraconductrices n'étaient pas corrélées de façon univoque à la pureté phasique, certaines impuretés, bien distribuées dans la matrice d'une céramique, pouvant même favoriser les densités de courant critique élevées. Par contre, les valeurs de densité de courant critique de monocristaux ont montré que les faibles valeurs obtenues par mesure de transport sur des céramiques n'étaient pas des propriétés intrinsèques de ces matériaux et que l'anisotropie cristalline des supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par exemple, implique de fortes anisotropies de cette densité de courant critique mesurée parallèlement ou perpendiculairement aux plans d'oxyde de cuivre. Dès lors, l'étude de la morphologie et la texture des cristallites a été le centre d'intérêt de ce groupement scientifique. Différentes méthodes de texturation ont été préconisées; parallèlement à cet effort, le développement de techniques, précises et adaptées, de caractérisation des textures paraissait nécessaire.

Ainsi, cette thèse s'inscrit dans les préoccupations de ce groupement scientifique et se veut de décrire la microstructure, la texture de matériaux Y-Ba-Cu-O et de la relier à leur comportement physique. Le premier chapitre de ce travail décrit brièvement les structures et les propriétés des composés Y-Ba-Cu-O. Le deuxième chapitre précise les conditions de synthèse des échantillons étudiés et leur caractérisation obtenue par étude de clichés de microscopie électronique et

mesures d'aimantation. Les troisième et quatrième chapitres sont consacrés à l'étude de la texture: tailles de cristallites, microcontraintes et nature de la texture, d'un certain nombre d'échantillons.

Le grand nombre de travaux et résultats, relatifs aux supraconducteurs, publiés depuis 1986, ne permet pas de donner une bibliographie exhaustive. Les références indiquées en fin de chaque chapitre permettront cependant au lecteur intéressé de rechercher d'autres publications en vue d'approfondir certains domaines.

# **Chapitre I**

## **La famille Y-Ba-Cu-O**



# Chapitre I: La famille Y-Ba-Cu-O

## 1. Bref historique.

Il y a quelques années encore, d'aucuns n'osaient espérer des températures de transition supraconductrices de l'ordre de celles des matériaux découverts récemment.

En 1911, Kammerlingh Onnes met en évidence le phénomène de la supraconductivité dans du mercure à 4,2 K. La température critique (ou de transition) des matériaux supraconducteurs découverts par la suite, plafonnaient à 23.2 K, malgré de nombreuses recherches. En 1986, J.G. Bednorz et K.A. Müller [1] observent la transition supraconductrice à 35 K d'un oxyde de cuivre, lanthane et barium. Cette découverte, qui leur vaut le prix Nobel de physique en 1987, est à l'origine d'une recherche incessante et de découvertes de nouveaux supraconducteurs.

Au début de 1987, M.K. Wu et C.W. Chu [2] annoncent simultanément la découverte d'un supraconducteur transitant au-delà de la température de liquéfaction de l'azote, vers 90 K:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Dès lors, le monde scientifique et les milieux industriels, conscients des enjeux économiques et soucieux de ne pas se laisser distancer, investissent des moyens financiers et humains considérables. Les découvertes des phases au plomb, bismuth ou thallium sont les dernières en date à exhiber des températures critiques élevées (température critique maximale de l'ordre de 125K).

Les problèmes théoriques et technologiques rencontrés aiguïssent la curiosité de toute une communauté. Leur résolution pourrait conduire à une nouvelle révolution scientifique.

## 2. Structure.

### 2.1. Description structurale [3], [4].

De nombreux travaux effectués sur monocristaux maclés ou non maclés, ou sur poudre ont confirmé très rapidement, après sa découverte, la structure du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (phase 123). La symétrie est orthorhombique, groupe d'espace  $\text{Pmmm}$ , et la maille élémentaire de paramètres  $a=3.8206(1)\text{\AA}$ ,  $b=3.8851(1)\text{\AA}$  et  $c=11.6757(4)\text{\AA}$ , contient une unité de formule  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (figure I.1a). Cette structure dérive de la structure cubique pérovskite  $\text{ABO}_3$ , dans laquelle les positions des cations A sont occupées par de l'yttrium ou du barium selon la séquence suivante: Y-Ba-Ba-Y, ce qui conduit à un triplement de la maille dans la direction perpendiculaire aux plans des cations. La structure est obtenue en enlevant tous les atomes d'oxygène se trouvant dans les couches d'octaèdres placées entre deux couches de barium. Les directions a et b ne sont alors plus équivalentes.

Des études thermogravimétriques [5] ont montré que le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  peut réversiblement perdre et reprendre de l'oxygène, la composition des composés intermédiaires  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pouvant varier entre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $0 \leq \delta \leq 1$ .

La symétrie du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  est quadratique, groupe d'espace  $\text{P4mmm}$  et les paramètres de maille valent  $a=3.8715(6)\text{\AA}$  et  $c=11.738(2)\text{\AA}$  (figure I.1b). Cette structure se différencie de celle de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  par l'absence des atomes d'oxygène O4 situés dans les plans de l'atome Cu1, selon l'axe b.

Les modifications des propriétés physiques: le matériau métallique et supraconducteur pour la stoechiométrie  $\delta=0$  devient semi-conducteur et antiferromagnétique pour  $\delta=1$ , laissent préjuger de l'importance de la valence des atomes de cuivre. Deux phénomènes distincts sont à l'origine de la transition orthorhombique-quadratique: l'élévation de la température du composé [6] et la diminution de la stoechiométrie en oxygène.

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , auquel on rajoute des atomes d'oxygène, connaît des dissymétries locales entre les directions a et b. L'ajout d'un atome d'oxygène rend la coordination du cuivre défavorable: il va s'entourer d'un autre atome d'oxygène jusqu'à création progressive de microdomaines dans la direction a ou b. Lorsque la taille des domaines créés est inférieure au diamètre du faisceau de la sonde utilisée (faisceau de rayons X ou d'électrons), la moyenne spatiale observée donnera l'impression d'une symétrie quadratique. La croissance de ces petits

Figures I.1: structures des composés de la famille Y-Ba-Cu-O [3]

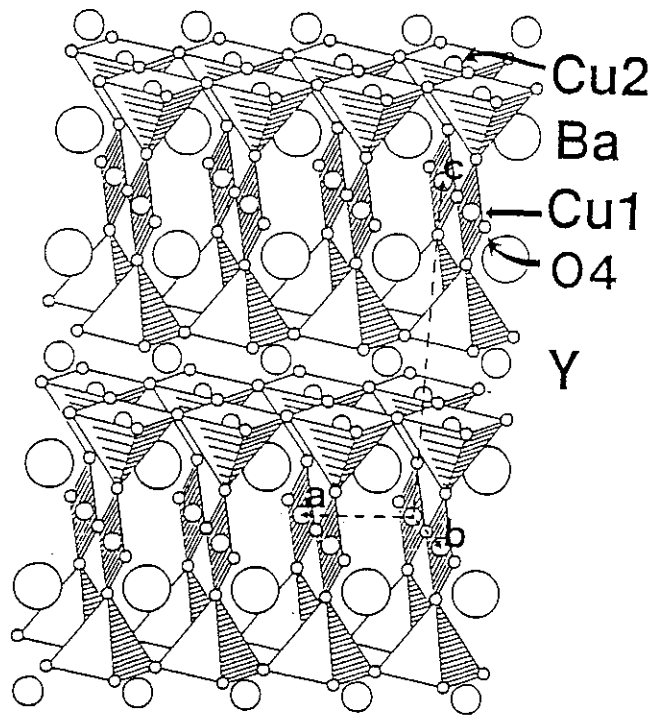


figure I.1a:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

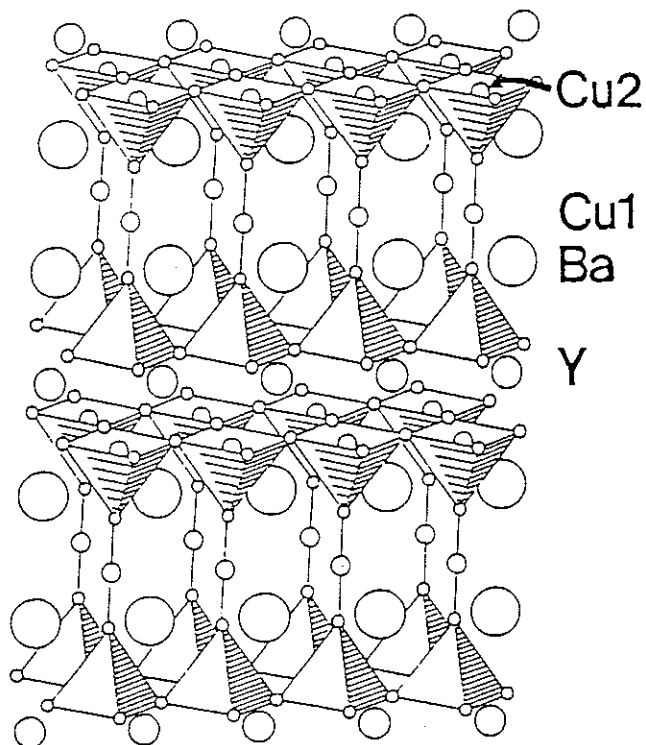
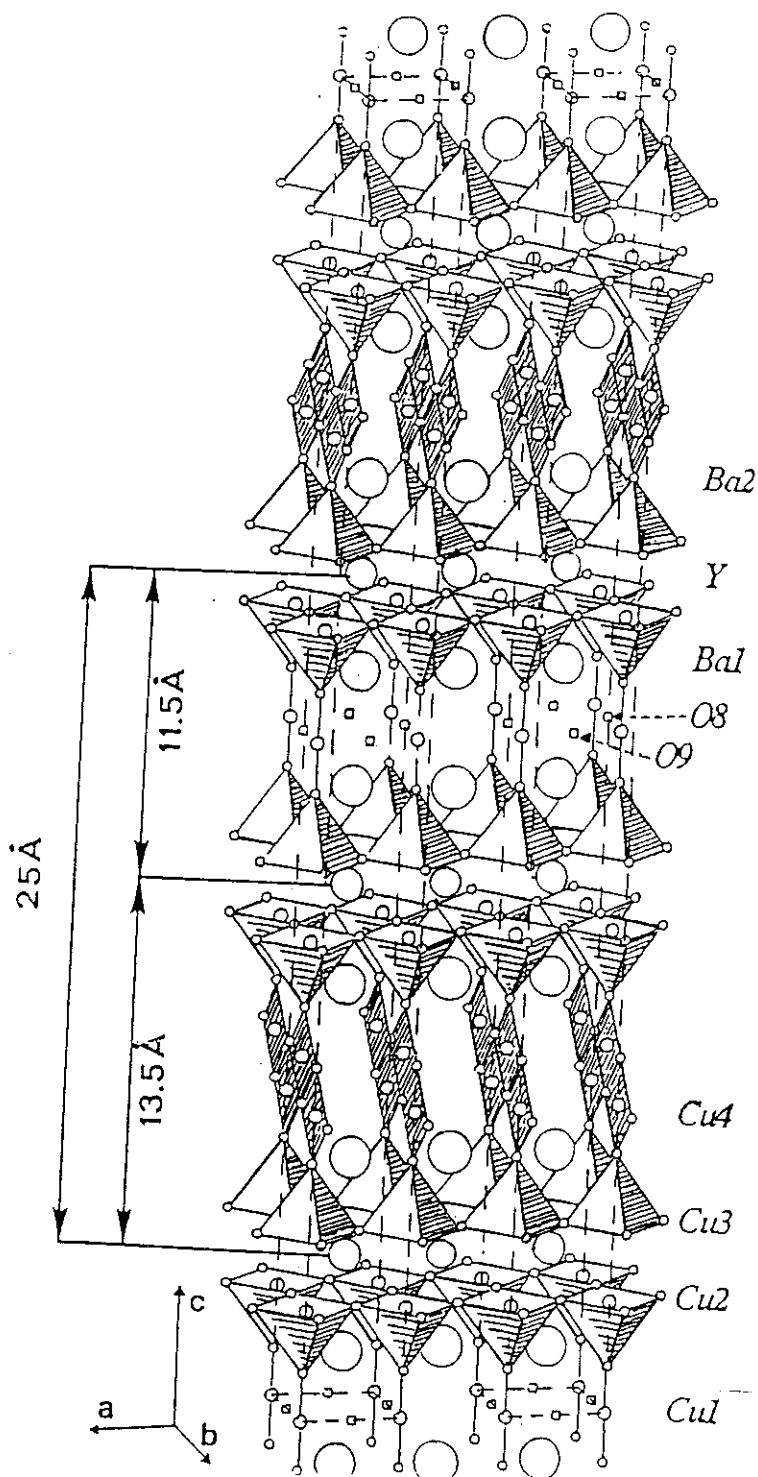
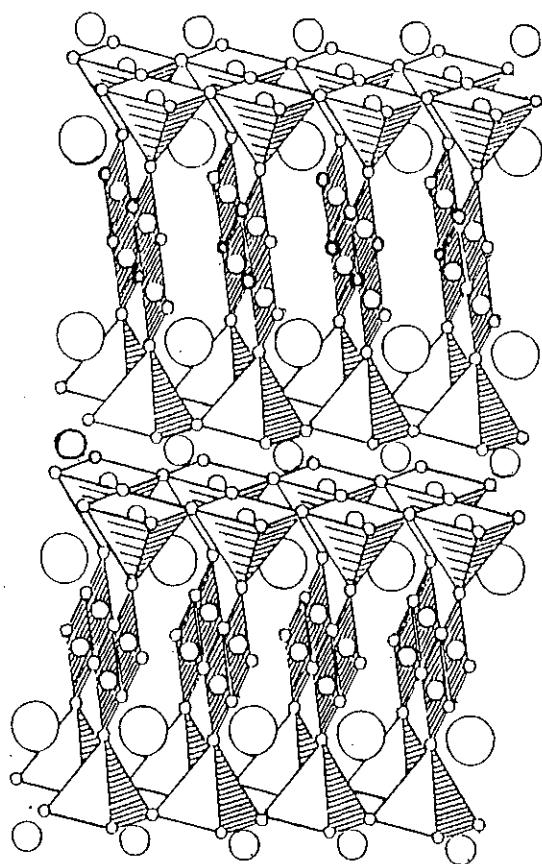


figure I.1b:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$

figure I.1d:  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ figure I.1c:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 

domaines orientés aléatoirement selon a ou b, permet également de comprendre les figures de macle. Lorsque deux domaines, l'un orienté selon a l'autre selon b, croissent, il se produit un maillage (paragraphe 2.2.) spontané dû à la nécessité de relaxer les contraintes locales provenant des distorsions orthorhombiques dans un réseau initialement quadratique.

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (phase 248) a d'abord été mis en évidence aux joints de grains de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et attribué à la présence de défauts [7]. Depuis, plusieurs études ont montré que la structure découle de celle du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et contient deux formules unitaires par maille, à savoir deux blocs avec des doubles chaînes de carrés  $\text{CuO}_4$  liés par des sommets et dirigées selon b (figure I.1c). La stoechiométrie en oxygène de ce composé est très stable et relativement indépendante de la préparation. De plus, l'orientation de ces doubles chaînes selon b empêche le maillage. La symétrie est orthorhombique:  $a=3.85\text{\AA}$ ,  $b=3.87\text{\AA}$ ,  $c=27.24\text{\AA}$  et le groupe d'espace Ammm.

L'observation, par diffraction électronique de composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenus à partir de mélanges non stoechiométriques et sous haute pression d'oxygène, a montré l'existence d'une autre phase avec un rapport Cu/Ba supérieur à 3/2:  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  (phase 247). La maille élémentaire de paramètres  $a=3.851\text{\AA}$ ,  $b=3.869\text{\AA}$ ,  $c=50.29\text{\AA}$ , contient deux unités formulaires. La structure découle de celle du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  avec alternativement un bloc 123 puis un bloc contenant des chaînes de carrés  $\text{CuO}_4$  liés par les sommets, dirigées selon b (figure I.1d). La présence de ces doubles chaînes suivant b entraîne une translation de  $(0,1/2,0)$  entre les blocs structuraux, d'où le groupe d'espace Ammm et l'extinction systématique des réflexions (hkl) avec  $k+l=2n+1$ . L'orientation des doubles chaînes fixe la direction de l'axe b, ce qui explique l'absence de maillage. Dans ce composé, la variation du taux d'oxygène (occupation partielle des sites O8 et O9) entraîne une variation des propriétés supraconductrices et de la température critique.

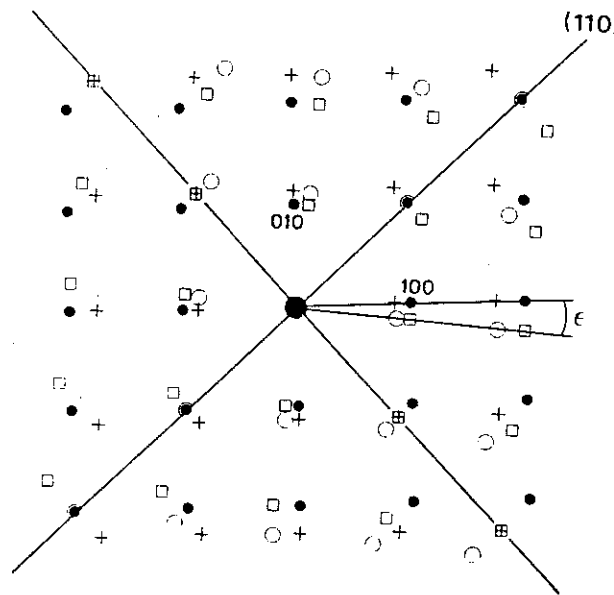
## 2.2. Macles.

La variation de la stoechiométrie et l'agencement des atomes d'oxygène induisent une transition de phase structurale ordre-désordre. Lorsqu'un composé

quadratique est oxygéné, un processus de nucléation permet la formation embryonnaire de la phase orthorhombique, principalement aux joints de grains et sur les surfaces poreuses. Cette nucléation selon  $b$  se fait dans deux directions orthogonales. L'oxygène atteint le cœur des grains par diffusion dans les plans  $(a, b)$ . Un gradient de concentration en oxygène induit une structure en tweed [8].

Lors de la transition orthorhombique - quadratique, le maillage est contrôlé par la symétrie pseudo-tétragonale du réseau orthorhombique (maillage par pseudo-mériédrie). Quatre individus résultent des lois de maillage  $[001]_{90^\circ}$ ,  $(110)_{180^\circ}$  comme le souligne la figure 1.2 [9].

**figure 1.2:** représentation schématique du plan  $(hk0)$  du réseau réciproque d'un cristal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  contenant quatre individus maclés (la différence d'amplitude entre  $a$  et  $b$  est multipliée par huit).



Si l'on suppose que tout l'oxygène se trouve dans les domaines de macle, un calcul permet de trouver le nombre de couches sans oxygène aux jonctions de macles, en fonction de la stœchiométrie: pour  $\delta = 0.07$ , ces couches sont au nombre de trois [8]. Ces couches vides évitent des états d'énergie élevés entre atomes d'oxygène voisins et préservent la cohérence de la jonction.

### 2.3. Anomalies structurales, ordre des atomes d'oxygène.

De nombreux auteurs se sont intéressés aux modifications des propriétés supraconductrices liées à la stœchiométrie en oxygène de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [10]. Cette variation du taux d'oxygène ne concerne que les chaînes  $\text{CuO}_2$ . Le taux d'oxygène, pour lequel les transitions apparaissent, demeure controversé. Ceci provient du fait que pour un même taux d'oxygène, l'arrangement de ces atomes n'est pas systématiquement le même car l'équilibre n'est pas atteint, et ainsi, les propriétés diffèrent.

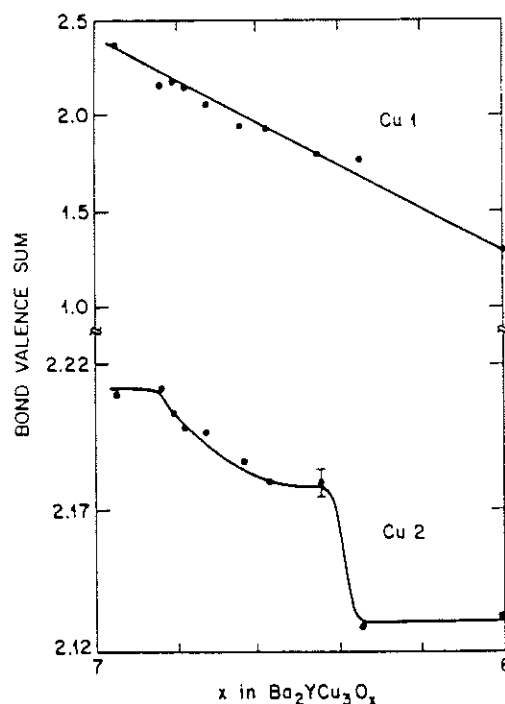
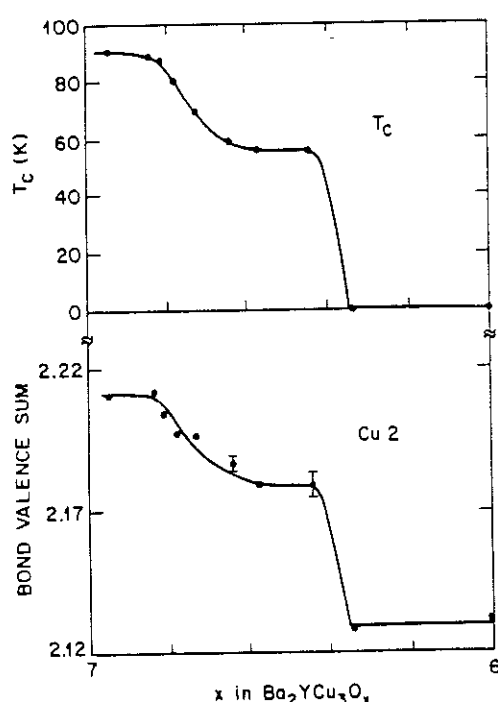
Il apparaît des surstructures dans une, deux ou trois directions, dues à l'ordre à courte ou à longue distance des chaînes  $\text{CuO}_2$ .

La variation de la température critique en fonction du taux d'oxygène connaît deux plateaux (figure I.3):

- $\delta < 0,2$   $T_c = 93\text{K}$ , pas de surstructure.
- $0,4 \leq \delta \leq 0,56$   $T_c = 60\text{K}$ , surstructure tridimensionnelle due à la succession ordonnée de chaînes vides et pleines.

Les distances interatomiques varient de façon significative avec le taux d'oxygène, les cations et les atomes d'oxygène considérés. Les variations des valences formelles des atomes de cuivre  $\text{Cu1}$  et  $\text{Cu2}$ , calculées à partir des méthodes de Pauling, Zachariensen et Brown, en fonction de la stœchiométrie en oxygène, sont radicalement différentes (figure I.4).

figure I.3: variation de la température critique en fonction de  $\delta$  [10]. figure I.4: valences formelles des atomes  $\text{Cu1}$  et  $\text{Cu2}$  en fonction de  $\delta$  [10].



La valence effective de Cu1 décroît linéairement lorsque  $\delta$  passe de 0 à 1. Le changement de cette charge provient principalement du retrait de l'oxygène dans l'environnement immédiat de Cu1. Par contre, la charge associée à Cu2 connaît deux plateaux identiques à ceux de la température critique. La chute de  $T_c$  de 93K à 60K peut donc être attribuée à un transfert de charges négatives de 0.03 électron par atome de cuivre situé dans les plans CuO<sub>4</sub>. La supraconductivité disparaît lorsqu'un transfert de charges négatives supplémentaires de 0.05 électron par atome de cuivre à lieu pour  $\delta = 0.55$ . Il est donc possible que le transfert de charge dans le plan CuO<sub>4</sub> contrôle la température critique et que les chaînes CuO<sub>2</sub> jouent le rôle de réservoir d'électrons.

### 3. De l'originalité des propriétés physiques des nouveaux supraconducteurs [11].

Les nouveaux matériaux supraconducteurs sont marqués par:

- une structure de basse dimensionnalité induisant une grande anisotropie des propriétés physiques
- une température critique élevée
- une faible longueur de cohérence
- une valence formelle mixte du cuivre.

Pour certains, ce comportement peut s'expliquer par une variante de la théorie de Bardeen, Cooper et Schieffer. En effet, la quantité de flux portée par un vortex est quantifiée et semble donc indiquer un couplage d'électrons. La théorie B.C.S. prévoit un couplage faible entre électrons formant une paire de Cooper, résultant d'une déformation locale du réseau. Dans les nouveaux supraconducteurs, ce couplage étant fort, l'interaction électrons-phonons, décrite dans le modèle B.C.S., ne suffit plus à l'expliquer. L'existence d'un gap d'énergie, la variation de la longueur de pénétration électromagnétique en fonction de la température, l'existence probable d'un paramètre d'ordre à symétrie sphérique sont en faveur d'une variante de la théorie B.C.S..

D'autres arguments tendent à réfuter la validité d'une extension de cette théorie. Les températures critiques élevées, la variation linéaire, en fonction de la température, de la chaleur spécifique semblent s'opposer à cette théorie.

#### **4. Intérêts technologiques des nouveaux supraconducteurs [12].**

L'intérêt le plus évident des nouveaux supraconducteurs est leur refroidissement à l'azote liquide, moyen réfrigérant nettement moins coûteux et plus maniable que l'hélium. La chaleur latente de vaporisation de l'azote est supérieure à celle de l'hélium: l'espacement des relais de refroidissement peut être multiplié par 60. En outre, le refroidissement à l'azote liquide demande un quart d'énergie en moins.

Le vaste domaine des applications des supraconducteurs fait appel non seulement à leurs propriétés mais également aux coûts. Ainsi, si certaines applications ne semblent pas économiquement viables, d'autres présentent un intérêt indéniable. Citons en quelques unes:

- le transport d'énergie à longue distance et son stockage sous forme d'énergie magnétique peuvent se faire sans dissipation d'énergie.
- les moteurs et générateurs construits à partir de pièces supraconductrices refroidies à l'azote sont moins encombrants, plus efficaces et plus fiables.
- la supraconductivité offre des avantages spécifiques pour les moyens de transport. La lévitation magnétique est un moyen d'atteindre des transports terrestres à très grande vitesse. A 77K, ce projet est viable, à plus haute température, il est inévitable.
- l'électronique supraconductrice gagnera également du développement des nouveaux matériaux et particulièrement des couches minces. Des ordinateurs avec des jonctions Josephson ou des circuits électroniques de haute fréquence avec transmission très rapide des informations ont déjà été conçus. L'utilisation des supraconducteurs élargira la gamme des fréquences utiles pour les détecteurs à micro-ondes et infrarouges.

Les faibles densités de courant critique dans les supraconducteurs massifs constituent cependant une entrave à l'utilisation de ces matériaux en électrotechnique. Cette thèse, qui s'inscrit dans les préoccupations d'un groupement scientifique, se veut de cerner certains paramètres limitatifs de la densité de courant critique et de préciser les techniques de texturation les plus aptes à l'augmentation de la densité de courant critique.

Le challenge est donc double: l'amélioration des connaissances scientifiques permettra de mieux maîtriser ces matériaux et d'en tirer le meilleur parti. La résolution des problèmes technologiques et la minimisation des coûts

aboutiront au développement des prototypes conçus actuellement et à des applications quotidiennes de ces nouveaux matériaux.

## 5. Références du chapitre I.

- [1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, Z. Phys.B **64**, 189, 1986.
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashborn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, C.W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908, 1987.
- C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, Phys. Rev. Lett. **58**, 403, 1987.,
- [3] P. Bordet, Thèse d'état, 1989.
- [4] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Soubeyroux, J.L. Tholence, R. Tournier, Europhys. Lett. **3**, 1301, 1987.
- [5] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J.L. Tholence, Nature **327**, 306, 1987.
- [6] D de Fontaine, G. Ceder, M. Asta, presented at E-MRS Spring Meeting, 29 May-1 June 1990.
- [7] J. Karpinski, C. Beeli, E. Kaldis, A. Wisard, E. Silek, Physica C **153-155**, 830, 1988.
- [8] C.J. Jou, J. Washburn, J. Mater. Res. **4**, 795, 1989.
- [9] J.L. Hodeau, C. Chaillout, J.J. Capponi, M. Marezio, Sol. State Com. **64**, 1349, 1987.
- [10] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, L.W. Rupp, Physica C **165**, 419, 1990.
- [11] Physical properties of high temperature superconductors , Editor M Ginsberg, World scientific.
- [12] Superconductors, Conquering Technology's New Frontier, R. Simon, A. Smith, Plenum Press.



## **Chapitre II**

# **Synthèse et caractérisation**



## Chapitre II: Synthèse et caractérisation.

Notre travail a principalement porté sur la synthèse, la caractérisation, l'étude de la granulométrie et de la qualité de la texture de divers échantillons de la phase 123. Cependant, afin de mieux comprendre l'interaction entre structure, microstructure et propriétés physiques, nous avons complété certaines de ces études par un travail sur les phases 248 et 247.

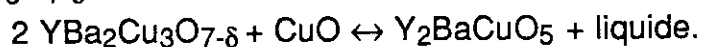
De nombreuses tentatives d'établissement d'un diagramme de phases: [P(O<sub>2</sub>), T, composition] du système Y-Ba-Cu-O ont été entreprises, mais les découvertes récentes des phases 247, 248, 125... soulignent toute la complexité inhérente à la formation de ces composés [1].

Différentes voies de synthèse des composés Y-Ba-Cu-O ont été préconisées: voie liquide par la méthode des nitrates, des citrates, l'utilisation d'aérogels ou réaction à l'état solide des composés Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, CuO, par exemple. Nous allons détailler ce dernier mode de synthèse et donner quelques indications sur la nature du précurseur fourni par Rhône-Poulenc. Les échantillons obtenus sont caractérisés par diffraction de rayons X ou de neutrons, diffraction électronique (microscopie) et mesures d'aimantation.

### 1. Synthèse et diffraction de rayons X ou de neutrons.

#### 1.1. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> synthétisé au laboratoire.

Une connaissance précise des relations entre les différentes phases solides ou liquides existant à haute température permet une meilleure approche et une optimisation des conditions thermiques et atmosphériques de la synthèse du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Vers 1020°C, il existe une réaction péritectique [2]:



Lorsque la température baisse, cette réaction péritectique conduit à la formation du composé YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (phase 123) par réaction de la phase verte Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>

(phase 211) avec la phase liquide; la réaction n'est complète que pour des conditions d'équilibre parfaitement atteintes. Les cas de cristallisation fractionnelle entraînent la présence de  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$ ,  $CuO$  dans les échantillons chauffés au-delà de  $1020^\circ C$ . En effet, la phase 123 enveloppe les grains de la phase 211 et empêche le liquide d'interagir avec eux. Le liquide, riche en  $BaO$  et  $CuO$  (comparé à la phase 123), se solidifie à plus basse température. Cette présence d'une phase liquide entre  $900^\circ C$  et  $1000^\circ C$  explique le fort grossissement des grains pour certains traitements thermiques.

Le fait de chauffer la phase 123 entre  $950^\circ C$  et  $1000^\circ C$  atténue les phases secondaires: la phase liquide générée par la réaction péritectique entre  $CuO$  et la phase 123 facilite une réaction totale. Cependant, la présence de la phase liquide implique un fort grossissement des grains et n'est pas sans conséquence sur la microstructure. Au-delà d'une certaine taille de grains, les microfissures, sources de jonctions faibles, apparaissent.

Des études thermogravimétriques ont montré que le composé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  prend et perd réversiblement de l'oxygène de telle sorte que  $0 \leq \delta \leq 1$ . Au cours du refroidissement, le composé prend de l'oxygène entre  $700^\circ C$  et  $360^\circ C$ . La température, la pression partielle d'oxygène et la vitesse de refroidissement influencent la stoechiométrie et contrôlent l'oxydation maximale des cations [3]. La diffusion de l'oxygène se fait en deux étapes [4]: la première est rapide et a lieu jusqu'à ce que le taux d'oxygène à la périphérie des grains soit supérieur à 6.8, la deuxième est lente et permet la diffusion et l'équilibre de l'oxygène au cœur des grains. Aussi, est-il nécessaire de préciser les conditions expérimentales de synthèse des échantillons étudiés.

Certains composés  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sont synthétisés au laboratoire à partir du mélange stoechiométrique des composés  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$  de pureté phasique respective: 99.9%, 99.999%, 99.0%. Ces composés sont soigneusement pesés puis mélangés dans un mortier et placés dans un creuset en alumine. Ils subissent ensuite au minimum deux recuits avec un broyage intermédiaire pour une meilleure homogénéité phasique. Le profil de ces recuits, effectués sous atmosphère normale, est le suivant: montée de  $500^\circ C/h$ , palier à  $930^\circ C$  pendant 15h.

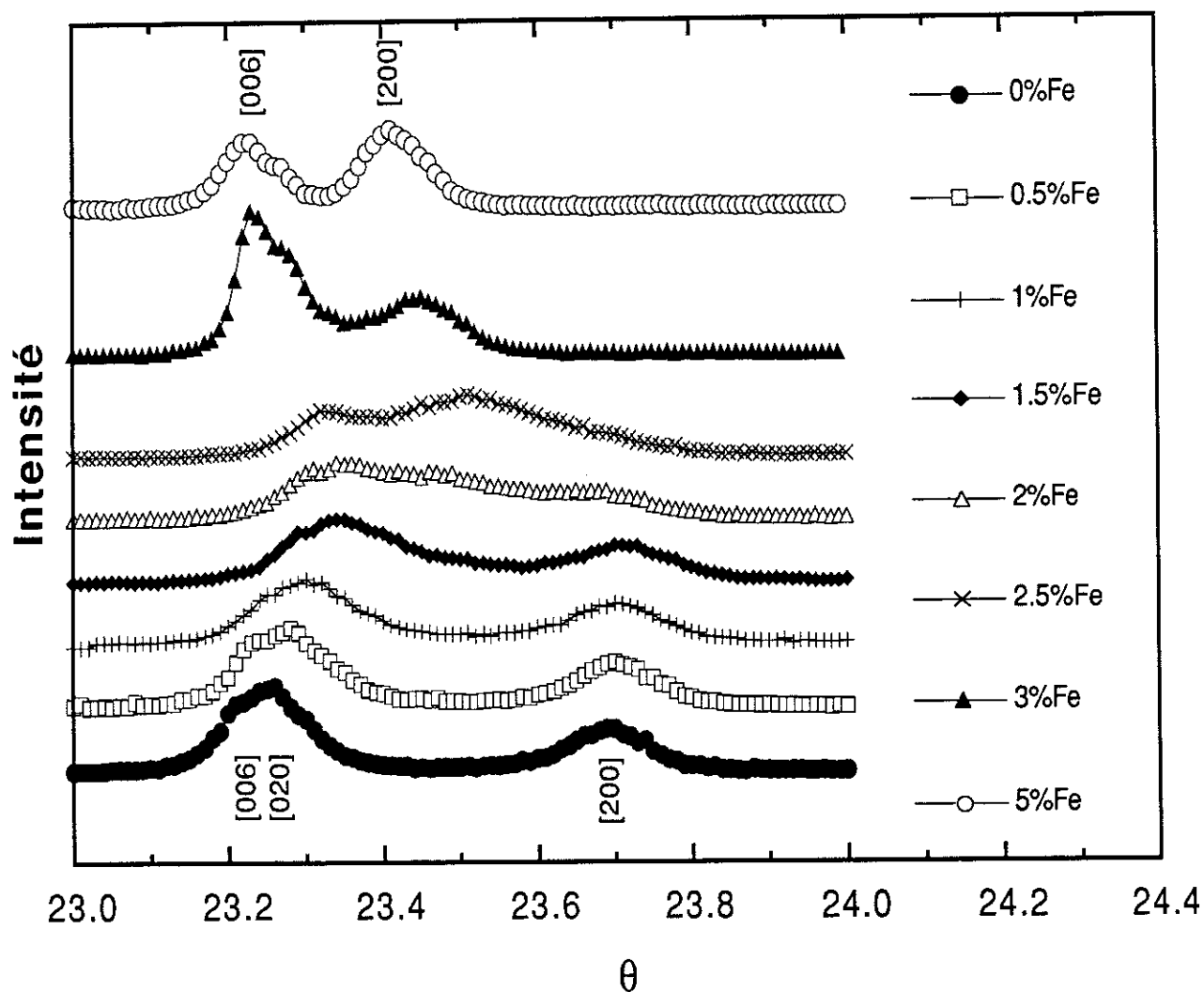
Ces premiers recuits permettent la décomposition chimique des composés de départ et la formation de la phase 123. L'oxygénation se fait dans une dernière étape sous un flux d'oxygène, comme suit: palier à  $930^\circ C$ , descente de  $-200^\circ C/h$ , palier à  $500^\circ C$  pendant 0.1h, descente de  $-50^\circ C/h$  jusqu'à l'ambiante.

Ces produits ont une stœchiométrie en oxygène proche de 7. Ils peuvent être réduits sous atmosphère d'argon très pure et atteindre une stœchiométrie (déterminée par pesées précédant et suivant la réduction) inférieure à 6.2 .

### 1.2. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$

Les nombreuses études menées sur les composés supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ont montré que la substitution de l'yttrium par d'autres terres rares [5] ne modifient nullement les propriétés de ces matériaux contrairement à la substitution de certains atomes de cuivre par du fer, du cobalt... soulignant ainsi le rôle primordial mais non maîtrisé des plans  $\text{CuO}_4$  ou des chaînes  $\text{CuO}_2$ .

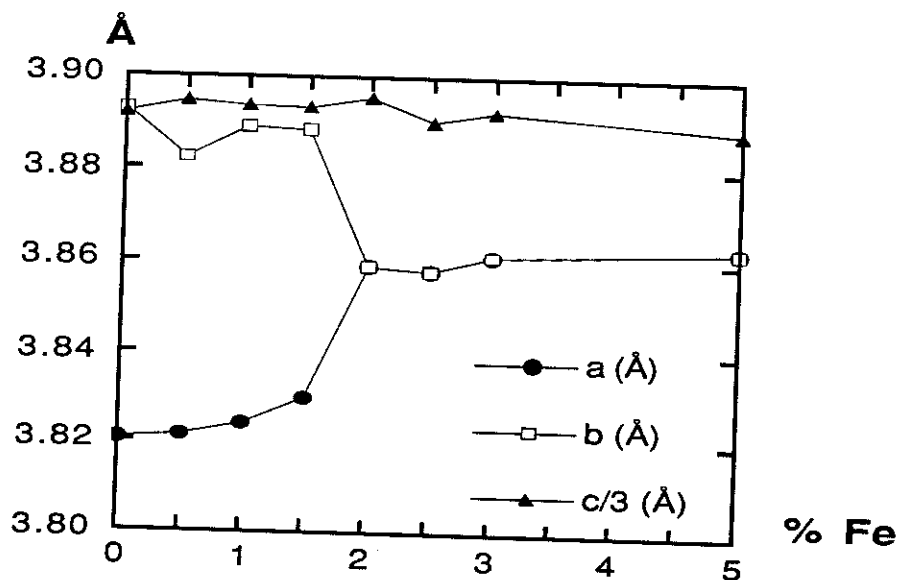
Figure II.1:



La substitution du cuivre par d'autres métaux de transition peut donner des informations sur la valence des atomes de cuivre des sites 1 et 2, ou sur la nature de la supraconductivité.

Les composés  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.05$ , dans lesquels certains atomes de cuivre sont substitués par des atomes de fer, sont synthétisés de la même manière que  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , les composés de départ étant  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . L'évolution des profils des raies de diffraction [006], [020] et [200] (figure II.1) est significative de la transition orthorhombique - quadratique pour  $x \approx 0.025$  et de la variation des paramètres de maille en fonction du taux de fer (figure II.2).

Figure II.2:

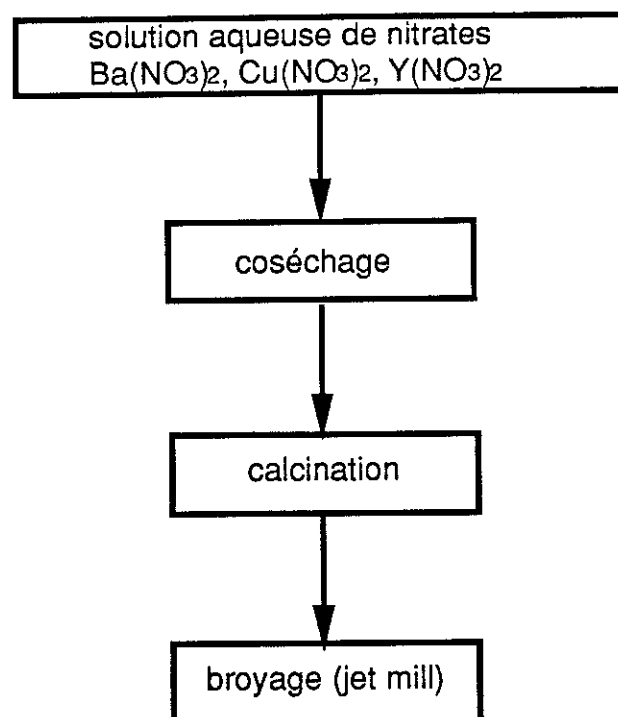


Ces composés, dont la microstructure a fait l'objet de nombreuses études, nous permettront de conclure quant au domaine cohérent de diffraction en granulométrie.

### 1.3. Lots Rhône-Poulenc.

Les études de granulométrie ont principalement été effectuées sur des composés synthétisés à partir de différents lots précurseurs de Rhône-Poulenc.

Le Centre de Recherche d'Aubervilliers (C.R.A.) a développé un procédé de synthèse de précurseurs supraconducteurs, versatile, permettant une extrapolation aisée au niveau industriel [6]. Le principe de ce procédé est le suivant:



Ce procédé de synthèse par chimie humide permet le contrôle des rapports stœchiométriques des différents cations et la répartition granulométrique au cours des différentes étapes du procédé.

Une température de calcination relativement basse ( $850^\circ\text{C}$  sous air) permet d'obtenir une poudre fine, de granulométrie moyenne de 1 à 3  $\mu\text{m}$ , présentant un bon compromis entre réactivité et pureté phasique. Le volume supraconducteur d'un tel précurseur est cependant inférieur à 10%. En modifiant les conditions de calcination, le volume supraconducteur augmente nettement.

Le C.R.A. nous a fourni différents lots; nous en avons étudiés principalement deux: lot Y 200 41/8 et lot Su 69/70.

### 1.3.1. Lot Y 200 41/8:

Le précurseur est mal cristallisé et contient des phases parasites identifiées comme étant  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,  $\text{CuO}$ . Ces phases disparaissent par calcination à une température supérieure à  $850^\circ\text{C}$ . Différents traitements thermiques sont effectués en vue d'homogénéiser et d'oxyder le précurseur. Il est important de trouver un compromis judicieux entre la température maximale et la durée du recuit de façon à ce que la phase  $\text{YBaCuO}$  soit supraconductrice et bien oxygénée et que les jonctions faibles soient minimales pour favoriser une bonne densité de courant critique.

Quelques grammes de poudre, placés dans un creuset en alumine, ont subi les recuits, sous oxygène, suivants:

- recuit 1: montée  $60^\circ\text{C/h}$ , palier à  $930^\circ\text{C}$  pendant 10h, descente  $-60^\circ\text{C/h}$ .
- recuit 2: montée  $60^\circ\text{C/h}$ , palier à  $960^\circ\text{C}$  pendant 2h, descente  $-60^\circ\text{C/h}$ .
- recuit 3: montée  $60^\circ\text{C/h}$ , palier à  $1040^\circ\text{C}$  pendant 2h, descente  $-60^\circ\text{C/h}$ .
- recuit 4: montée  $60^\circ\text{C/h}$ , palier à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h, descente  $-20^\circ\text{C/h}$ .

A première vue, ces recuits ont différents effets:

- recuit1: augmentation du volume supraconducteur.
- recuit2: semble trop court pour l'obtention d'une poudre homogène.
- recuit3: le palier en température est trop haut, une phase liquide est apparue. La fusion n'étant pas congruante, de nouvelles phases se sont formées au détriment de la phase supraconductrice.
- recuit4: semble bénéfique à la réaction des phases parasites et à la diffusion de l'oxygène dans les grains.

Empiriquement, il s'avère qu'une montée de  $60^\circ\text{C/h}$  améliore la réactivité des carbonates n'ayant pas encore réagi et qu'une descente de  $20^\circ\text{C/h}$  jusqu'à l'ambiante, sans palier intermédiaire, permet une bonne oxydation des grains. Ces recuits ont l'avantage de ne nécessiter qu'une manipulation.

### Etude par diffraction neutronique.

Par observation des spectres de diffraction de rayons X et des clichés de microscopie électronique, l'échantillon recuit 1 semble avoir de bonnes propriétés cristallographiques (homogénéité, phase orthorhombique). L'étude par diffraction

neutronique a porté sur cet échantillon, dans le but de déterminer la stœchiométrie en oxygène des échantillons ayant subi ce type de recuit (descente de 20°C/h sous oxygène).

Le diagramme de diffraction neutronique a été enregistré à 298K avec le diffractomètre à haute résolution D2B de l'I.L.L. (longueur d'onde de 1,5945Å). La figure II.3. permet de comparer le diagramme observé et le diagramme calculé à partir d'un affinement de la structure par la méthode de Rietveld [7]. Trois cycles suffirent à la convergence de l'affinement, une phase étrangère unique présente dans la poudre fut identifiée comme étant de l'oxyde de cuivre. Le tableau suivant regroupe les principaux résultats:

| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> | CuO |
|-------------------------------------------------|-----|
|-------------------------------------------------|-----|

nombre d'atomes par maille:

|     |      |      |   |
|-----|------|------|---|
| Ba  | 2    | Cu   | 2 |
| Y   | 1    | O    | 2 |
| Cu1 | 1    |      |   |
| Cu2 | 2    | 3    |   |
| O1  | 2    |      |   |
| O2  | 2    |      |   |
| O3  | 2    | 6.88 |   |
| O4  | 0.88 |      |   |

paramètres de maille

|       |         |       |        |
|-------|---------|-------|--------|
| a (Å) | 3.8246  | a (Å) | 4.6895 |
| b (Å) | 3.8874  | b (Å) | 3.4180 |
| c (Å) | 11.6914 | c (Å) | 5.1353 |
| α (°) | 90.0    | α (°) | 90.0   |
| β (°) | 90.0    | β (°) | 99.587 |
| γ (°) | 90.0    | γ (°) | 90.0   |
|       | 1.13    |       | 0.1095 |

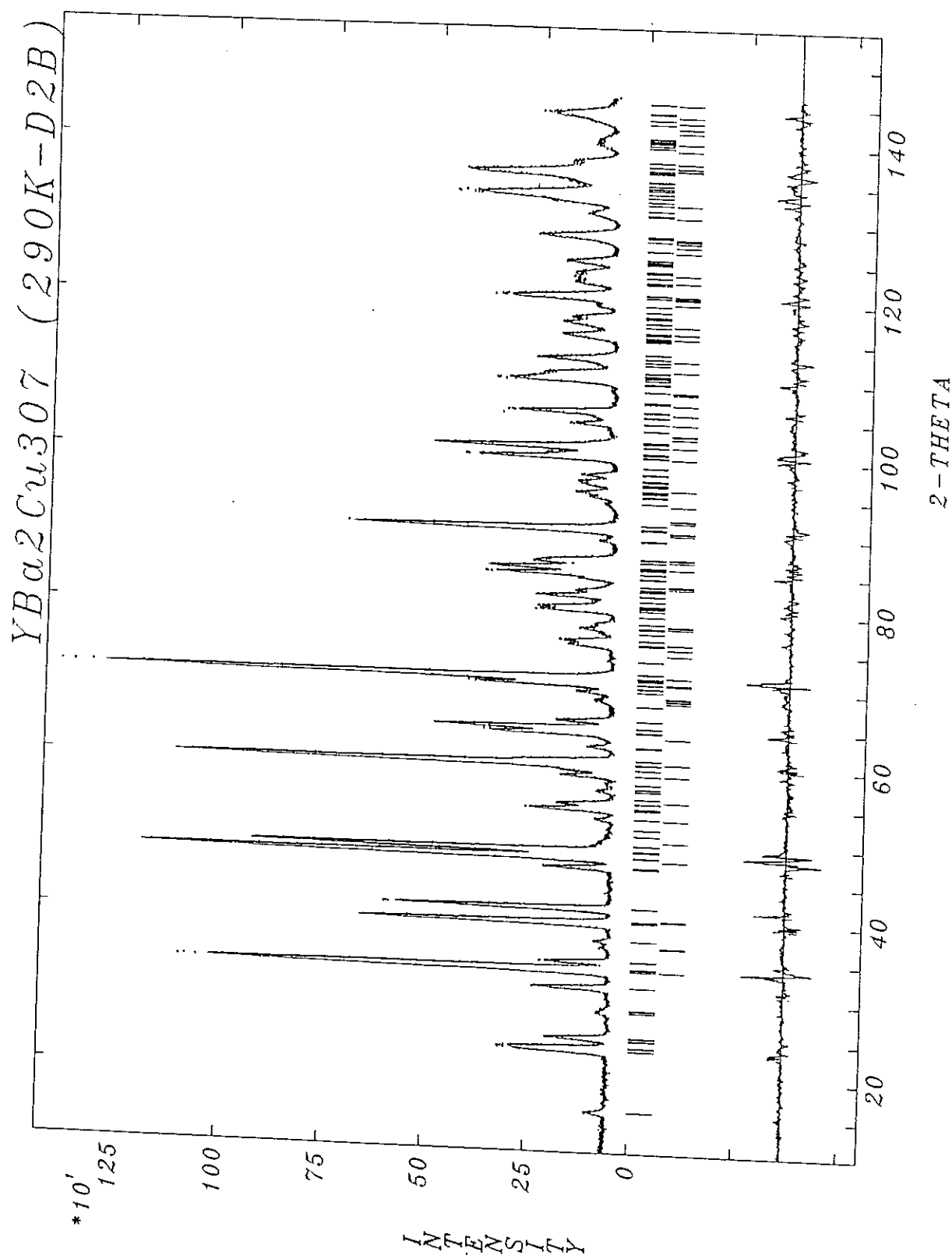
facteur d'échelle S

RP (R-facteur des intensités intégrées) = 5,53

RWP (R-facteur du profil) = 6,99

RexpP (R-facteur issu de la statistique) = 4,15

**Figure II.3:** Résultat de l'affinement du spectre de diffraction neutronique du composé Y 200 41/8, recuit 1. Les croix correspondent aux données brutes de diffraction, le trait continu au profil calculé par la méthode de Rietveld. Les traits, en-dessous du spectre, indiquent les angles de Bragg du composé Y-Ba-Cu-O et de la phase parasite CuO.



Les petites valeurs des R-facteurs précédents et leurs faibles différences relatives, sont typiques d'un affinement très satisfaisant. Les paramètres de maille sont proches de ceux obtenus par diffraction de rayons X avec une chambre à focalisation. Ils diffèrent légèrement de ceux obtenus par diffraction d'un monocristal.

Le taux d'oxygène détecté,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.88}$ , est suffisant pour conférer des propriétés supraconductrices à la poudre [8]. Il est à noter que seul le site O4 est affecté par la disparition d'atomes d'oxygène, alors que les autres sites restent complètement occupés.

Le pourcentage X de phase parasite CuO présente dans la poudre est lié à différentes grandeurs, dont le facteur d'échelle S qui comprend des constantes universelles et des facteurs nécessaires à l'obtention d'intensités dans une échelle absolue. Soient Z le nombre de formule(s) chimique(s) par maille élémentaire,  $V_c$  le volume de cette maille et M la masse moléculaire. On obtient:

$$X = (S.V_c.M.Z)_{\text{CuO}} / ((S.V_c.M.Z)_{\text{CuO}} + (S.V_c.M.Z)_{\text{YBaCuO}})$$

soit:

$X = 2,2 \%$ , pourcentage très faible mais dont les conséquences sur la supraconductivité sont inconnues.

### 1.3.2. Lot Su 69/70.

Ce lot a été synthétisé dans les mêmes conditions que le précédent, avec un souci d'homogénéité et de pureté phasique. Les caractéristiques de cet échantillon fournies par le fabriquant sont:

- surface spécifique:  $2,6 \text{ m}^2/\text{g}$
- granulométrie:  $1,25 \mu\text{m}$
- stœchiométrie:  $\text{YBa}_{2,00}\text{Cu}_{3,01}\text{O}_{7-\delta}$ , la précision analytique étant de  $\pm 0,03$ .

L'objectif des recuits effectués sur ce précurseur est d'essayer de mieux cerner la nature du cristallite.

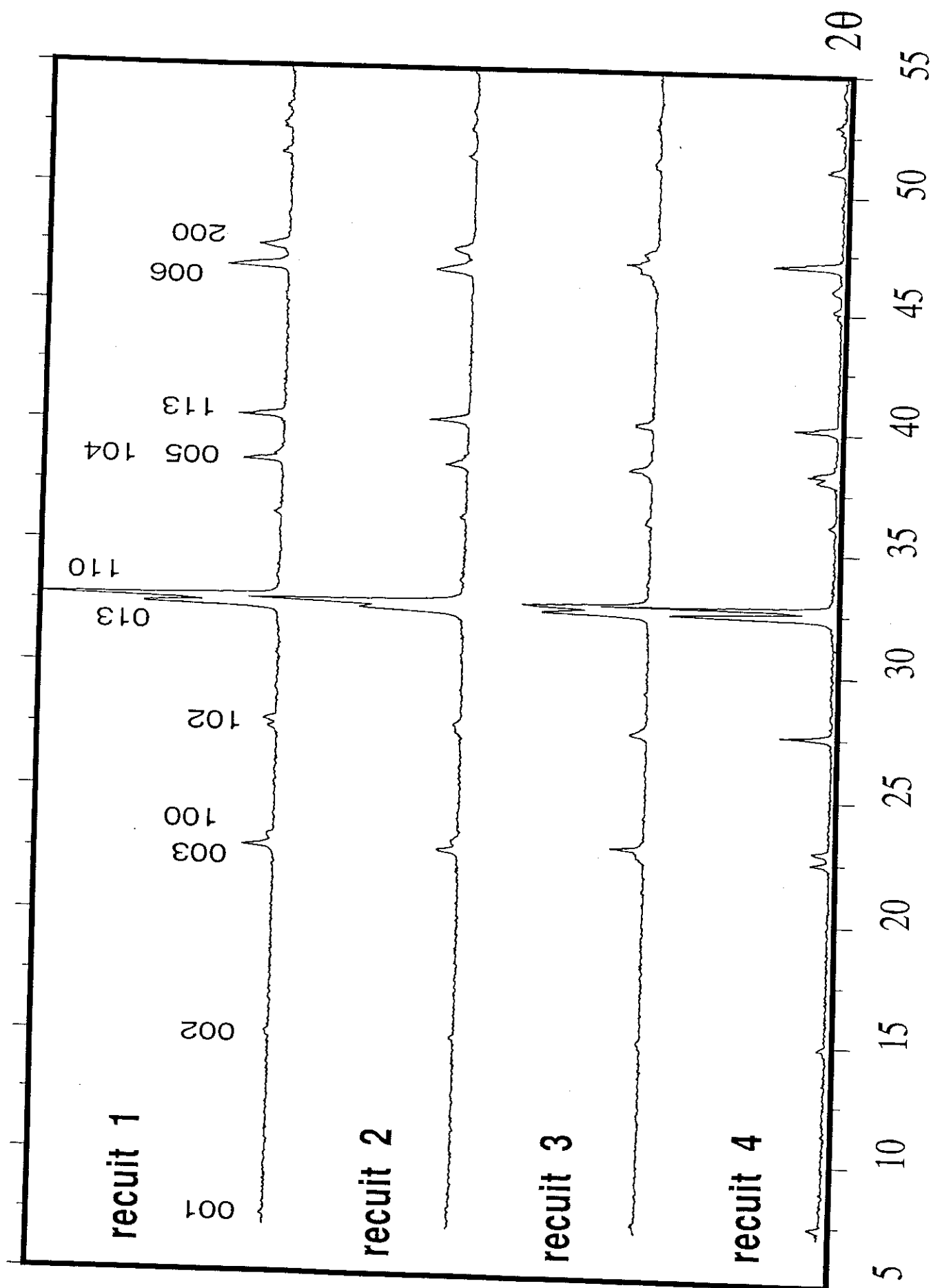
recuit 1:

montée  $60^\circ\text{C}/\text{h}$ , palier à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 2h, descente  $-20^\circ\text{C}/\text{h}$ , sous oxygène.

recuit 2:

montée  $60^\circ\text{C}/\text{h}$ , palier à  $930^\circ\text{C}$  pendant 5h, descente  $-20^\circ\text{C}/\text{h}$ , sous oxygène.

Figure II.4: spectres de diffraction de rayons X ( $\lambda=1.5418\text{\AA}$ ) pour le lot Su 69/70 ayant subi quatre recuits différents.



recuit 3:

recuit 1 puis palier à 750°C pendant 15h, sous argon très pur.

recuit 4:

recuit 1 puis palier à 750°C pendant 15h puis pendant 12h, sous argon très pur.

Les conséquences des recuits sont les suivantes:

recuit 1: poudre bien oxydée avec un volume supraconducteur satisfaisant: les phases parasites représentent moins de 1% du volume total d'après l'étude d'un cliché de chambre à focalisation.

recuit 2: poudre moins bien oxydée que la précédente avec un volume supraconducteur moins important.

recuit 3: réduction partielle sous argon très pur; l'influence sur l'ordre des atomes d'oxygène est mal connue.

recuit 4: réduction très marquée de l'échantillon recuit 1, il en résulte une symétrie majoritairement quadratique.

Les spectres de diffraction ci-contre (figure II.4.) permettent de comprendre l'influence des recuits et les caractères spécifiques de chacun des produits.

#### 1.4 Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-δ</sub> (247) et Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (248).

La synthèse du composé 248 a d'abord été réalisée par Kaldis et al [9], sous des pressions d'oxygène de l'ordre de 20 MPa. Le composé a ensuite pu être obtenu à pression d'oxygène normale [10], [11], à partir de nitrates, avec un ajout important de carbonates alcalins supposés catalyser la synthèse. D'autres voies de synthèse ont été proposées [12] sans l'utilisation de catalyseur et par voie solide. Le diagramme de phase (P(O<sub>2</sub>), T) (figure II.5) [13] souligne les domaines d'existence des phases 123, 248 et 247; en réalité, cette dernière phase existe même à pression normale d'oxygène.

A partir des précurseurs de Rhône-Poulenc, il est possible d'obtenir une phase 123 très pure et bien oxygénée (Su 69/70: recuit 1 par exemple). La phase 248 a été synthétisée à partir d'une phase 123 comme suit:

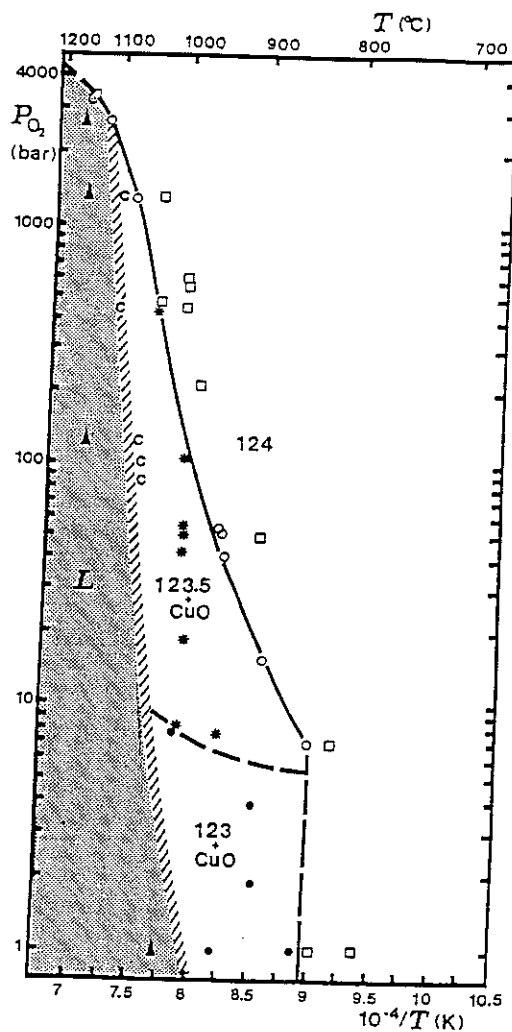


Cette réaction n'a lieu que pour des températures comprises entre 790°C et 830°C, sous un flux d'oxygène; un ajout de 0.1 mole de NaNO<sub>3</sub> accélère la réaction de façon très significative. Après 24h à 815°C, le composé s'est formé, mais un broyage et un nouveau recuit améliore la cristallisation et la pureté phasique, une

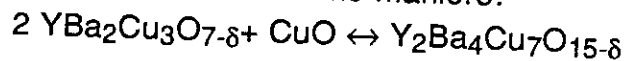
seule raie parasite demeure:  $d = 1.58 \text{ \AA}$ , (figure II.6). Les paramètres de maille, déterminés par un cliché de chambre à focalisation, sont  $a=3.842\text{\AA}$ ,  $b=3.872\text{\AA}$  et  $c=27.23\text{\AA}$ .

Figure II.5:

Diagramme de phase  $[P(\text{O}_2), T]$   
pour le système Y-Ba-Cu-O [13].



La phase 247 est obtenue de la même manière:



La température de réaction, entre  $845^\circ\text{C}$  et  $870^\circ\text{C}$ , est intermédiaire entre les températures de réaction de 123 et 248. L'ajout d'une faible quantité de  $\text{NaNO}_3$  accélère la réaction. Les paramètres de maille sont:  $a=3.841\text{\AA}$ ,  $b=3.879\text{\AA}$ ,  $c=50.63\text{\AA}$ .

Outre l'extrême importance des températures de réaction, l'influence du catalyseur et la réactivité de la phase 123 sont primordiales.



## 2. Microscopie électronique.

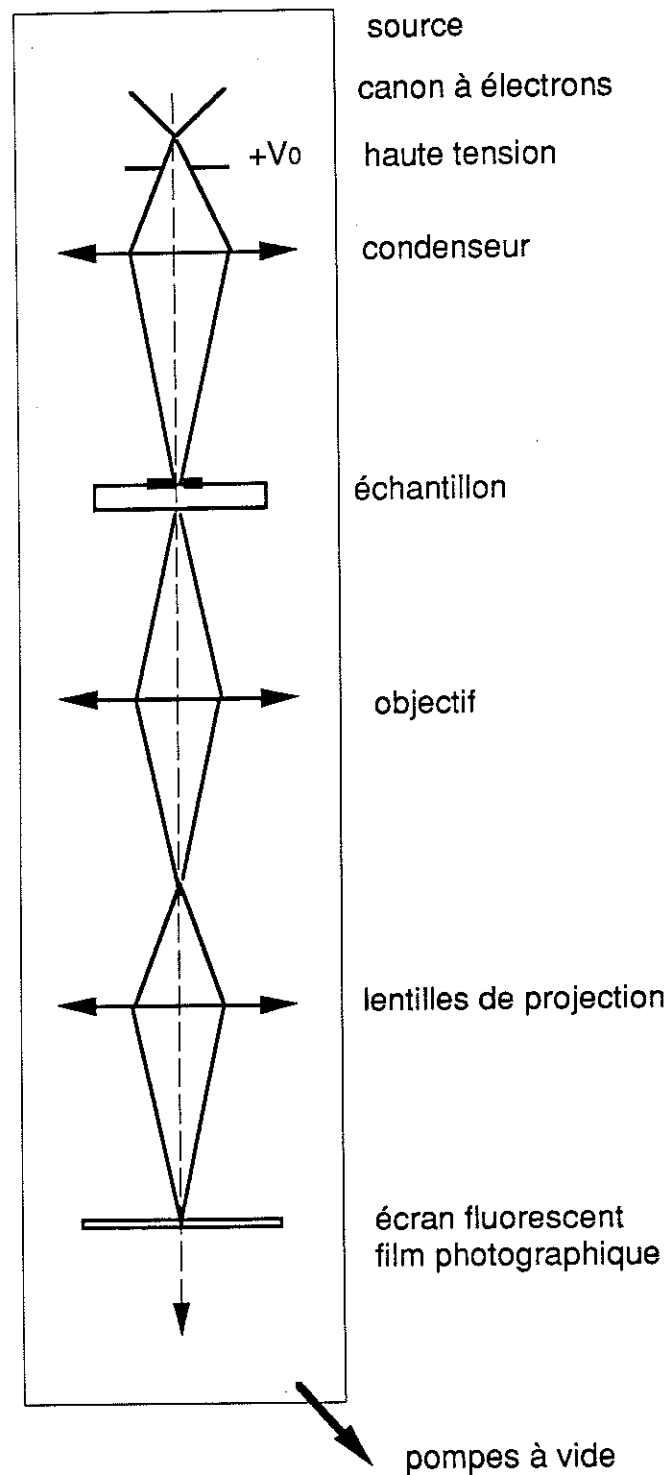
### 2.1 Principe [14].

La microscopie électronique est devenu un outil de base permettant la caractérisation des échantillons. Détaillons le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission (MET).

Les électrons sont produits par un canon à électrons et accélérés par une tension stabilisée de 120kV. On obtient ainsi un faisceau monocinétique dont la propagation nécessite un vide de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr. Le canon produit une première focalisation des électrons en un cross-over de l'ordre de  $100\mu\text{m}$  de diamètre. La première lentille d'un condenseur double magnétique forme une image très réduite du cross-over ( $1\mu\text{m}$ ), cette image étant transférée sur l'objet par la seconde lentille. Le spot final est d'autant plus fin que l'excitation de la première lentille est plus forte. Le double condenseur permet d'obtenir un faisceau très fin sur l'objet, ce qui a l'avantage de limiter la partie soumise au bombardement électronique. Les lentilles magnétiques sont alimentées par un courant stabilisé; leur distance focale dépend notamment de l'excitation: une variation de l'excitation du condenseur modifie l'éclairement de l'objet, une variation de l'excitation de l'objectif permet la mise au point sur l'objet, une variation de l'excitation des lentilles de projection modifie le grandissement du microscope. Certaines aberrations limitent la résolution à quelques Angströms: aberrations sphériques, astigmatisme et aberrations chromatiques. Une image, résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et un réseau ordonné, est observable lorsqu'elle présente un contraste. On peut obtenir sur un film photographique ou sur l'écran du MET, soit une image, soit un diagramme de diffraction, en modifiant la focalisation du système de projection. L'image est obtenue lorsque cette focalisation se fait sur le plan image de l'objectif (plan conjugué du plan objet par rapport à l'objectif); l'aberration de sphéricité peut être réduite par un diaphragme placé dans le plan focal objet de l'objectif. La mise au point du système de projection sur le plan focal de l'objectif conduit à la visualisation du diagramme de diffraction (figure II.5).

Lorsque le diaphragme de contraste est centré sur le faisceau direct, seuls les rayons transmis sans diffraction contribuent à la formation de l'image: le cristal apparaît en sombre sur fond clair, l'image est dite en champ clair. Lorsqu'il est centré sur le faisceau diffracté  $[hkl]$ , seul les rayons correspondant à la réflexion sélective  $[hkl]$  contribuent à la formation de l'image: le cristal apparaît en clair sur fond sombre, l'image est dite en champ sombre.

Figure II.5: les éléments d'un microscope électronique en transmission.



Le diagramme de diffraction d'un cristal mince est localisé dans le plan focal image de l'objectif et matérialise une section plane de l'espace réciproque. L'amplitude en un point  $x'y'$  du plan image est, au grandissement de l'objectif près,

la transformée de Fourier de l'amplitude diffusée en tout point du plan focal limité par le diaphragme de contraste:

$$f(x'y') = \sum_{hkl} F(hkl) \cdot \cos[2\pi(hx + ky + lz)]$$

Pour mettre en évidence la périodicité d'une famille de plans (hkl), la série de Fourier doit comporter au moins les deux premiers termes pour qu'il y ait interférence entre les rayons transmis et une famille de rayons diffractés, (001) par exemple. Dans ce cas, la série de Fourier se limite à:

$$f(x'y') = F(000) + F(001) \cdot \cos(2\pi z)$$

Le premier terme étant constant et le second sinusoïdal, des franges sinusoïdales rectilignes d'intensité proportionnelle à  $|f(x'y')|^2$ , parallèles au plan (001) et de période  $g \cdot d(001)$ ,  $g$  étant le grossissement et  $d(001)$  la distance interréticulaire des plans (001), se forment dans le plan image de l'objectif.

Le microscope électronique à transmission (MEB) permet de visualiser des objets invisibles à l'œil nu: le grossissement peut atteindre 100000, mais au-delà de 20000, la qualité de l'image laisse à désirer.

Le principe de focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon est similaire à celui du MET. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons accélérés, concentré par un condenseur formé de deux lentilles et projeté sur l'échantillon. L'observation des électrons secondaires, rétrodiffusés ou du rayonnement X, résultant de l'interaction du faisceau incident avec la matière, donne diverses informations: morphologie, topologie, microanalyse...

## 2.2. La préparation des échantillons.

Pour l'observation au MET (Philips 400T, opérant à 120kV), le support de la préparation doit satisfaire à trois conditions: être transparent aux électrons, supporter le bombardement du faisceau, ne pas introduire de perturbation dans l'image ou le diagramme de diffraction. Une membrane de carbone trouée consolidée par une grille en cuivre convient à cet effet. Avant de déposer quelques cristallites sur une telle membrane, l'échantillon est dilué dans une solution d'acétone, broyé finement, parfois dispersé à l'aide d'ultra-sons. Le porte-échantillon a deux degrés de liberté et permet donc de choisir le plan de l'espace réciproque étudié.

Pour l'observation au MEB (Jeol JSM-840A), il suffit de déposer l'échantillon à visualiser sur un porte-échantillon en laiton, en prenant les précautions nécessaires à l'évacuation des charges électriques.

### 2.3. Résultats.

#### 2.3.1. $\text{YBa}_2(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  subit une transition de phase tétragonale-orthorhombique lorsqu'il prend de l'oxygène à des températures inférieures à  $700^\circ\text{C}$ . Cette transformation structurale est à l'origine de contraintes conduisant à la formation de macles dont les plans sont parallèles aux directions  $[110]$  ou  $[1\bar{1}0]$ . Les conséquences de la substitution du fer dans les composés  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$  concernent, d'une part la chute de la température critique lorsque  $x$  augmente, d'autre part la modification de certains paramètres structuraux: le facteur d'orthorhombicité  $2(b-a)/(a+b)$  diminue brusquement pour  $x \approx 0.025$  et une phase tétragonale apparaît pour  $x \geq 0.03$ . En réalité, cette transition orthorhombique-tétragonale n'apparaît clairement que pour  $x \geq 0.33$ ; il coexiste ainsi des domaines orthorhombiques et quadratiques pour un certain domaine de substitution du cuivre. L'espacement des plans de macles est très sensible à cet arrangement structural et sera donc fortement corrélé au pourcentage de fer présent dans l'échantillon [15], [16], [17].

Lorsque  $x > 0.02$ , les plans de macles des deux directions orthogonales commencent à s'entrecroiser ce qui correspond à la modulation du vecteur d'onde dans les deux directions équivalentes  $\{110\}$  pour une symétrie quadratique. Lorsque  $x < 0.02$ , les clichés montrent des macles lamellaires caractéristiques de la phase orthorhombique sans interpénétration des plans de macles  $(110)$  et  $(1\bar{1}0)$ . L'espacement moyen  $D$  entre deux plans de macles, observé sur les clichés de la figure II.6, est fonction du taux de substitution du fer comme suit:

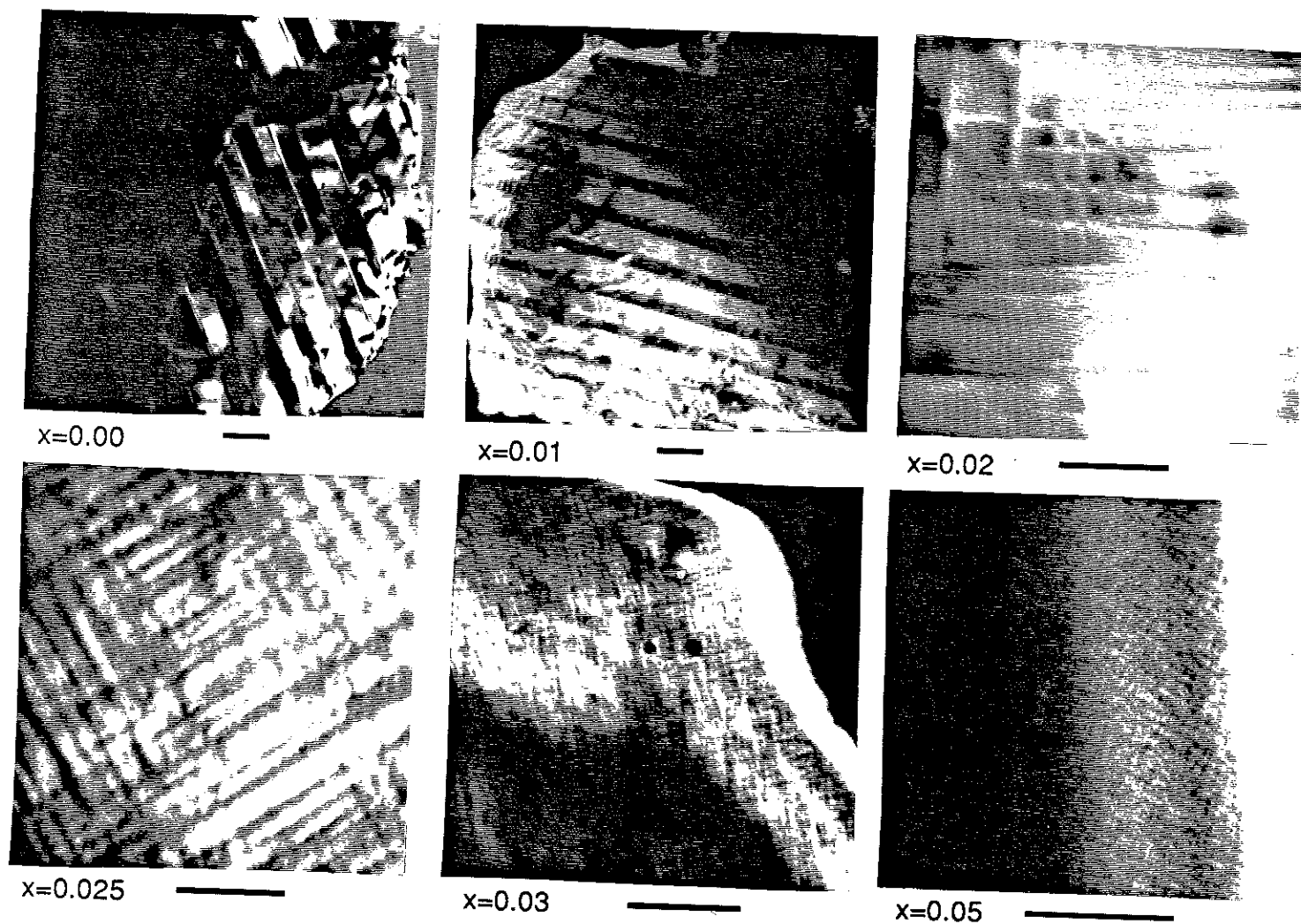
| % Fe | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3  | 5  |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| D(Å) | 420 | 350 | 307 | 200 | 100 | 40  | 30 | 30 |

#### 2.3.2. Lot 200 41/8.

Les clichés de microscopie à balayage (analogues à ceux du lot Su 69/70) sont révélateurs: la poudre brute est constituée de grains arrondis, poreux avec des cavités résultant du mode de synthèse de cette poudre (voie liquide).

Le recuit 1 a abouti à des grains de tailles variables compris entre le dixième et la dizaine de microns. Cette inhomogénéité est cependant nettement accrue par le recuit 2: de petits grains se sont collés sur de très gros grains pouvant atteindre

**Figure II.6:** Clichés de MET montrant l'arrangement des macles {110} dans les composés  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_x\text{Fe}_{1-x})_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $0 \leq x \leq 0.05$ , le faisceau incident étant parallèle à la direction [001]. Longueur de l'échelle:  $0.1 \mu\text{m}$ .



Diagrammes de diffraction du plan (a, b) pour  $x=0.00$  et  $x=0.05$

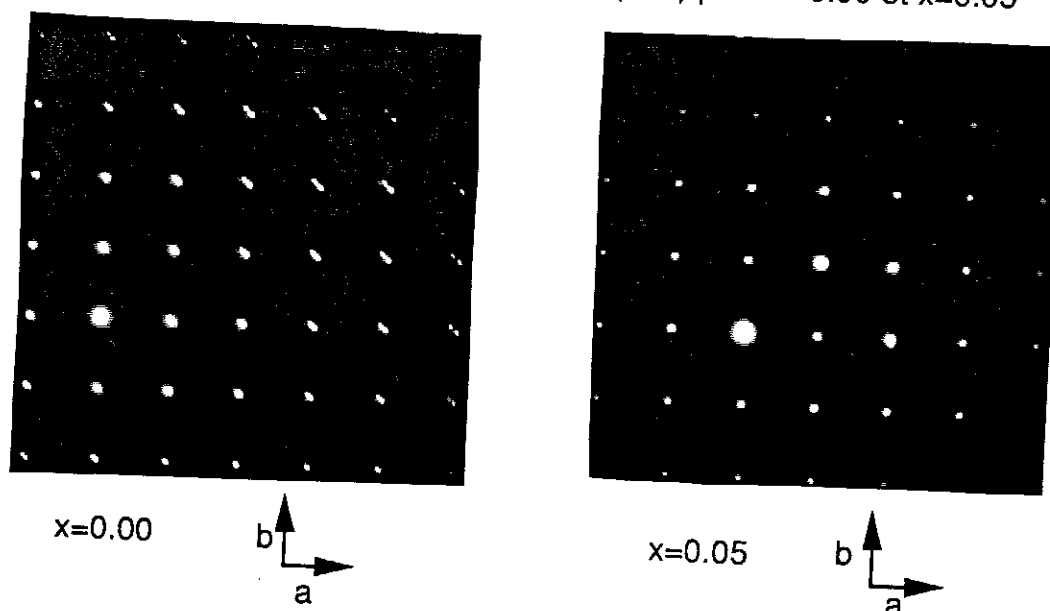
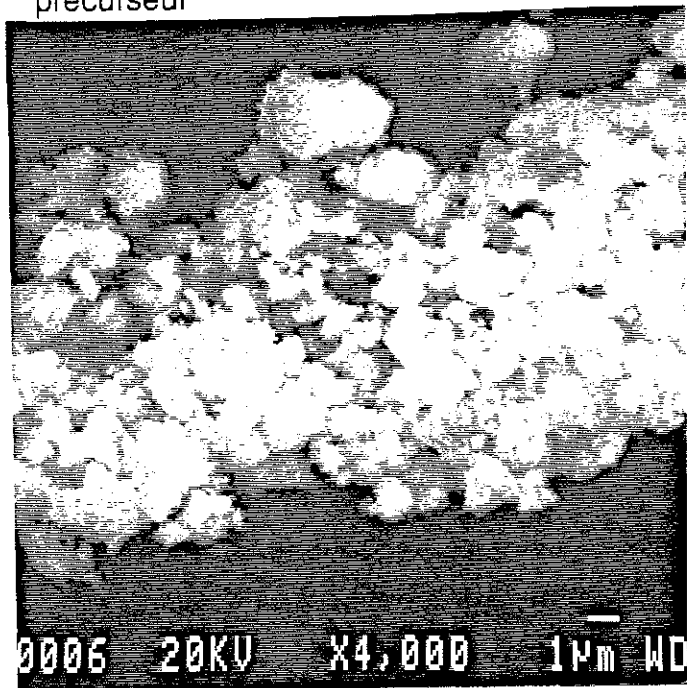
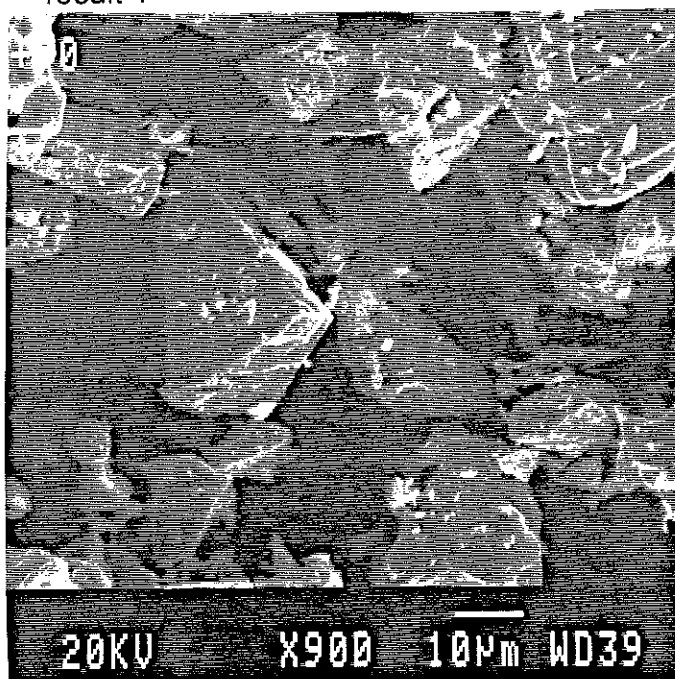


Figure II.7: Clichés de MEB soulignant la nature du précurseur Su 69/70 et l'influence des recuits 1, 2, et 4.

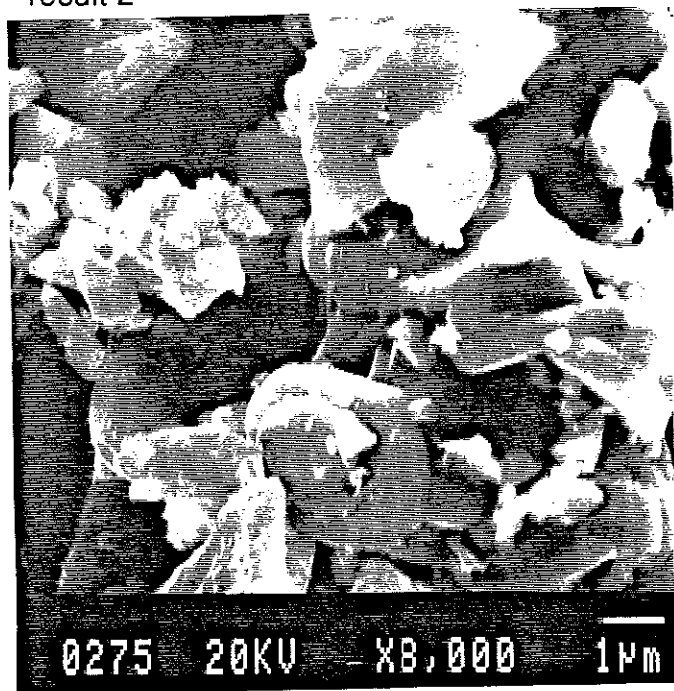
précurseur



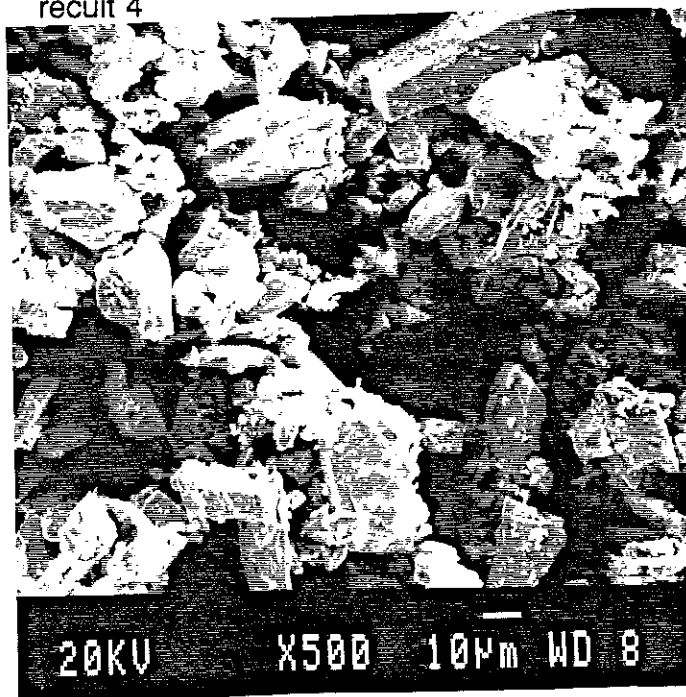
recuit 1



recuit 2



recuit 4



une trentaine de microns. La température de ce recuit étant supérieure à celle du recuit 1, certains grains ont grossi davantage; cependant, la durée du recuit étant faible, le gradient de température peut avoir varié en fonction de la position de la poudre dans le creuset permettant un grossissement préférentiel de certains grains. L'influence de la température de frittage sur la microstructure de la céramique apparaît clairement. Le recuit 4 aboutit également à un grossissement préférentiel de certains grains entraînant une importante inhomogénéité des tailles de grains même après un long broyage (10 à 50  $\mu\text{m}$ ).

L'observation au microscope en transmission permet des considérations de granulométrie et de cristallinité. La taille des grains (séparés par un bain ultrasonique) est typiquement de l'ordre du micron. Les poudres brute ou recuites sont visiblement maclées: ceci a été mis en évidence en champ sombre par sélection du plan (001) ou en mode diffraction avec un dédoublement de certaines taches du plan (001)\*. La distance entre plans de macles parallèles à [110] est comprise entre 300 et 1500 Å, valeurs évaluées à partir de différents cristallites. La disparition des plans de macles a été observée in situ lors d'une augmentation de la densité du faisceau d'électrons (YBaCuO se réduit irréversiblement, la forme tétragonale apparaît et la symétrie pseudo tétragonale du réseau orthorhombique, à l'origine des macles, disparaît).

### 2.3.3. Lot Su 69/70.

Comme prévu, le recuit 1 a abouti à la formation d'une poudre supraconductrice morphologiquement très inhomogène: taille des grains de 1 à 50  $\mu\text{m}$  avec la présence de très petites particules résultant certainement du broyage. La poudre issue du recuit 2 est beaucoup plus homogène. Les recuits 3 et 4 n'ont apparemment pas modifié la distribution des tailles de grains comparées aux tailles issues du recuit 1, la température de recuit de 750°C étant suffisamment basse (figure II.7).

Les tailles moyennes observées par microscopie électronique en transmission ne sont pas représentatives car les échantillons sont dilués dans de l'acétone puis plongés dans un bain ultrasonique de façon à créer une suspension et à ne garder que les grains les plus légers. Ainsi les tailles des grains varient de 0,7 à 4  $\mu\text{m}$ . Les distances entre plans de macles varient beaucoup même au sein d'un même cristallite, aucune correspondance univoque n'a pu être établie entre les recuits et les distances entre plans de macles observées par MET si ce n'est

que l'échantillon recuit 4 n'a plus de macles visibles et que les grains de l'échantillon recuit 3 sont fortement perturbés en surface.

#### 2.3.4. Observation de franges.

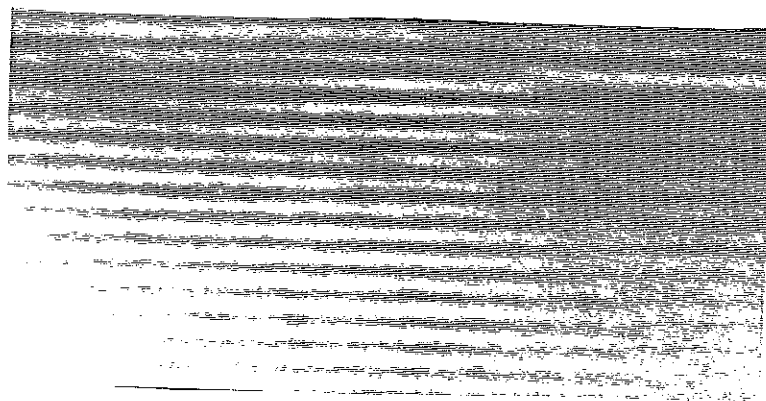
L'étude de l'interférence du faisceau transmis et diffracté par la famille de plans (00l) permet de connaître la périodicité cristalline selon l'axe c, c'est à dire l'agencement des blocs compris entre deux atomes d'yttrium. Cette étude a porté sur les phases 123, 247, 248 (figure II.8).

Pour la phase 123, l'espacement régulier entre deux atomes d'yttrium vaut 11.5Å et correspond bien au paramètre de maille c. Certains défauts (dislocations) peuvent apparaître et expliquer la longueur de cohérence selon c, obtenue par étude des profils de diffraction de rayons X.

Pour la phase 247, les franges sont alternativement espacées de 11.5Å et 13.5Å, la somme valant 25Å correspond au demi paramètre c. Notons que 11.5Å correspond à la distance entre deux atomes d'yttrium de la structure 123 et 13.5Å à celle de deux atomes d'yttrium de la structure 248. Ces périodicités ne sont que peu perturbées par une présence de blocs 123 ou 248 supplémentaires.

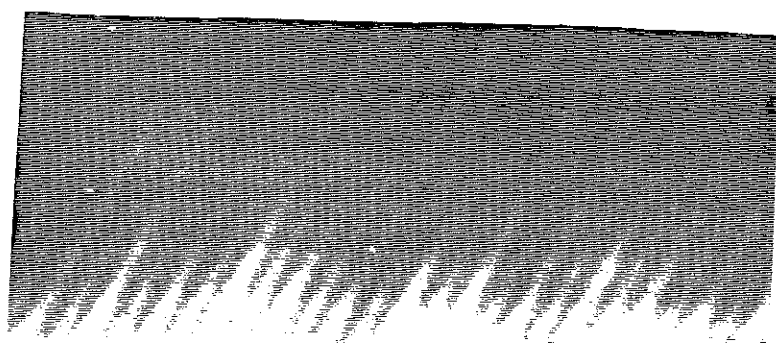
Il en est de même pour la phase 248. Le cliché, que nous avons choisi de montrer, n'est pas représentatif de l'ensemble des observations. Des défauts d'empilement apparaissent clairement: l'espacement moyen entre deux franges est de 25Å; il existe cependant des zones où plusieurs franges distantes de 11.5Å se succèdent, puis des zones où cette distance vaut 13.5Å. Ainsi, ces phases peuvent ne pas être parfaitement stœchiométrique, quelques îlots de structure voisine venant s'imbriquer dans la matrice de la phase majoritaire.

**Figure II.8:** clichés de MET avec sélection du faisceau transmis et diffracté par les plans (00l), permettant l'observation des franges.



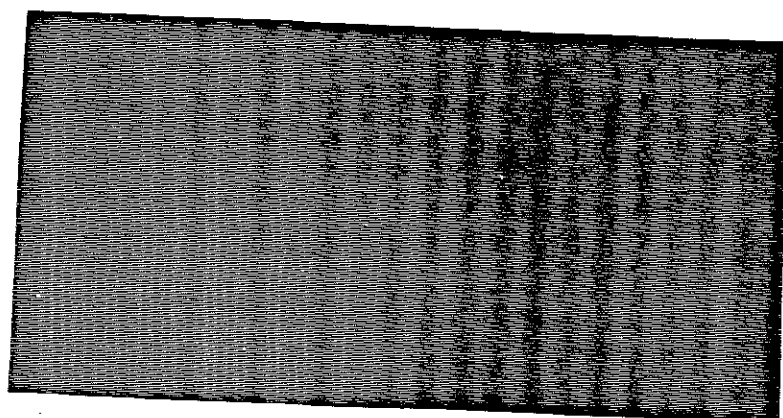
composé 123:  
séquence régulière de plans  
selon c, espacés de 11.5Å;  
présence d'une dislocation.

10 mm  $\longleftrightarrow$  39 Å



composé 247:  
séquence régulière de plans  
espacés de 11.5Å et 13.5Å,  
correspondant à l'alternance  
des espacements entre  
atomes d'yttrium.

10 mm  $\longleftrightarrow$  39 Å



composé 248:  
l'espacement moyen entre  
franges est de 25Å.  
Il apparaît de plus des zones  
où cet espacement est de  
11.5Å et 13.5Å.

10 mm  $\longleftrightarrow$  30 Å

### 3. Mesures d'aimantation.

#### 3.1. Propriétés magnétiques macroscopiques.

Le comportement magnétique des nouveaux supraconducteurs est fortement corrélé à leur microstructure et au caractère céramique de ces matériaux. Les propriétés supraconductrices peuvent être abordées de deux façons:

- Description des grains avec leurs paramètres relevant intrinsèques, modélisation des tailles macroscopiques et des paramètres décrivant le comportement intergranulaire (types de jonction, courant et champs critiques...).

- Description de chaque grain par ses paramètres intrinsèques propres au modèle de Ginzburg-Landau et suggérés par J.R. Clem [18]: longueur de pénétration, longueur de cohérence, champ critique thermodynamique, courant critique.

Dans les deux cas, il s'agit d'une description d'un supraconducteur de type II, fortement anisotrope.

Les mesures d'aimantation  $M$  induite par un champ magnétique externe, sont l'une des caractéristiques de base, donnant des indications sur le comportement macroscopique, sans nécessiter de contacts électriques délicats.

##### 3.1.1. Effet d'écran et effet Meissner.

Rappelons certaines propriétés de base des supraconducteurs parfaits, de type II. Un supraconducteur refroidi à basse température (4K), en l'absence de champ magnétique (Zero Field Cooled), est vierge de toute aimantation. En présence d'un champ magnétique extérieur, le supraconducteur va générer à sa surface un courant dont l'effet sera de s'opposer à la pénétration des lignes de flux: il s'agit de l'effet d'écran. L'augmentation progressive de la température va diminuer ses capacités d'écrantage jusqu'à la pénétration totale du champ à la température critique. Notons qu'un échantillon supraconducteur en surface écrantera le champ de la même manière que s'il l'était en volume.

Par contre, un supraconducteur soumis à un champ magnétique à une température supérieure à sa température critique, ne s'oppose pas à la pénétration des lignes de flux. Lorsqu'il est refroidi de cette température critique à 4K (Field Cooled), il expulse progressivement le champ magnétique: il s'agit de l'effet Meissner.

Pour un supraconducteur parfait, les courbes d'écrantage et d'effet Meissner se superposent. Dans les nouveaux supraconducteurs, il existe des centres

d'ancrage, non supraconducteurs, qui piègent le flux magnétique lors de la descente en température. Ainsi, l'expulsion du flux ne peut être totale.

Le volume supraconducteur déduit de la courbe d'effet Meissner peut être sous-estimé et celui déduit de la courbe d'écrantage surestimé. Soient  $M$  l'aimantation,  $H_a$  le champ appliqué,  $H_i$  le champ interne,  $\chi_a$  la susceptibilité apparente,  $\chi_r$  la susceptibilité réelle et  $n$  le coefficient de champ démagnétisant. On obtient en unité CGS:

$$M = \chi_a H_a \quad \text{et} \quad M = \chi_r H_i$$

Par ailleurs, le champ interne est égal au champ appliqué diminué du champ démagnétisant:

$$H_i = H_a - 4\pi n M$$

On en déduit que:  $1/\chi_r = 1/\chi_a - 4\pi n$ .

De plus, pour un supraconducteur parfait, la susceptibilité réelle vaut  $-1/4\pi$ , donc:

$$1/\chi_a = -4\pi (1 - n).$$

La susceptibilité apparente dépend du coefficient de champ démagnétisant  $n$ ; ce coefficient est difficile à évaluer, car il dépend de la géométrie de l'échantillon. Pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe d'un cylindre infini, ce coefficient s'annule dans la direction de l'axe. Nous supposons, que  $n$  est nettement inférieur à 1 dans la direction du champ. L'assertion selon laquelle il serait plus correct de considérer le coefficient de champ démagnétisant relatif à chaque grain de poudre ne semble pas valable: en effet, pour une taille de grains donnée,  $n$  varie lorsque la hauteur de poudre dans un cylindre varie.

La susceptibilité apparente d'un supraconducteur parfait vaut donc:

$$\chi_a = -1/4\pi = -7,9 \cdot 10^{-2} \text{ uem / cm}^3.$$

Le volume supraconducteur d'une poudre est donné très approximativement par le rapport de la susceptibilité de l'échantillon par celle d'un supraconducteur parfait.

### 3.1.2. Hystérésis et densité de courant critique.

Un supraconducteur, diamagnétique, réagit aux variations de champ magnétique appliqué à température constante. L'aimantation initiale est la réponse

magnétique d'un supraconducteur vierge, à un champ croissant. La courbe d'aimantation initiale a typiquement une pente qui vaut -1 pour des champs inférieurs à  $H_{c1}$ . Dans l'état mixte  $H_{c1} \leq H \leq H_{c2}$ , le champ pénètre dans l'échantillon sous forme de tubes fins contenant chacun un quantum de flux ou fluxon, de diamètres inférieurs à la longueur de pénétration. Ces fluxons forment des réseaux plans triangulaires de telle sorte que chaque fluxon est entouré de six voisins équidistants. Les défauts, centres d'ancrage, fixent les réseaux de fluxons et favorisent la circulation sans perte électrique. En effet, en leur absence, la force de Lorentz déplace le réseau de vortex et induit une résistance électrique. Donc, pour un pinning fort, les lignes de flux restent stationnaires, pour un pinning faible, ces lignes de flux bougent et entraînent une dissipation. Lorsque le champ magnétique augmente, la densité de vortex augmente également et l'aimantation tend vers une valeur d'équilibre thermodynamique. Pour  $H_{c2}$ , le cœur du matériau passe à l'état normal. Une diminution puis une inversion du champ permettent à l'aimantation de décrire un cycle d'hystérésis. Quand l'ancrage du flux est suffisamment intense, le matériau ne peut plus expulser tout le flux et une baisse du champ magnétique crée des courants supraconducteurs qui auraient tendance à maintenir la valeur antérieure de  $H$ . Pour cela, l'aimantation change de signe et devient parallèle au champ. L'amplitude du cycle d'hystérésis,  $\Delta M$ , révèle l'irréversibilité et l'importance du flux piégé.

### 3.1.3. Modèle phénoménologique de l'état critique.

Les initiateurs de ce modèle, C.P. Bean [19] et H. London, ont expliqué et justifié le processus d'aimantation des supraconducteurs de type II et déterminé la densité de courant critique inductive  $J_c$ . Bean a développé son modèle pour des géométries d'échantillons particulières et des matériaux isotropes. Il aboutit à une équation différentielle à une variable  $x$ :  $dH/dx = J_c$ ,  $H$  étant le champ local en un point intérieur de l'échantillon à la distance  $x$  de la surface,  $J_c$  la densité de courant critique en ce point. Pour une lame d'épaisseur  $D$ , soumise à un champ  $H$ , le modèle de Bean implique un profil de pénétration linéaire dans le matériau. Le courant critique est relié à l'aimantation  $M$  et à  $D$  par la relation:

$$J_c = -40 M / D$$

$$J_c \text{ (A/cm}^2\text{)} = 20 \Delta M \text{ (uem/cm}^3\text{)} / D \text{ (cm)}$$

$\Delta M$  étant l'amplitude du cycle d'hystérésis.

L'extension de ce modèle à des supraconducteurs granulaires nécessite la description des grains et du milieu inter-granulaire.

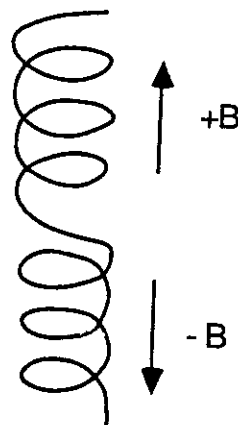
### 3.2. Magnétomètre.

Un magnétomètre, mis au point par A. Sulpice du CRTBT [20], permet de mesurer l'aimantation dans une très large gamme de température (1K à 300K), avec une bonne sensibilité, par une méthode d'extraction.

Les principaux avantages du cryostat résident dans le refroidissement ou le réchauffage rapide de l'échantillon, la régulation en température précise, la mise en place de l'échantillon facile et rapide, les pertes propres au cryostat faibles.

L'échantillon placé à l'intérieur du cryostat par un système de fils, est soumis à un champ magnétique établi par l'intermédiaire de bobines supraconductrices que l'on installe dans l'hélium liquide à l'intérieur du cryostat. La seule énergie nécessaire pour alimenter un tel montage est celle stockée dans la bobine. La stabilité du champ magnétique est liée à celle du courant dans la bobine. Pour diminuer les parasites, les bobines supraconductrices sont refermées sur elles-mêmes après établissement du courant désiré; on débranche alors l'alimentation, le courant, théoriquement constant, continue à circuler dans la bobine.

Les mesures de température sont réalisées par des résistances ( $10^{-4}$  à  $10^6 \Omega$ ). Un régulateur P.I.D. permet de réguler la température de l'échantillon par l'intermédiaire des résistances de chauffage du calorimètre en contact avec un double tube de cuivre. L'aimantation  $M$  est mesurée directement par une méthode d'extraction de l'échantillon entre deux enroulements montés en série-opposition, formant une bobine:



Lorsqu'un courant  $I$  circule dans cette bobine, l'induction vaut  $+B$  au centre du premier enroulement et  $-B$  dans l'autre. L'échantillon passant de l'un à l'autre "voit" une variation  $B - (-B) = 2B$ . Pour obtenir l'aimantation, il suffit de mesurer la variation de flux induite:  $\Delta\phi = 2BM/I$ , en mesurant la tension qui apparaît aux bornes de la bobine au cours de la variation de flux et en l'intégrant pendant le temps d'extraction.

### 3.3. Résultats.

#### 3.3.1. Lot 200 41/8.

Les mesures d'aimantation ont été réalisées sur des échantillons issus du lot Y200 41/8 ayant subi des recuits de température maximale de 930°C (figures II.10.a et b) et 1000°C (figures II.10.c et d). Cette étude s'est limitée à des poudres car la multiplication de paramètres intervenant dans le frittage de barettes (densité, diffusion d'oxygène,...) compliquent l'interprétation des courbes.

Les volumes supraconducteurs apparents des échantillons 930°C et 1000°C sont respectivement de 60% et 65% aux erreurs concernant l'estimation de la densité près (figures II.10.b et II.10.d).

Les courbes  $M(T)$  pour un champ de 10 Oe ont une transition bien marquée vers 93K. L'échantillon 930°C montre une irréversibilité (60%) plus nette entre la courbe d'écrantage et l'effet Meissner comparée à celle de l'échantillon 1000°C (35%); la faible hystérésis de ce dernier semble liée à une diminution des zones d'ancrage du flux due à une homogénéisation structurale lors du recuit à température élevée.

La linéarité des courbes  $M(H)$  pour  $T=4K$  implique que la supraconductivité concerne bien les grains considérés individuellement (pas de cassure à la linéarité) contrairement aux céramiques qui peuvent présenter deux comportements: l'un correspondant à la céramique considérée comme une entité, l'autre correspondant à la céramique considérée comme une assemblée de grains.

Par ailleurs, en tenant compte des effets de champ local et du facteur démagnétisant, le moment magnétique  $M$  d'un grain supraconducteur sphérique de rayon  $a$ , de longueur de pénétration  $\lambda$ , vaut [21]:

$$M \text{ (Oe.cm}^3\text{)} = - H_{\text{ext}} \frac{a^3}{2} \left( 1 - \frac{3\lambda}{a} \coth\left(\frac{a}{\lambda}\right) + \frac{3\lambda^2}{a^2} \right)$$

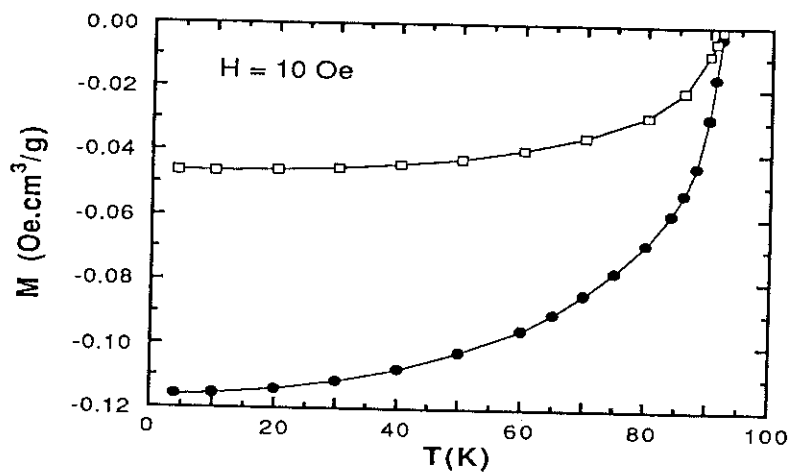
$H_{\text{ext}}$  étant le champ extérieur.

Si l'on exprime l'aimantation à température nulle par  $M_0 = - H_{\text{ext}} a^3/2$ , l'effet de taille est visible:  $a$  (recuit 4) >  $a$  (recuit 1).

De plus, en supposant la validité d'une description B.C.S. pour les nouveaux supraconducteurs, la longueur de pénétration suit une loi du type [22]:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{(T_c^4 / (T_c^4 - T^4))} \quad \text{loin de la température critique}$$

Cependant, des mesures magnétiques dans l'état mixte, au voisinage de la température critique, lorsque l'aimantation est essentiellement réversible, montrent que YBaCuO ne se comporte plus comme un supraconducteur de type II pour des



Figures II.10:

figure II.10.a:  
 $M(T)$  du lot Y 200 41/8  
 recuit 1

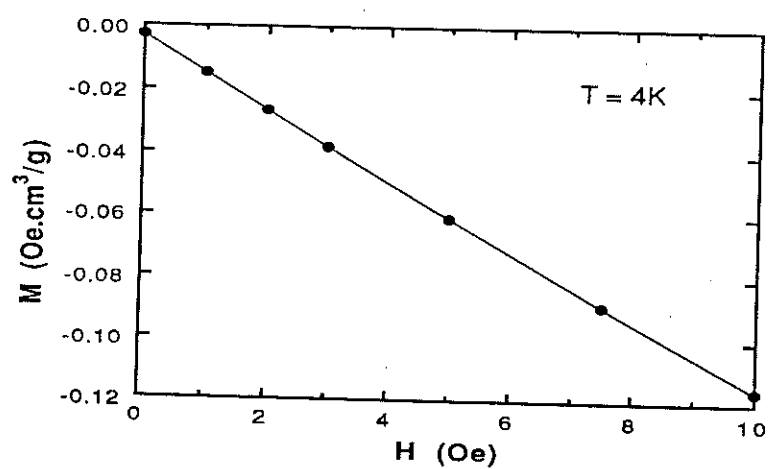


figure II.10.b:  
 $M(H)$  du lot Y 200 41/8  
 recuit 1

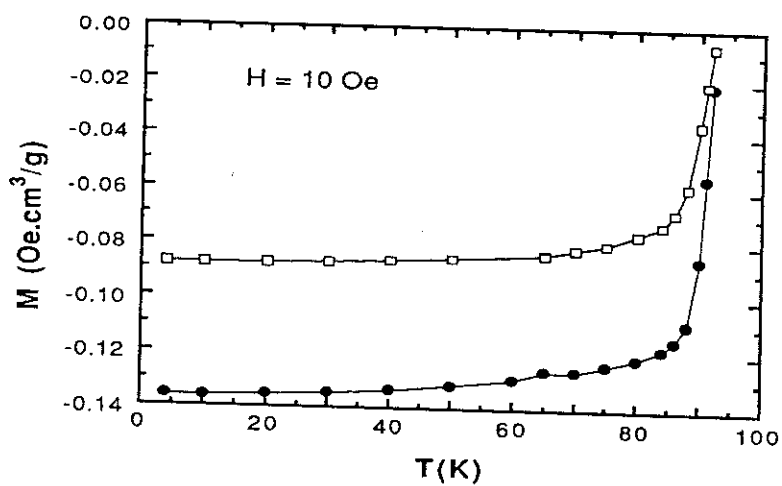


figure II.10.c:  
 $M(T)$  du lot Y 200 41/8  
 recuit 4

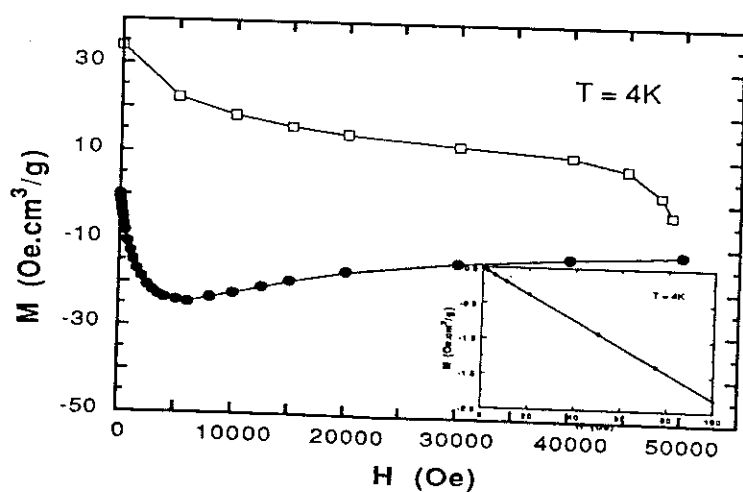


figure II.10.d:  
 $M(H)$  du lot Y 200 41/8  
 recuit 4

températures proches de la température critique. Les effets de fluctuations sont certainement plus importants, vue la faible longueur de cohérence. Il est raisonnable d'écrire [23]:

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{(T_c/4(T_c - T))} \quad \text{au voisinage de la température critique.}$$

En supposant que le rapport  $a/\lambda$  est petit, l'aimantation, développée au premier ordre, devient:

$$M (\text{Oe.cm}^3) = -H_{\text{ext}} \frac{a^5}{30 \lambda^2}$$

Donc, au voisinage de la température critique ( $T \rightarrow T_c$ ):

$$M (\text{Oe.cm}^3) = -H_{\text{ext}} \frac{a^5}{30 \lambda_0^2} \left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4\right)$$

et loin de la température critique ( $T \downarrow T_c$ ):

$$M (\text{Oe.cm}^3) = -H_{\text{ext}} \frac{a^5}{30 \lambda_0^2} \cdot 4 \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)$$

Ainsi, en considérant la courbe d'écrantage (la moins influencée par la présence de défauts), il est possible d'estimer le rapport  $a/\lambda_0$ :

$$a/\lambda_0 = 0,8 \quad T \downarrow T_c \quad \text{recuit 1}$$

$$a/\lambda_0 = 1,4 \quad T \rightarrow T_c \quad \text{recuit 1}$$

$$a/\lambda_0 = 0,5 \quad T \downarrow T_c \quad \text{recuit 4}$$

$$a/\lambda_0 = 1,5 \quad T \rightarrow T_c \quad \text{recuit 4}$$

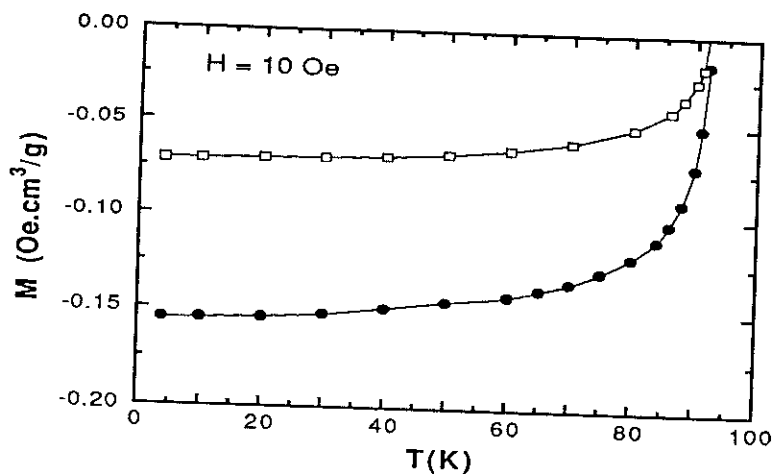
Une valeur moyenne approximative de  $\lambda_0$  (qui dépend de la direction considérée car le matériau est anisotrope) est  $3000\text{\AA}$  [23], [24].

Il en résulte que quelque soit le cas considéré, le diamètre des grains est toujours très nettement inférieur à celui observé par microscopie et de l'ordre de grandeurs de plusieurs espacement entre plans de macles:  $1500\text{\AA} < a < 4500\text{\AA}$ .

### 3.3.2. Lot Su 69/70.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ appliqué et de la température ont été réalisées sur les échantillons ayant subi les recuits 1, 2, 3, 4 (figure II.11).

recuit 4: l'aimantation de cet échantillon, fortement réduit, n'est plus mesurable à la précision de l'instrument près.



Figures II.11:

figure II.11.a:  
M(T) du lot Su 69/70  
recuit 1

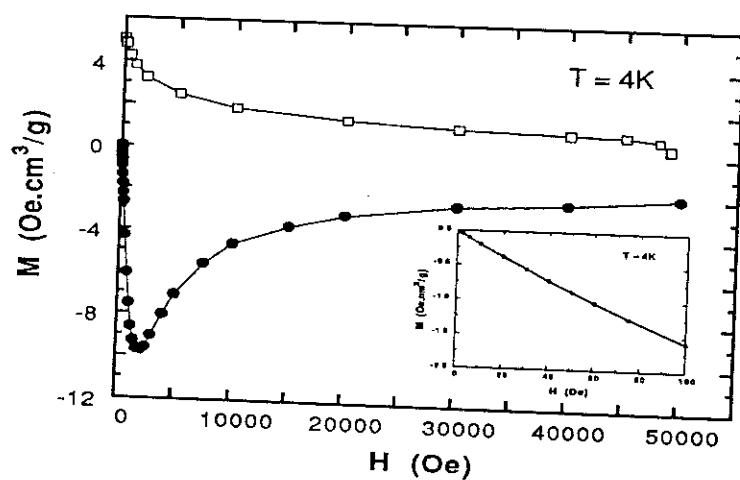


figure II.11.b:  
M(H) du lot Su 69/70  
recuit 1

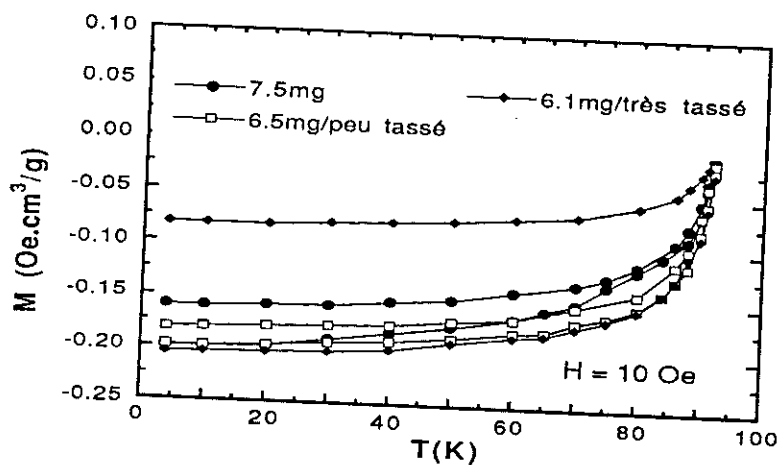


figure II.11.c:  
M(T) du lot Su 69/70  
recuit 1 pour des  
poudres plus ou moins  
tassées

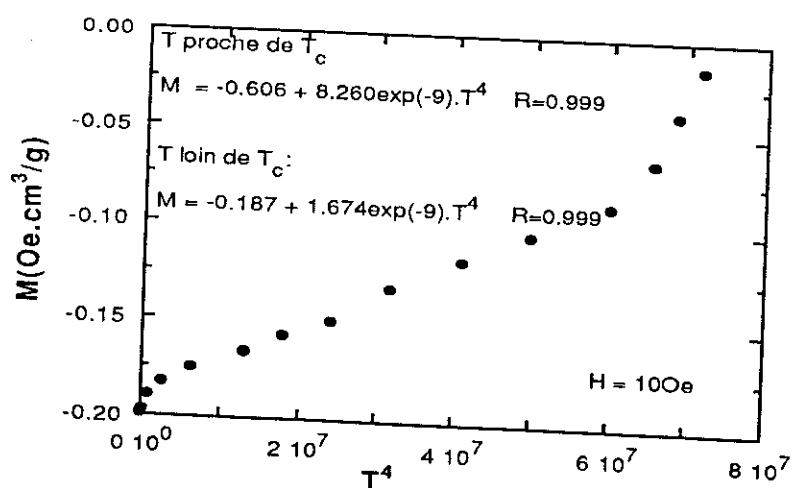


figure II.11.d:  
M(T⁴) du lot Su 69/70  
recuit 1

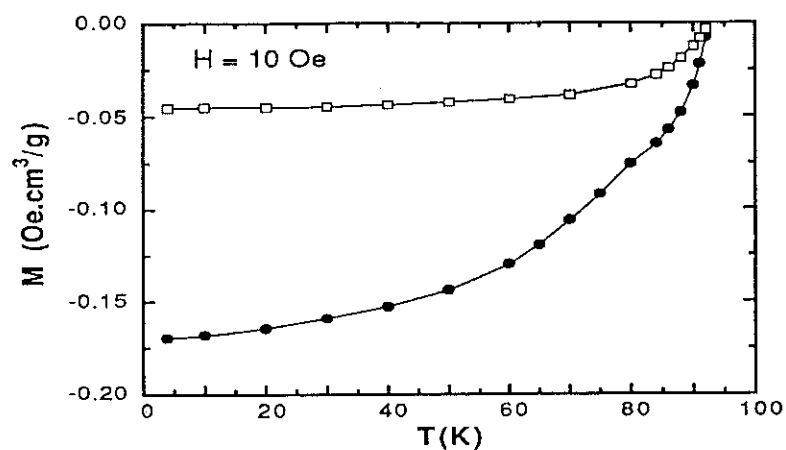


figure II.11.e:  
 $M(T)$  du lot Su 69/70  
 recuit 2

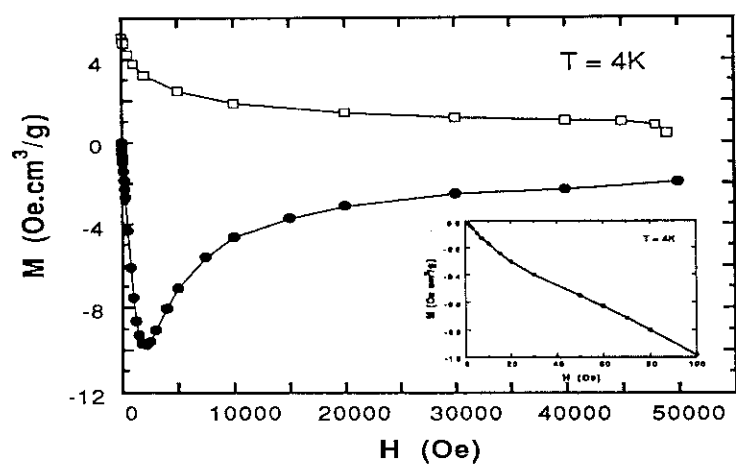


figure II.11.f:  
 $M(H)$  du lot Su 69/70  
 recuit 2

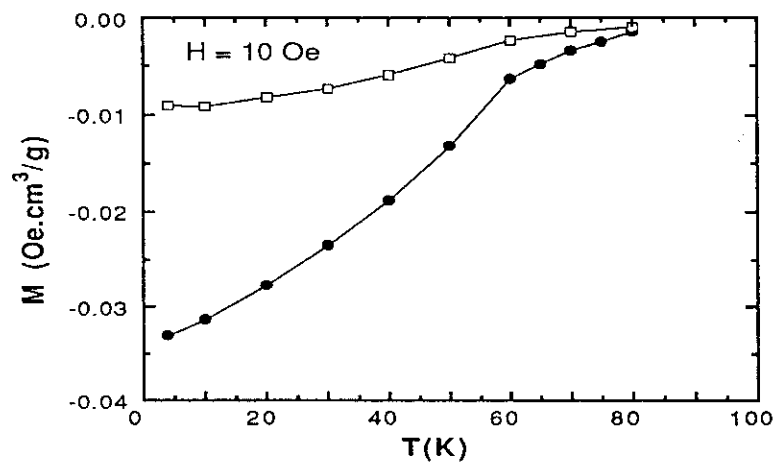


figure II.11.g:  
 $M(T)$  du lot Su 69/70  
 recuit 3

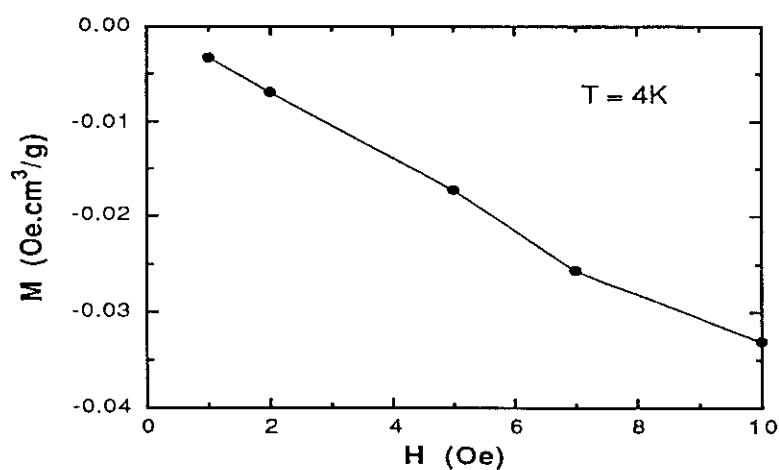


figure II.11.h:  
 $M(H)$  du lot Su 69/70  
 recuit 3

recuit 3: la transition supraconductrice se fait très progressivement entre 70 et 80K. Ceci révèle un échantillon inhomogène (en oxygène très probablement) dont les propriétés supraconductrices sont altérées (figures II.11.g et h).

recuit 2: la transition de cette poudre se fait bien vers 92K; cependant, la courbe  $M(H)$  admet une cassure à la linéarité pour un champ donné. Pour des champs inférieurs, les grains de l'échantillon participent individuellement à la supraconductivité, au-delà de ce champ, le volume supraconducteur apparent diminue. Ce phénomène fréquent dans les céramiques est rare dans les poudres. Existe-t-il un champ critique pour lequel les grains supraconducteurs changent de taille? (figure II.11.e et f).

recuit 1: cet échantillon révèle les propriétés supraconductrices les plus intéressantes: fort volume supraconducteur (figure II.11.b), faible effet Meissner (figure II.11.a) révélateur de peu de défauts apparaissant lors de la montée en température, forte hystérésis à 4K laissant présupposer un fort courant critique. L'irréversibilité des courbes  $M(T)$  est moins marquée que celle des courbes  $M(H)$ : ceci est une caractéristique intéressante pour le courant critique. En effet, les jonctions faibles (barrières pour la circulation des courants) sont peu significatives alors que l'amplitude de l'hystérésis est importante.

Cet échantillon permet également une observation intéressante bien que qualitative (figure II.11.c): une poudre très tassée ou peu tassée dans le porte-échantillon ne se comporte pas de la même façon. L'effet Meissner de la poudre très tassée est nettement moins important que celui de la poudre peu tassée. La raison pouvait être double. La poudre peu tassée s'oriente plus facilement dans un champ extérieur (même faible) ce qui augmente la réversibilité en créant des chemins faciles ou la poudre très tassée subit des contraintes ponctuelles assez fortes (une force est appliquée sur une surface de contact entre grains quasi ponctuelle) ce qui augmente les microdéformations et des défauts d'ancrage des zones normales et donc l'irréversibilité. Cette dernière hypothèse s'est avérée être la bonne. En effet, une lente augmentation du champ de 0 à 10 Oe à 4K puis une montée en température à 93K aurait dû permettre une orientation des cristallites dans des conditions encore plus favorables que dans l'expérience réalisée figure II.11. La réversibilité entre les courbes  $M(T)$  de l'échantillon ainsi manipulé n'est que de 38%; cette hypothèse est donc à rejeter.

Par ailleurs, comme pour le lot précédent, nous avons calculé  $M(T^4)$  (figure II.11.d) pour 7,5mg de l'échantillon recuit 1 et comparé les résultats à l'aimantation

théorique d'un grain supraconducteur de rayon  $a$ . Il apparaît clairement deux régimes, selon que la température est proche ( $T \rightarrow T_c$ ) ou s'éloigne ( $T \downarrow T_c$ ) de la température critique. Nous en déduisons un rapport  $a/\lambda_0$ ,  $\lambda_0 = 3000 \text{ \AA}$ .

|                 | $T \downarrow T_c$ | $T \rightarrow T_c$ |
|-----------------|--------------------|---------------------|
| $a/\lambda_0$   | 0.66               | 1.30                |
| $a(\text{\AA})$ | 1980               | 3900                |

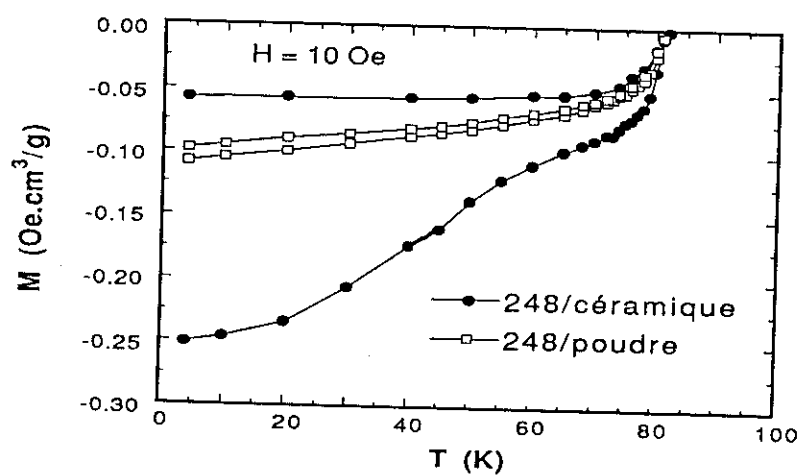
Ces valeurs de  $a$  sont à rapprocher du paramètre  $a_2$  déterminé en granulométrie.

### 3.3.3. Phases 248 et 247.

La courbe d'aimantation  $M(T)$  (figure II.12.a) montre que la poudre et la céramique de la phase 248 transitent à 81K; la différence de comportement entre la céramique et la poudre s'explique par le fait que l'interaction entre grains est beaucoup plus importante pour la céramique. La très grande réversibilité de la poudre suggère que la variation de la température n'entraîne pas la création de zones d'ancrage. Le volume supraconducteur de la poudre avoisine 85% (le coefficient démagnétisant est supposé être nul) (figure II.12.b).

De fortes pressions d'oxygène (15kbar) ou une faible substitution de l'yttrium par du calcium [25] permettent à la température critique de dépasser 90K. Ainsi, l'intérêt de cette phase pourrait être double: température critique supérieure à celle de la phase 123 et grande stabilité en oxygène. D'un point de vue fondamental, cette phase, non maclée, a permis l'étude des propriétés selon les directions  $a$  et  $b$ : température critique et résistivité ont un comportement anisotrope pour certains échantillons [26].

La mesure de susceptibilité magnétique (figure II.13) montre que la phase 247 transite vers 90K avec un volume supraconducteur de l'ordre de 85%; le décrochement de cette susceptibilité entre 90 et 93K souligne une faible présence de la phase 123. Si la phase 123, minoritaire, était dispersée dans la matrice 247, elle pourrait constituer des zones d'ancrage et ainsi, augmenter la densité de courant critique.



Figures II.12:

figure II.12.a:  
 $M(T)$  pour la phase 248

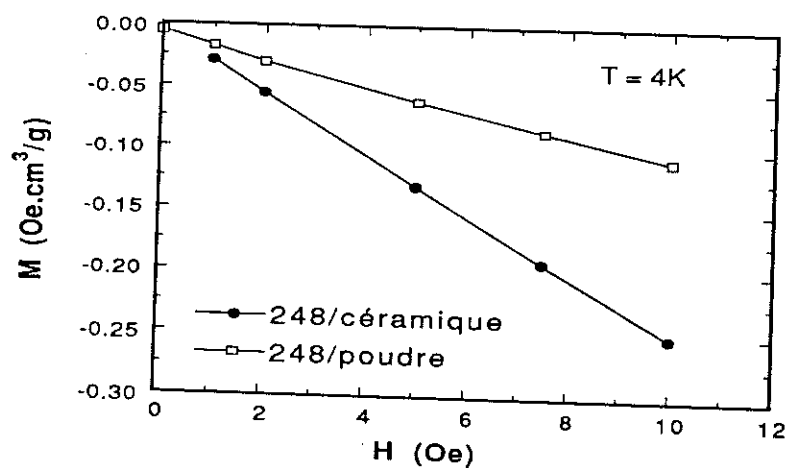


figure II.12.b:  
 $M(H)$  pour la phase 248

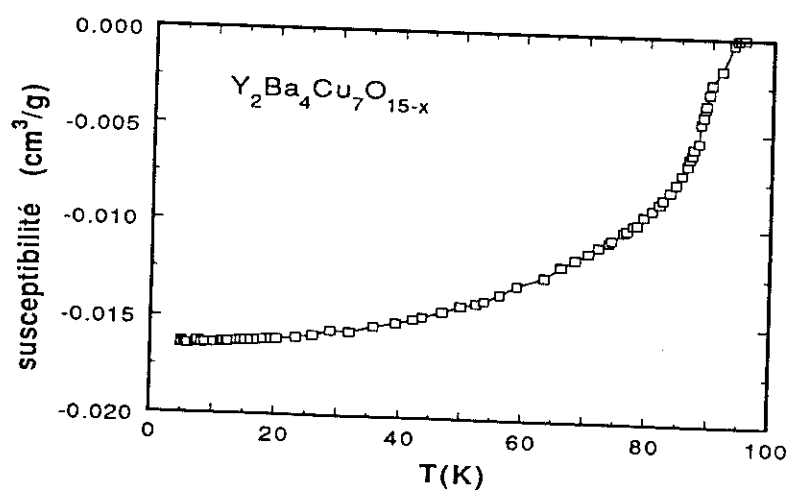


Figure II.13:  
 $\chi(T)$  pour la phase 247

# Tableaux récapitulatifs des apports des différentes techniques d'analyse.

## YBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>

| x   | diffraction de rayons X: paramètres de maille (Å) |            |             | MET: distance entre plans de macles |
|-----|---------------------------------------------------|------------|-------------|-------------------------------------|
|     | a                                                 | b          | c           | D(Å)                                |
| 0   | 3.8206(13)                                        | 3.8928(23) | 11.6761(28) | 420                                 |
| 0,5 | 3.8215(12)                                        | 3.8824(12) | 11.6841(18) | 350                                 |
| 1   | 3.8242(12)                                        | 3.8891(23) | 11.6808(37) | 307                                 |
| 1,5 | 3.8299(11)                                        | 3.8885(26) | 11.6800(37) | 200                                 |
| 2   | 3.8590(14)                                        | 3.8590(14) | 11.6867(28) | 100                                 |
| 2,5 | 3.8580(5)                                         | 3.8580(5)  | 11.6709(10) | 40                                  |
| 3   | 3.8613(7)                                         | 3.8613(7)  | 11.6777(18) | 30                                  |
| 5   | 3.8630(4)                                         | 3.8630(4)  | 11.6662(10) | 30                                  |

## Lot Y 200 41/8

|                                                                             | recuit 1: sous oxygène<br>+60°C/h, palier 930°C(10h), -60°C/h   | recuit 4: sous oxygène<br>+60°C/h, palier 1000°C(2h), -20°C/h |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| diffraction de neutrons:<br>taux d'oxygène<br>phase parasite                | YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.88</sub><br>CuO: 0,2% |                                                               |
| diffraction de rayons X:<br>paramètres de maille (Å)                        | a=3.8244(9)<br>b=3.8976(22)<br>c=1.6801(29)                     | a=3.8178(4)<br>b=3.8849(5)<br>c=1.66767(11)                   |
| MET:<br>distance parois de macles<br>franges                                | 300 à 1500Å<br>régulières                                       | 300 à 1500Å<br>régulières                                     |
| MEB:<br>taille des grains                                                   | 1 à 10 µm                                                       | 10 à 50 µm                                                    |
| aimantation:<br>volume supraconducteur<br>T <sub>c</sub><br>irréversibilité | 60%<br>92K<br>60%                                               | 65%<br>92K<br>35%                                             |

## Su 69/70

|                                                                             | recuit1: oxygène<br>60°C/h, 1000°C(2h)<br>-20°C/h | recuit2: oxygène<br>60°C/h, 930°C(5h)<br>-20°C/h | recuit3: argon<br>recuit 1 puis<br>750°C(15h) | recuit4: argon<br>recuit 1 puis<br>750°C(27h) |
|-----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| diffraction de rayons X:<br>paramètres de maille (Å)                        | a=3.8215(9)<br>b=3.8898(8)<br>c=11.6795(16)       | a=3.8237(8)<br>b=3.8894(11)<br>c=11.6754(17)     | a=3.8650(13)<br>b=3.8535(39)<br>c=11.7856(76) | a=3.8605(8)<br>b=3.8600(10)<br>c=11.6820(5)   |
| MET:<br>distance parois de macles<br>franges                                | 500 à 1600Å<br>régulièrement                      | 300 à 1500Å<br>espacées avec                     | macles perturbées<br>quelques                 | plus de macles<br>dislocations                |
| MEB:<br>taille des grains                                                   | 10 à 50 µm                                        | 1 à 10 µm                                        | 10 à 50 µm                                    | 10 à 50 µm                                    |
| aimantation:<br>volume supraconducteur<br>T <sub>c</sub><br>irréversibilité | 65%<br>92K<br>8%(peu tassée)<br>60%(très tassée)  | 60%<br>92K<br>63%                                | /<br>70 à 80K<br>72%                          | plus d'aimantation<br>mesurable               |

## YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

## Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-δ</sub>

|                                                                             |                                                                |                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| diffraction de rayons X:<br>paramètres de maille (Å)                        | a=3.8423(7)<br>b=3.8721(5)<br>c=27.2455(29)                    | a=3.8414(21)<br>b=3.8788(17)<br>c=50.627(29)                   |
| MET:<br>distance parois de macles<br>franges                                | cette phase n'est pas maculée<br>quelques défauts d'empilement | cette phase n'est pas maculée<br>quelques défauts d'empilement |
| MEB:<br>taille des grains                                                   | 1 à 10 µm                                                      | 1 à 10 µm                                                      |
| aimantation:<br>volume supraconducteur<br>T <sub>c</sub><br>irréversibilité | 85%<br>81K<br>10%(poudre) et 77%(céramique)                    | 84%<br>90K<br>M(T) n'est pas étudiée                           |

#### 4. Références du chapitre II.

- [1] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Buche, E. Silek, *Physica C*
- [2] T. Aselage, K. Keefer, *J. Mat. Res.* **3**, 1279, 1988.
- [3] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J.L. Tholence, *Nature* **327**, 306, 1987.
- [4] Yi Song, X.D. Chen, J.R. Gaines, J.W. Gilje, *J. Mat. Res.* **5**, 27, 1990.
- [5] A.R. Moodenbaugh, M. Suenaga, T. Asano, R.N. Shelton, H.C. Ku, R.W. McCallum, P. Klavins, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1891, 1987.
- M. Tarascon, W.R. McKinnon, L.H. Greene, G.W. Hull, E.N. Vogel, *Phys. Rev. B* **36**, 226, 1987.
- [6] Brevet Rhône-Poulenc Chimie, numéro d'enregistrement: 8712934, date de dépôt: 18 septembre 1987.
- [7] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2**, 65, 1969.
- [8] T. Gourieux, G. Krill, M. Maurer, M.F. Ravet, A.Menny, H. Tolentino, A. Fontaine, *Phys. Rev. B* **37**, 10, 1988.
- [9] J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek, R. Rusiecki, B. Buche, *Nature* **336**, 660, 1988.
- [10] R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck, B. Batlogg, L.W. Rupp, R.M. Fleming, A.C.W.P. James, P. Marsch
- [11] D. M. Pooke, R.G. Buckley, M.R. Presland, J.L. Tallon, *Phys. Rev. B* **41**, 6616, 1990.
- [12] U. Balachadran, M.E. Biznek, G.W. Tomlins, B.W. Veal, R.B. Poeppel, *Physica C* **165**, 335, 1990.
- [13] J. Karpinski, S. Rusiecki, E. Kaldis, B. Buche, E. Silek, *Physica C*
- [14] J.P. Eberhart, *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides*, doin éditeurs, 1976.
- [15] Youwen Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, *Phys. Rev. B* **39**, 10, 1989.
- [16] W.W. Schmahl, A. Putnis, E. Salje, P. Freeman, A. Graeme-Barber, R. Jones, K. Singh, J. Blunt, P.P. Edwards, J. Loram, K. Mirza, *Philosoph. Magazine Letters*,
- [17] M.T. Causa, S.M. Dutrus, C. Fainstein, H.R. Salva, L.B. Steren, M. Tovar, *J. Appl. Phys.* **63**, 8, 1988.
- [18] J.R. Clem, *Physica C* **153**, 50, 1988.
- [19] C.P. Bean, *Reviews of Modern Physics* **36**, 31, 1964.
- [20] A. Sulpice, *Thèse de Docteur Ingénieur*, 1984.
- [21] D. Schoenberg, *Superconductivity*, Cambridge, CUP, 1952.
- [22] De Gennes, *Superconductivity of metals and alloys* (chap. 2), W.A. Benzanin, 1966.

- [23] S. Ahmed, S. Bungre, B. Cyca, R. Meisels, A. Tacconelli, A.D. Caplin, *Supercond. Sci. Tech.* **1**, 281, 1989.
- [24] K.A. Müller, *Physica C* **159**, 717, 1989.
- [25] T.K. Worthington, *Phys. Rev. Letter* **59**, 1160, 1987.
- [26] A. Bucher, J.J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachtre, *Physica C* **167**, 324, 1990.



# **Chapitre III**

## **Granulométrie**



## Chapitre III: Granulométrie.

**Crystallite size and its determination.** In a sample of powdered material each grain of powder may be a perfect 3-dimensionnal crystal. This means that on a atomic scale the structure is perfectly regular and that if X rays are reflected from a crystal plane there will be a regular variation of phase, with coherent interference, from one end of the grain to the other. On the other hand, each grain may consist of several of these regions of perfect structure which are usually called "crystallites". Such crystallites may have closely similar orientations forming "mosaic blocks" separated by dislocations and irregularities at their boundaries or alternatively they may have widely different orientations among themselves, depending on the method of formation. The size of the crystallite, as just defined, can be determined by X-ray diffraction...

G.E. Bacon, Encyclopædic Dictionary of Physics, Pergamon Press (1962).

Une connaissance approfondie de la microstructure des nouveaux oxydes supraconducteurs, sous forme de poudre ou de céramique, est importante pour la compréhension et le contrôle des propriétés en fonction des paramètres de synthèse. Les tailles des cristallites (domaines cohérents de diffraction) ainsi que les microcontraintes résiduelles peuvent affecter les propriétés supraconductrices ou mécaniques de ces matériaux. Ainsi, il nous a paru intéressant de caractériser ces nouveaux matériaux, dont le maillage des grains et la présence de microfissures constituent les deux caractéristiques microstructurales, par des méthodes d'étude de profils de raies de diffraction, méthodes préconisées depuis plusieurs décennies.

## 1. Théorie de la détermination de la taille des cristallites par étude de l'élargissement des raies de diffraction.

### 1.1. Origine du spectre.

L'intensité diffractée par des particules soumises à un rayonnement X s'exprime par [1]:

$$I(s) = I_e FF^* \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)N_1a_1\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)a_1\right)} \times \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)N_2a_2\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)a_2\right)} \times \frac{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)N_3a_3\right)}{\sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(s - s_0)a_3\right)}$$

où  $\lambda$  représente la longueur d'onde du rayonnement utilisé,  $N_i$  le nombre de mailles primitives dans la direction  $a_i$  ( $i=1,2,3$ ),  $FF^*$  le carré du module du facteur de structure,  $I_e$  un coefficient géométrique,  $s-s_0 = 2/\lambda (\sin\theta - \sin\theta_0)$  l'indice 0 coïncidant avec la réflexion de Bragg.

Dans les cas idéaux, lorsque la loi de Bragg est satisfaite, les dimensions ( $N_i$ ,  $i=1,2,3$ ) du cristal très grandes par rapport à la distance entre deux centres diffractants voisins, les rayons X monochromatiques, cette intensité est une distribution de Dirac aux angles  $2\theta_0$ ,  $\theta_0$  étant l'angle de Bragg.

Pour des dimensions  $N_i$  plus petites, les raies d'intensité diffractée s'élargissent autour des conditions de Laüé. Précisément, la largeur des raies peut s'exprimer entre autre, en fonction de la taille des cristallites, cet élargissement pouvant être caractérisé de différentes manières:

- la largeur à mi-hauteur  $2\omega$  d'une raie, utilisée principalement par Scherrer [2]. Il s'agit de l'intervalle angulaire pour lequel l'intensité est supérieure à la moitié de l'intensité maximale.

- la largeur intégrale  $\beta$  d'une raie, introduite par Laüé [3]. Il s'agit du rapport de l'intensité intégrée de la distribution  $I(2\theta)$  sur la valeur de l'intensité maximale  $I_{\max}$ , soit la largeur de la raie à profil rectangulaire qui aurait même intensité maximale et même intensité intégrée:

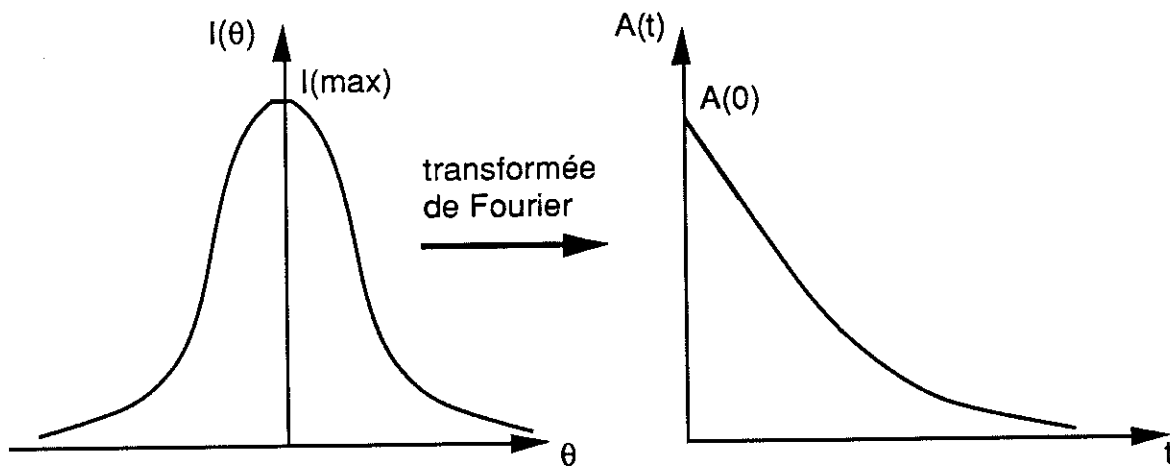
$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}}$$

-la pente de la variance  $W$  en fonction de la distance au barycentre de la raie,  $\sigma$ , lorsque  $\sigma$  est grand. Cette approche est proposée par Tournarie [4] et affinée par Wilson [5]:

$$W(\sigma) = \frac{\int_{-\sigma_1}^{\sigma_2} (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(2\theta) d(2\theta)}$$

$\langle 2\theta \rangle$  étant le barycentre de la raie.

-les coefficients de Fourier  $A(t)$  de la série de Fourier d'un profil de raie sont également représentatifs de son élargissement [6].



## 1.2. Interprétation de l'élargissement d'une raie en terme de taille de particules.

Chacun des paramètres caractérisant l'élargissement d'une raie de diffraction de rayons X peut être relié aux dimensions des domaines cohérents de diffraction.

### 1.2.1. Largeurs à mi-hauteur et intégrale.

Les largeurs à mi-hauteur et intégrale d'une raie sont reliées à une taille apparente,  $\epsilon_\omega$ ,  $\epsilon_\beta$ , des cristallites par les expressions:

$$\epsilon_\omega = \frac{\lambda}{2\omega(2\theta).\cos(\theta)} \quad \text{et} \quad \epsilon_\beta = \frac{\lambda}{\beta(2\theta).\cos(\theta)}$$

les largeurs  $2\omega(2\theta)$  et  $\beta(2\theta)$  étant exprimées en radians.

L'obtention des tailles réelles soulève quelques difficultés. D'une part, la définition des tailles réelles d'une assemblée de grains repose sur une ambiguïté: elles peuvent être considérées comme la moyenne des racines cubiques de chaque volume, ou la racine cubique de la moyenne de tous les volumes. D'autre part, pour les obtenir, il faudrait multiplier les tailles apparentes par des constantes de Scherrer (de l'ordre de l'unité) faisant intervenir la géométrie des domaines. Dans notre cas, l'anisotropie de forme n'étant pas marquée, nous nous sommes limités à une évaluation des tailles apparentes.

### 1.2.2. Analyse de Fourier.

Les coefficients de Fourier d'un profil de raie vraie développé sous forme de série peuvent également être interprétés en terme de taille de particules. D'après Bertaut [6], Warren et Averbach [7], la pente à l'origine des coefficients  $A(t)$  est directement reliée à la taille des cristallites. Cette méthode permet d'obtenir des informations précises sur les tailles moyennes des cristallites présents dans une poudre, sans présupposer la forme de la raie.

On peut montrer qu'un profil de raie de diffraction est développable en série de Fourier dont les coefficients sont proportionnels au produit de la valeur moyenne des facteurs de structure  $FF^*$  d'une paire de mailles élémentaires séparées par  $m$  plans, d'une constante  $C$  tenant compte du nombre de telles paires

de mailles dans les cristallites considérés et d'un facteur trigonométrique comprenant le facteur de polarisation et celui de Lorentz [1]:

$$I(s) = \frac{2C}{V_C} FF^* \sum_0^{t'} v(t) \exp(2\pi i s t)$$

$V_C$  étant le volume d'une maille élémentaire,  $v(t)$  le rapport du volume commun à un cristallite et à son double obtenu par une translation de longueur  $t$  perpendiculairement aux plans réflecteurs par le volume  $V_0$  du cristal,  $t'$  la valeur de  $t$  annulant  $v(t)$ .

Considérons les cristallites comme des colonnes cylindriques de section  $dS$  et normales aux plans  $(hkl)$ ; la hauteur de la colonne est l'épaisseur  $M$  du cristal au point considéré. Dans le volume  $v(t)$ , la colonne a la longueur  $M - |t|$ , pour  $|t| \leq M$ , et n'existe pas pour  $|t| > M$ . Soit  $dS_M$  la section des colonnes dont la hauteur dans le cristal est comprise entre  $M$  et  $M + dM$ . Il vient que :

$$v(t) = \frac{1}{V_0} \int_{M=0}^{\infty} (M - |t|) dS_M$$

Par ailleurs, soit  $g(M)$  la fonction de répartition des colonnes, c'est à dire la fraction du volume du cristallite pour laquelle la longueur du diamètre normal aux plans  $(hkl)$  est comprise entre  $M$  et  $M + dM$ . Plus généralement,  $g(M)$  représente la fonction de répartition de l'ensemble des diamètres de tous les cristallites, qu'ils soient dans le même cristallite ou dans des cristallites différents.

$$g(M) dM = \frac{M dS_M}{V_0}$$

$$v(t) = \int_{M=0}^{\infty} \left(1 - \frac{|t|}{M}\right) g(M) dM \quad \text{et} \quad v(0) = \int_{M=0}^{\infty} g(M) dM = 1$$

donc:

$$\left(\frac{dv}{dt}\right)_{t=0} = \int_{M=0}^{\infty} \frac{-1}{M} g(M) dM = \frac{-1}{M_1}$$

$M_1$  étant la valeur moyenne de l'épaisseur des cristallites dans une direction perpendiculaire aux plans réflecteurs  $(hkl)$ . Ainsi, il apparaît clairement que l'intersection de la tangente à l'origine du coefficient  $v(t)$  avec l'axe des abscisses

donne la valeur moyenne de l'épaisseur des cristallites présents dans une poudre dans la direction perpendiculaire aux plans réflecteurs (hkl).

En pratique, les coefficients de Fourier sont souvent exprimés en fonction des harmoniques  $n$  au lieu de la variable  $t$ . Soit  $\Delta\theta$  le pas de mesure de l'intensité  $I(\theta)$ ; le calcul de la transformée de Fourier se fait par pas  $\Delta t$  exprimé en unité  $1/\Delta s$ ,  $\Delta s = (2 \cdot \cos(\theta) \Delta\theta) / \lambda$ . Ainsi, une distance  $t$  dans l'espace réel est reliée à  $n$ ,  $\Delta t$ ,  $\Delta\theta$  (exprimé en radians) comme suit:

$$t(\text{\AA}) = n \cdot \Delta t \cdot \lambda / (2 \cdot \cos(\theta) \cdot \Delta\theta)$$

Par ailleurs, la période de la transformée de Fourier d'une fonction est l'inverse du pas de mesure de cette fonction; ainsi, le pas de calcul de la transformée de Fourier doit être de l'ordre de l'intervalle de mesure de la fonction: un pas plus grand conduit à une perte d'information, un pas plus petit équivaut à la recherche d'informations entre les points de mesures.

De plus, on remarque que la taille donnée par les coefficients de Fourier est l'inverse de la moyenne en volume de l'inverse de l'épaisseur  $M$  des cristallites, ce que nous pouvons encore noter par [8]:

$$\varepsilon_k = \frac{1}{\frac{1}{V_0} \int_V \frac{1}{M} dx dy dz}$$

Ce type de moyenne favorisera donc les plus petites tailles; au contraire, les tailles apparentes issues des largeurs à mi-hauteur et intégrale sont le résultat de moyennes des épaisseurs  $M$  du cristal. Par ces méthodes, les hauteurs de colonnes les plus importantes auront donc plus de poids. Ainsi, les résultats obtenus par ces diverses méthodes ne sont pas directement comparables: chaque méthode donnant des indications sur des moyennes de tailles définies différemment.

Notons encore qu'il n'est pas possible de déterminer la forme des cristallites d'une poudre constituée de cristallites non uniformes à partir du seul spectre de diffraction.

### 1.2.3. Evaluation des microdéformations.

#### 1.2.3.1. Différentes approches.

Dans certains cas, l'élargissement n'est pas dû à un seul effet de tailles, mais aussi à des inhomogénéités microscopiques: dispersion des paramètres de maille, inhomogénéité chimique. Pour une meilleure caractérisation des poudres, il peut être intéressant de séparer les effets de tailles de ceux des microcontraintes (liées à la dispersion des distances interplanaires) à partir de la transformée de Fourier d'une raie. L'intérêt des deux approches proposées par Gangulee et Rondot & Mignot, comparées à celle proposée par Warren et Averbach est d'obtenir les informations désirées à partir de l'étude d'une seule raie et non de plusieurs raies d'ordres successifs (en général, inaccessibles dans le cas du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ).

D'après Gangulee [9], les coefficients de Fourier d'un profil de diffraction se décomposent en deux facteurs, l'un lié aux tailles de cristallites, l'autre aux microcontraintes. La détermination de ces deux composantes ne se fait qu'à condition de connaître la dépendance de la moyenne quadratique des microcontraintes  $\langle \epsilon_n^2 \rangle$  en fonction d'une distance moyenne repérée par l'harmonique d'ordre  $n$ . L'approximation  $\langle \epsilon_n^2 \rangle = C/n$ ,  $C$  étant une constante à déterminer, donne des résultats corrects.

Ainsi, les coefficients de Fourier  $A_n$  d'un profil de diffraction corrigé de l'élargissement instrumental contiennent deux termes:

- $A_n(D)$  dû à la taille d'un domaine de diffraction cohérent
- $A_n(\epsilon)$  dû aux microcontraintes

$$A_n = A_n(D) \cdot A_n(\epsilon)$$

On définit une variable  $x = \delta/D$ ,  $\delta$  étant la distance inversement proportionnelle à la période de la transformée de Fourier,  $n\delta$  la distance moyenne réelle normale aux plans (hkl) et  $D$  la taille moyenne effective des cristallites. Sous certaines conditions (harmoniques d'ordre faible et pas petit), il est possible d'écrire:

$$A_n(D) = 1 - nx$$

$$A_n(\epsilon) = 1 - n^2 K \langle \epsilon_n^2 \rangle = 1 - n^2 y_n$$

$K$  étant une constante:  $K = 2 (\pi\delta/d)^2$  et  $d$  la distance interréticulaire

donc:  $A_n = (1 - nx) \cdot (1 - n^2 y_n)$

L'erreur relative sur l'estimation des tailles de cristallites peut être exprimée par le rapport:  $E = (\text{taille estimée} - \text{taille réelle}) / \text{taille réelle}$

$$E = (x_{\text{réel}} - x_{\text{estimé}}) / x_{\text{estimé}}$$

$$E = nA_n (KC - ny_n) / [(1-nKC-A_n)(1-n^2y_n)]$$

$$E = (1-nx)(KC - ny_n) / [1-nKC - (1-nx)(1-n^2y_n)]$$

Soit, en première approximation:

$$E \approx (KC - ny_n) / x$$

Cette méthode se propose donc d'évaluer  $x$  et  $y_n$  soient  $D$  et  $\langle \epsilon_n^2 \rangle$  à partir de deux harmoniques d'ordres  $n$  et  $m$  différents. On obtient ainsi un système de deux équations à deux inconnues  $x$  et  $y_n$  qui n'admet des solutions que pour certaines valeurs de  $n$  et  $m$ . L'évaluation de l'erreur relative  $E$  permet ensuite de sélectionner une solution.

Mignot & Rondot [10] reprennent l'idée de départ de Gangulee à savoir l'expression des coefficients de Fourier sous la forme:

$$A_n = (1 - nx) \cdot (1 - n^2y_n) = 1 - n(x + KC) + n^2xKC$$

Ils identifient ce coefficient à un polynôme du second degré en  $n$ :

$$P_n = a_0 + a_1n + a_2n^2$$

Les coefficients de  $P_n$  sont obtenus par une méthode des moindres carrés consistant à minimiser  $\sum (A_n - P_n)^2$  et aboutissant à un système de trois équations à trois inconnues:  $a_0$ ,  $a_1$  et  $a_2$ ; les valeurs des coefficients de  $P_n$  dépendent cependant du nombre d'harmoniques  $N$  pris en considération et de leur position en fonction des coefficients de Fourier connus. Les solutions possibles doivent satisfaire à différents critères pour minimiser l'erreur:

- $a_0$  tend vers 1 (les coefficients de Fourier étant normalisés)
- $a_2 = xKC > 0$  ( $x > 0$  et  $KC > 0$ )
- $(\sum (A_n - P_n)^2) / N$  minimum
- $a_1$  tend vers  $(dA_n / dn)_{n \rightarrow 0}$

Ainsi, le choix d'une fonction analytique décrivant le comportement des microcontraintes et différents critères de sélection des solutions possibles permettent de déterminer la taille apparente des cristallites et la moyenne quadratique des microcontraintes.

Cependant, lorsque différentes solutions demeurent possibles, une moyenne permettra d'en retenir un ordre de grandeur.

### 1.2.3.2. Comparaison des deux méthodes précédentes avec celle de Warren et Averbach

Les méthodes préconisées précédemment pour la séparation des effets de tailles et des microdéformations à partir de la transformée de Fourier d'un pic de Bragg sont basées sur l'étude d'une seule raie et non de plusieurs raies d'ordres successifs. Il nous a paru intéressant de comparer les résultats issues de ces méthodes à ceux obtenus par la méthode de Warren et Averbach [11] à partir d'un échantillon polycristallin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

Pour Warren et Averbach, le coefficient du cosinus  $A_n$  connu expérimentalement, est le produit d'un coefficient de taille et d'un coefficient de distorsion dû aux microdéformations:

$$A_n = A_n(D) \cdot A_n(\epsilon)$$

La séparation de ces deux coefficients suppose par exemple la connaissance de plusieurs ordres  $\ell$  tels que [001], [002], [003] ainsi que les coefficients de Fourier associés. En subdivisant imaginairement un cristallite en un certain nombre de colonnes parallèles à la direction cristallographique [001], il est possible de définir:

- $N$ : le nombre moyen de mailles primitives par colonne.
- $N_n$ : le nombre moyen par colonne de paires de mailles séparées par  $n$  plans réticulaires.

Le coefficient de Fourier s'exprime alors par:

$$A_n = (N_n/N) \cdot \langle \cos 2\pi \ell n \epsilon_n \rangle$$

Le coefficient de taille  $A_n(D) = N_n/N$  est indépendant de l'ordre  $\ell$ , alors que le coefficient de distorsion  $A_n(\epsilon) = \langle \cos 2\pi \ell n \epsilon_n \rangle$  dépend de l'ordre  $\ell$  et tend vers 1 lorsque  $\ell$  tend vers 0. Précisément, la différence de comportement de ces deux coefficients en fonction de  $\ell$  permet leur séparation.

Pour de faibles valeurs de  $\ell$  et  $n$ , il est possible d'écrire:

$$\ln(\langle \cos 2\pi \ell n \epsilon_n \rangle) = \ln(1 - 2\pi^2 \ell^2 n^2 \langle \epsilon_n^2 \rangle) = -2\pi^2 \ell^2 n^2 \langle \epsilon_n^2 \rangle$$

d'où

$$\ln(A_n(\ell)) = \ln(A_n(D)) - 2\pi^2 \ell^2 n^2 \langle \epsilon_n^2 \rangle$$

Ainsi, pour des valeurs fixées de  $n$ , la courbe  $\ln(A_n(\ell)) = f(\ell^2)$  permet d'obtenir le coefficient de taille ( $\ell = 0$ ) et le coefficient de distorsion (pente).

### 1.2.3.3. Justification des méthodes.

La comparaison empirique a été entreprise à partir d'un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  dans lequel plusieurs raies d'ordre successif  $[00\ell]$  sont disponibles:  $[001]$ ,  $[002]$ ,  $[003]$ . Par ailleurs, les raies étudiées n'ont subi aucune déconvolution par un standard de façon à minimiser les intermédiaires; les tailles obtenues n'ont donc pas de signification réelle (figure III.1).

La raie  $[001]$  dont l'angle de Bragg est de  $3,7^\circ$  n'a pas donné de résultats satisfaisants, l'effet parapluie élargissant les raies aux petits angles. Par contre, les résultats issus des diverses méthodes précitées à partir des raies  $[002]$  et  $[003]$  diffèrent mais restent compatibles, sachant que ces approches ne donnent qu'un ordre de grandeur (figure III.2).

Résultats de la méthode Warren et Averbach:

taille apparente =  $727\text{\AA}$

$$\sqrt{\langle \epsilon_n^2 \rangle} \equiv \Delta d/d \equiv 0.0033$$

Résultats de la méthode Rondot et Mignot:

taille apparente (raie  $[002]$ ) =  $663\text{\AA}$

taille apparente (raie  $[003]$ ) =  $616\text{\AA}$

$$\sqrt{\langle \epsilon_n^2 \rangle} \text{ (raie } [002]) \equiv \Delta d/d = 0.0052 / \sqrt{n}$$

$$\sqrt{\langle \epsilon_n^2 \rangle} \text{ (raie } [003]) \equiv \Delta d/d = 0.0070 / \sqrt{n}$$

Les résultats sont d'autant plus proches que  $n$  avoisine 2, 3 ou 4 (les méthodes ne sont valables que pour des harmoniques d'ordres faibles).

Afin de peaufiner la méthode proposée par Gangulee et d'améliorer la comparaison précédente, nous avons essayé d'attribuer aux microdéformations une variation quadratique en fonction d'une distance moyenne repérée par les harmoniques  $n$ , de la forme:  $\langle \epsilon_n^2 \rangle = C_1 + C_2/n$ , les  $C_i$  étant des constantes à déterminer. Malgré un travail informatique poussé, les résultats, peu significatifs, n'ont pu être exploités.

figure III.1: raies [001], [002], [003] et leurs transformées de Fourier, pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ .

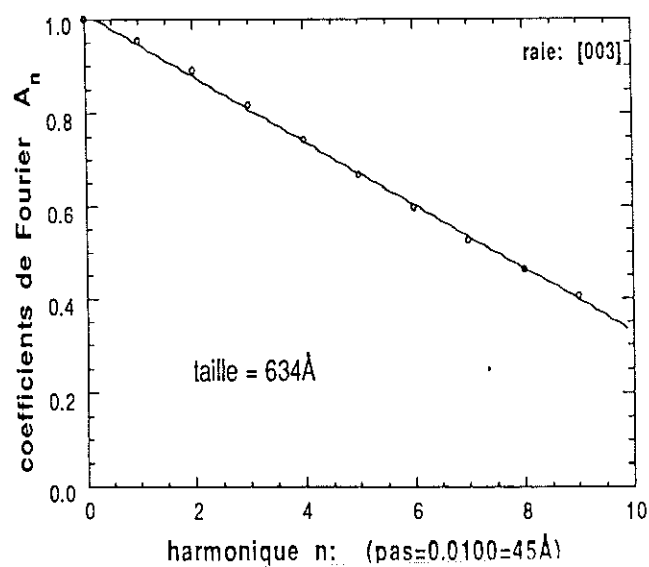
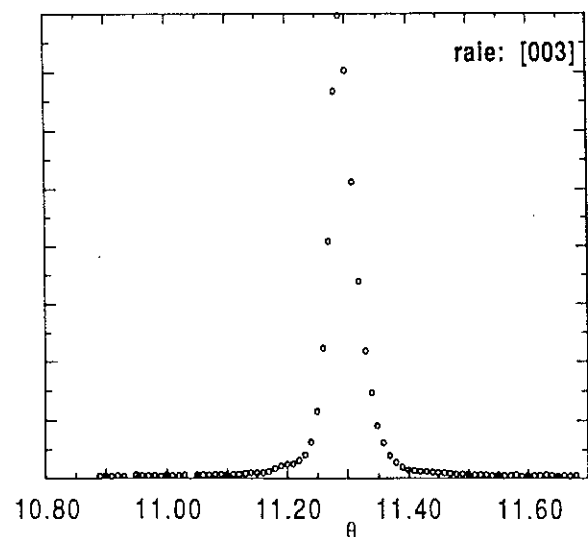
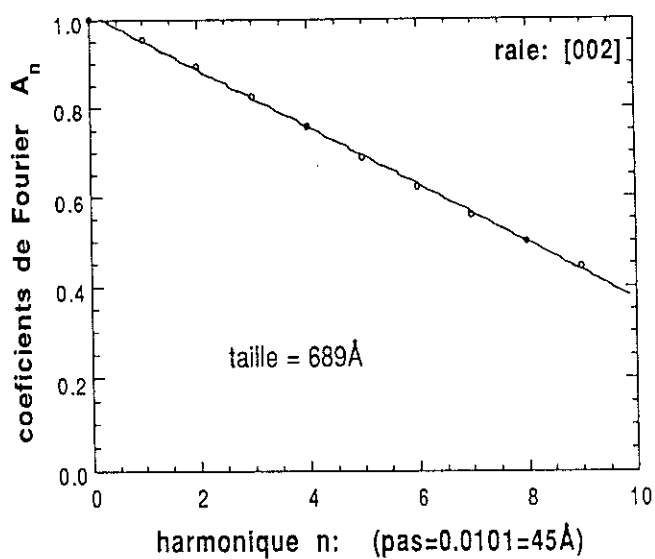
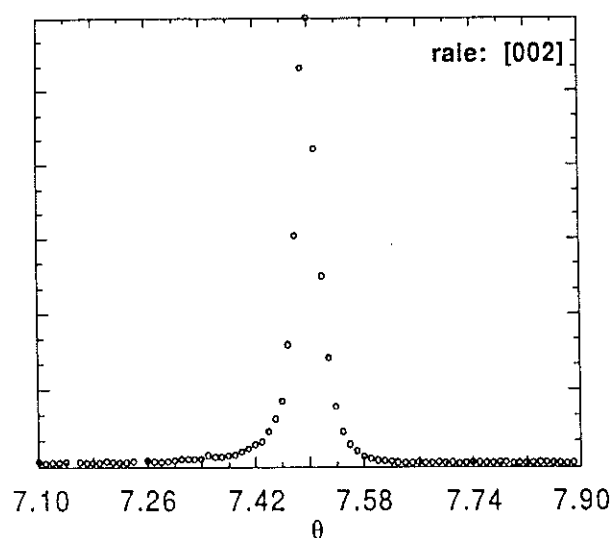
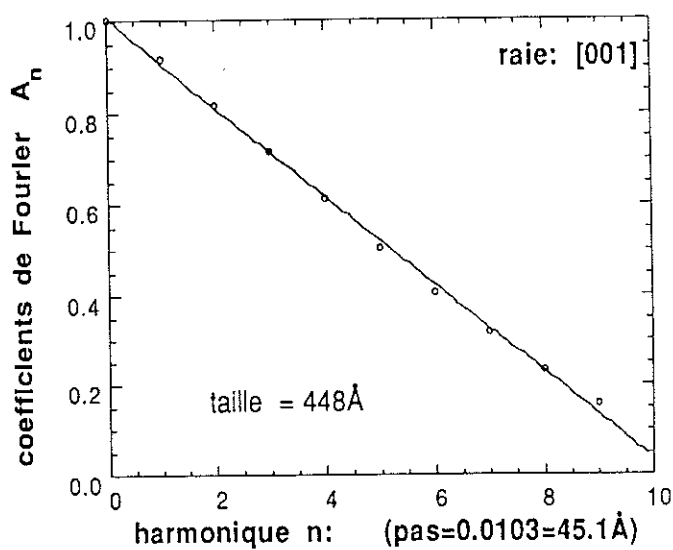
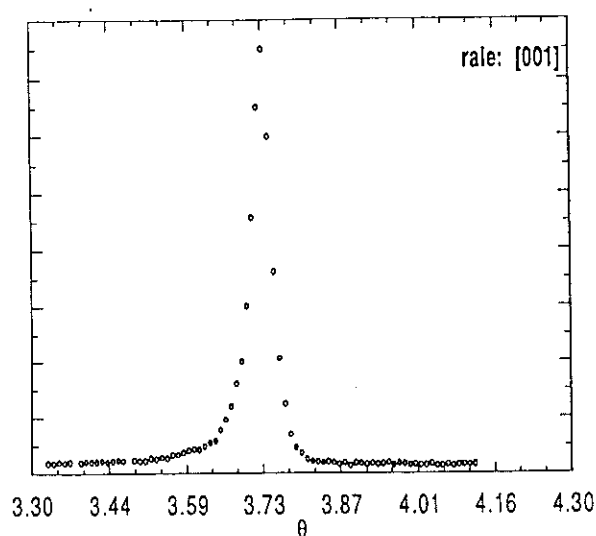
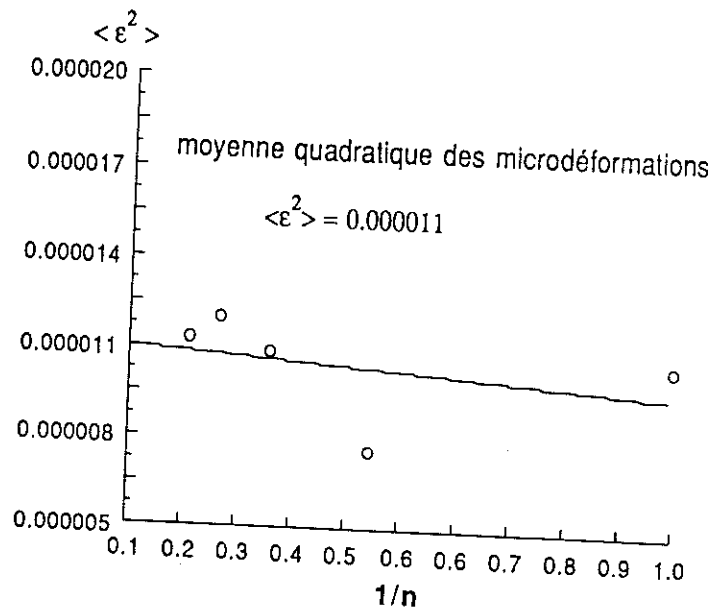
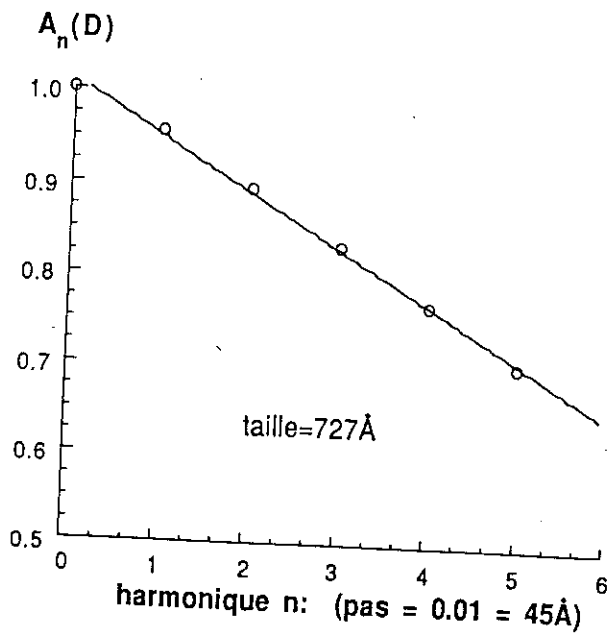
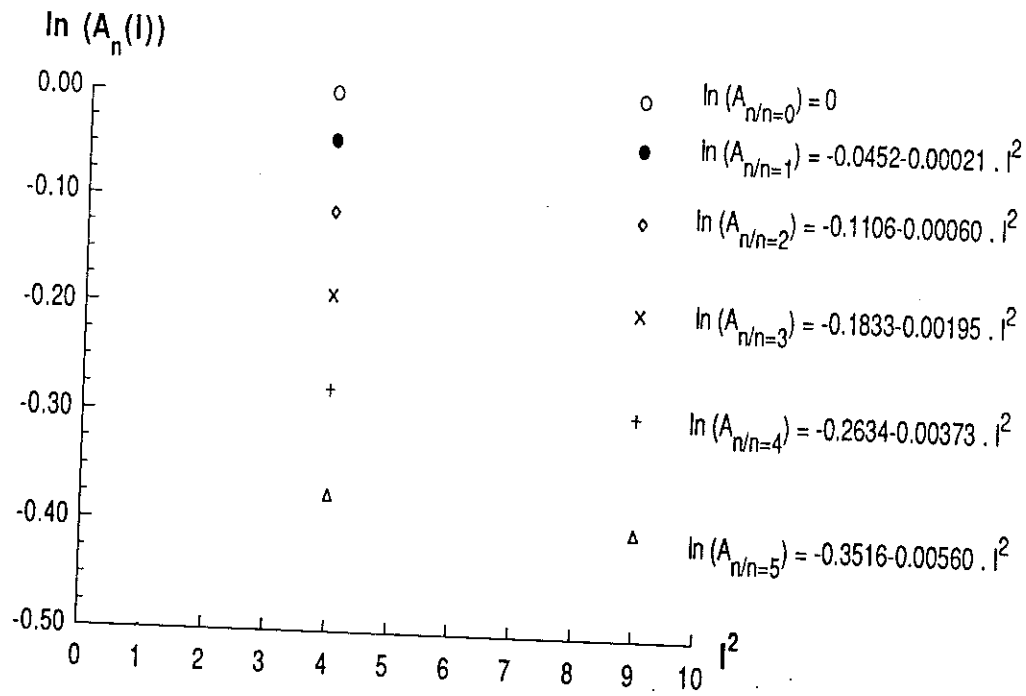


figure III.2: tailles de cristallites et microdéformations dans la direction de l'axe c, pour le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , déterminées par la méthode de Warren et Averbach.



Notons finalement que ces microcontraintes peuvent être assimilées aux variations de la distance entre plans réticulaires selon une direction  $[hkl]$ . Pour en déduire les contraintes du matériau, il est nécessaire de connaître le module d'Young anisotrope, dépendant de la porosité pour les échantillons polycristallins et donc à déterminer pour chaque échantillon. La mesure de la vitesse d'une onde ultrasonore envoyée sur l'échantillon permet une estimation très précise de ce module (un ordre de grandeur disponible dans la littérature est de 100 MPa pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ).

### 1. 3. Affinement des profils.

Une analyse précise des profils de diffraction, basée sur les méthodes décrites précédemment, nécessite des raies de diffraction bien définies. Lorsque des raies voisines se chevauchent, leur étude ne peut être entreprise qu'à condition de connaître les profils de chaque raie.

Le programme XRFIT, mis au point par Juan Rodriguez de l'I.L.L., affine un profil de raie par une fonction de pseudo-Voigt pondérée par un coefficient d'asymétrie. Les paramètres de la fonction de pseudo-Voigt sont affinés jusqu'à l'obtention d'une bonne correspondance entre les données et le modèle. La divergence axiale ou d'autres facteurs expérimentaux peuvent être à l'origine d'une forte asymétrie dans le profil, surtout aux faibles angles.

Le fond continu (FC) est supposé varier linéairement entre deux positions angulaires ( $\text{FC}_1$ ,  $\text{FC}_2$ ) de part et d'autre de la ou des raie(s), dont la largeur à mi hauteur est notée  $\omega$

Ainsi, l'intensité en tout point  $2\theta_i$  est donnée par:

$$y_i(2\theta_i) = \text{FC} + \sum z(2\theta_i, 2\theta_k) \quad \text{somme sur le nombre de raies } k$$

$\theta_k$ : barycentre de la raie  $k$

$I_{0,k}$ : intensité intégrée de la raie  $k$

$$z(2\theta_i, 2\theta_k) = A_s(2\theta_i, 2\theta_k) \cdot \text{PV}(2\theta_i, 2\theta_k)$$

$$\text{PV}_1(2\theta_i, 2\theta_k) = I_{0,k} (\eta_k \cdot L(2\theta_i, 2\theta_k) + (1-\eta_k) \cdot G(2\theta_i, 2\theta_k)) \cdot 1/(1 + K\alpha_2/K\alpha_1)$$

$$\text{PV}_2(2\theta_i, 2\theta_k) = I_{0,k} (\eta_k \cdot L(\arcsin(K\alpha_2/K\alpha_1 \sin 2\theta_i), 2\theta_k) + (1-\eta_k) \cdot G(\arcsin(K\alpha_2/K\alpha_1 \sin 2\theta_i), 2\theta_k)) \cdot 1/(1 + K\alpha_1/K\alpha_2)$$

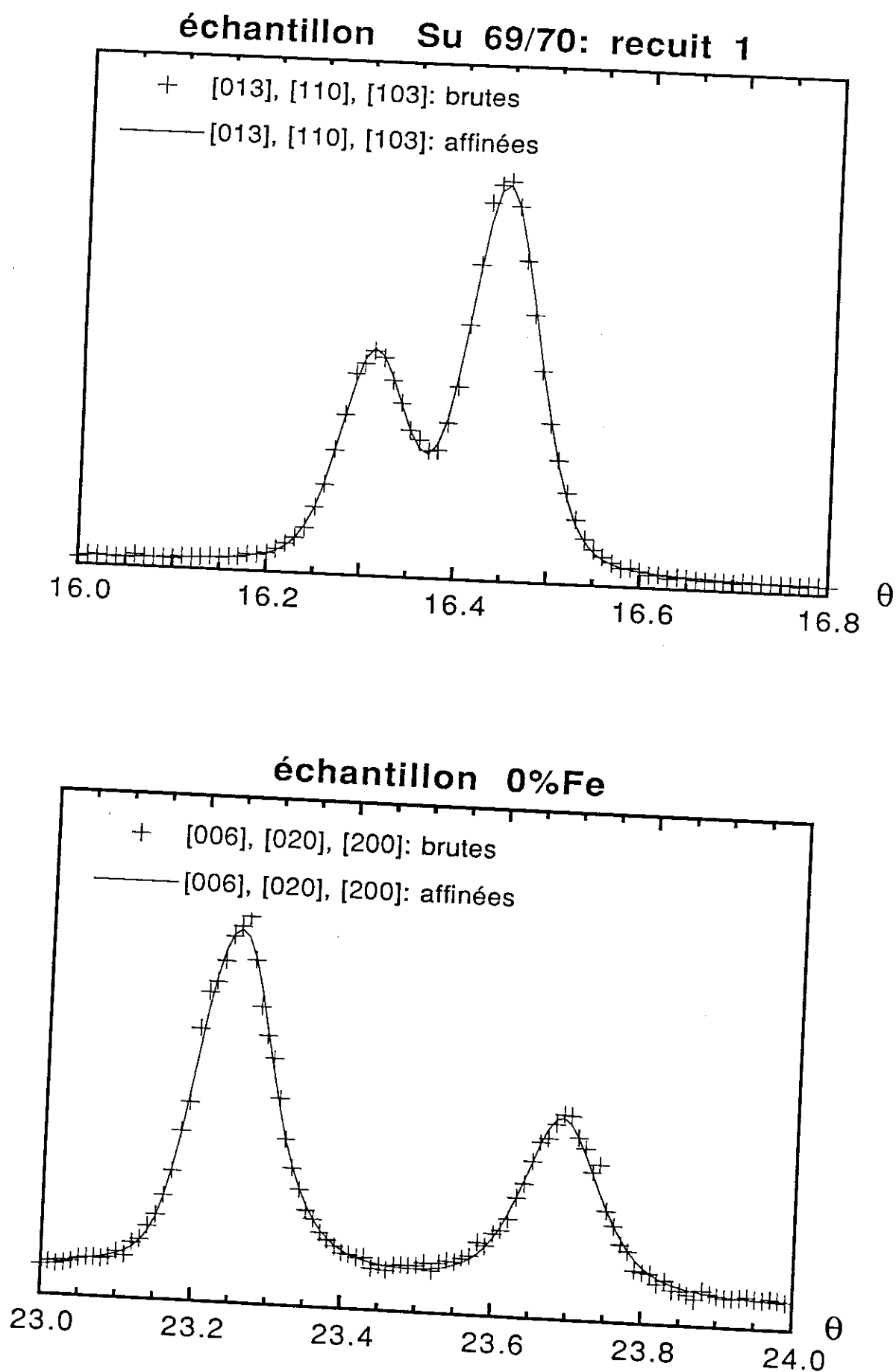
$$\text{PV}(2\theta_i, 2\theta_k) = (\text{PV}_1(2\theta_i, 2\theta_k) + \text{PV}_2(2\theta_i, 2\theta_k)) \cdot \text{PAS}$$

$$L(2\theta_i, 2\theta_k) = 2/\pi\omega \cdot (1/(1+4((2\theta_i-2\theta_k)/\omega)^2))$$

$$G(2\theta_i, 2\theta_k) = 2 \ln(2)/(\omega\sqrt{\pi}) \cdot \exp(-4\ln(2)/((2\theta_i-2\theta_k)/\omega)^2)$$

$$A_s(2\theta_i, 2\theta_k) = 1 - \text{signe}(2\theta_i - 2\theta_k) (2\theta_i - 2\theta_k)^2 (1 - F_k(2\theta_i, 2\theta_k)) A_s$$

figure III.3: exemples d'affinement obtenus par le programme XRFIT.



Cette correction d'asymétrie dérive de la correction proposée par Rietveld (1969) et appliquée aux rayons X par Malmos et Thomas (1977):

$$F_k(2\theta_i, 2\theta_k) = 0.01 \omega^2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \quad [12]$$

Les paramètres affinés sont d'une part des paramètres globaux:

$$FC_1, FC_2, K\alpha_2/K\alpha_1, A_s, \omega, \eta$$

d'autre part, les paramètres spécifiques à chaque raie:

$$2\theta_k, I_{0,k}, \Delta\omega, \Delta\eta.$$

Trois facteurs de confiance révèlent la validité de l'affinement, l'accord entre l'intensité observée  $I_o$  et l'intensité calculée  $I_c$ :

$$\text{facteur de profil:} \quad R_p = \sum |I_{o,i} - I_{c,i}| / \sum I_{o,i}$$

$$\text{facteur de profil pondéré:} \quad R_{wp} = \sqrt{(\sum \omega_i (I_{o,i} - I_{c,i})^2) / \sum \omega_i I_{o,i}^2}$$

$$\text{facteur espéré:} \quad R_e = \sqrt{(N - P) / \sum \omega_i I_{o,i}^2}$$

N: nombre d'observations

P: nombre de paramètres

Lorsque le rapport  $(R_{wp}/R_e)^2$  tend vers 1, l'affinement est excellent.

Les deux exemples d'affinement (figure III.3) soulignent la façon de procéder: dans les deux cas, trois raies se chevauchent, deux d'entre elles étant pratiquement confondues. L'affinement est obtenu en considérant que les deux raies superposées n'en forment qu'une, les informations résultantes n'étant valables que pour la raie la plus isolée.

Rappelons qu'il n'existe pas de solution unique à un problème d'affinement, les paramètres à affiner, pour l'analyse d'une raie unique et à fortiori de raies se chevauchant, sont inévitablement corrélés. Une matrice de corrélation permet d'évaluer l'importance de l'imbrication de ces paramètres.

#### 1.4. Corrections.

Il est nécessaire d'apporter différentes corrections aux raies brutes de diffraction de telle sorte que l'élargissement de ces raies ne provienne que de caractéristiques du matériau.

##### 1.4.1. Correction des effets instrumentaux.

En plus de l'élargissement dû aux petites tailles ou/et aux microcontraintes, l'ouverture des fentes, la focalisation imparfaite, la non résolution des pics  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , la non monochromaticité de la longueur d'onde, sont des facteurs

d'élargissement de raies regroupés sous le qualificatif d'élargissement instrumental. Pour corriger les raies de cet élargissement, il est pratique d'enregistrer des pics standards à l'aide d'un échantillon de poudre, dans lequel les tailles de particules sont suffisamment grandes pour que les effets de tailles soient négligeables, et supposé sans contrainte interne aux cristallites. En pratique, l'utilisation d'un standard de même nature que les échantillons étudiés est idéale.

Soient  $F(s)$  l'intensité de la raie élargie par le seul effet de taille,  $G(s)$  l'intensité liée à l'élargissement instrumental correspondant à la raie standard,  $H(s)$  l'intensité de la raie comprenant les effets de taille et instrumental;  $H$  et  $G$  sont mesurées,  $F$  est à déterminer.  $H$  est le résultat de la convolution (symbolisée par  $*$ ) de  $G$  par  $F$ :

$$H(s) = G(s) * F(s) \quad \text{soit:} \quad H(s) = \int G(z)F(s-z)dz$$

Lors de l'évaluation des tailles par la largeur intégrale ou à mi-hauteur, il est nécessaire d'associer une fonction analytique au profil de raie pour le corriger des effets instrumentaux. Supposons que les profils des raies du standard et de l'échantillon sont du type gaussien, les largeurs intégrale et à mi-hauteur sont respectivement corrigées par [9]:

$$\beta_f = \sqrt{\beta_h^2 - \beta_g^2} \quad \text{et} \quad \omega_f = \sqrt{\omega_h^2 - \omega_g^2}$$

Si les profils sont de type lorentzien, les largeurs corrigées valent:

$$\beta_f = \beta_h - \beta_g \quad \text{et} \quad \omega_f = \omega_h - \omega_g$$

En réalité, les profils de raies sont souvent une combinaison d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien: profil de Voïgt. Langford et Cox proposent deux méthodes permettant l'estimation de la largeur intégrale du profil corrigé des effets instrumentaux.

#### 1.4.1.1. Méthode de Langford.

Langford [13] suppose que  $F$ ,  $G$  et  $H$  sont des fonctions de Voïgt; elles vérifient les relations suivantes:

$$H_C = G_C * F_C \quad \text{et} \quad H_G = G_G * F_G$$

C et G désignant respectivement les composantes lorentzienne et gaussienne. Rappelons que les largeurs intégrales de  $F_C$  et  $F_G$  sont données par:

$$\beta_C(F) = \beta_C(H) - \beta_C(G) \quad \text{et} \quad \beta_G(F)^2 = \beta_G(H)^2 - \beta_G(G)^2$$

Les composantes de Cauchy et de Gauss de H et G et donc de F (d'après les relations précédentes) peuvent être obtenues à partir du rapport  $2\omega/\beta = \phi$  des profils H et G,  $2\omega$  et  $\beta$  désignant respectivement les largeurs à mi-hauteur et intégrale. Langford propose deux fonctions polynomiales de  $\phi$  (introduisant une erreur d'au plus 1%):

$$\beta_C / \beta = a_0 + a_1\phi + a_2\phi^2$$

$$\beta_G / \beta = b_0 + b_{1,2}(\phi - 2/\pi)^{1/2} + b_1\phi + b_2\phi^2$$

|        |                 |                    |
|--------|-----------------|--------------------|
| avec : | $a_0 = 2,0207$  | $b_0 = 0,6420$     |
|        | $a_1 = -0,4803$ | $b_{1,2} = 1,4187$ |
|        | $a_2 = -1,7756$ | $b_1 = -2,2043$    |
|        |                 | $b_2 = 1,8706$     |

Des formules empiriques permettent ensuite de trouver  $\omega$  et  $\beta$  de F:

$$\beta_G / \beta = -1/2k\pi^{1/2} + 1/2 (\pi k^2 + 4)^{1/2} - 0,234 k \exp(-2,176 k)$$

$$2\omega / \beta = ((1 + k^2)/\pi)^{1/2} (-k\pi^{1/2} + (\pi k^2 + 4)^{1/2}) - 0,1889 \exp(-3,5k)$$

avec:  $k = \beta_C / (\pi^{1/2} \beta_G)$

Par application de la formule de Scherrer, on obtient ainsi une taille apparente de cristallites.

#### 1.4.1.2. Méthode de Cox.

Cox [14] propose une expression des largeurs intégrale et à mi-hauteur de F en fonction des largeurs à mi-hauteur de ses composantes lorentzienne et gaussienne. Par un programme d'affinement, on obtient  $\omega_C$  et  $\omega_G$  de H et G.

Or:  $\omega_C(F) = \omega_C(H) - \omega_C(G)$  et  $\omega_G(F)^2 = \omega_G(H)^2 - \omega_G(G)^2$

On introduit  $\eta$  tel que:

$$F = \eta L + (1-\eta) G$$

D'après Cox:

$$\omega(F) = (\omega_G^5 + 2,69269\omega_G^4\omega_C + 2,42843\omega_G^3\omega_C^2 + 4,47163\omega_G^2\omega_C^3 + 0,07842\omega_G\omega_C^4 + \omega_C^5)^{1/5}$$

$$\eta(F) = 1,36603 \omega_C / \omega - 0,47719(\omega_C / \omega)^2 + 0,11116(\omega_C / \omega)^3$$

avec:  $\beta(F) = \omega(F) / \phi$  et  $\phi = 2(\eta(F) \pi^{1/2} / \ln(2) + (1 - \eta(F))\pi) / (\pi^{3/2} / \ln(2))$

#### 1.4.1.3. La méthode de Fourier.

Elle présente un avantage indéniable, celui de ne pas nécessiter de profil analytique. En effet, les coefficients de la raie corrigée sont directement obtenus par:

$$f(n) = h(n) / g(n)$$

$f$ ,  $g$  et  $h$  étant les transformées de Fourier de  $F$ ,  $G$  et  $H$ .

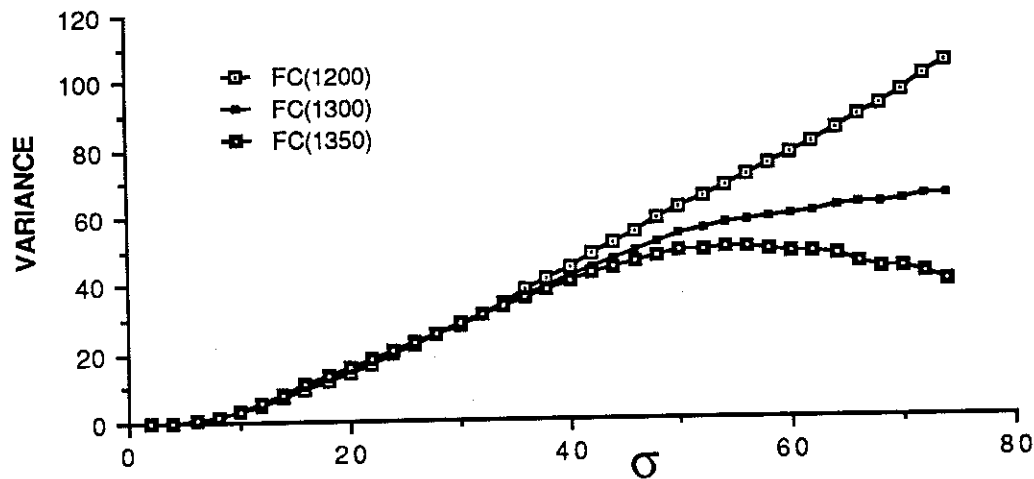
En supposant que les trois raies sont symétriques par rapport à leur barycentre, la partie imaginaire des transformées de Fourier s'annule. Dans cette méthode, méthode de Stokes [15], il suffit donc de faire intervenir les coefficients des cosinus. Ainsi, par une simple division de ces coefficients, il est possible de déterminer un profil de raie affranchi des effets instrumentaux.

#### 1.4.2. Correction du fond continu.

Soit  $I(s)$  le profil expérimental brut; il faut lui retrancher le fond continu  $K(s)$ , pour obtenir  $J(s) = I(s) - K(s)$ . L'estimation de ce fond continu à la seule vue du spectre de diffraction est fort délicate car une raie donnée ne peut s'étendre jusqu'à l'infini et les pieds de raies voisines se superposent inévitablement aux siens. Cependant, Wilson [5] a montré que la variance d'une raie dont les pieds tendent vers 0 comme l'inverse du carré de la distance au barycentre  $\sigma$  de la raie est une fonction affine de  $\sigma$ , lorsque  $\sigma$  est grand:  $W(\sigma) = W_0 + k\sigma$ . Cette méthode est très sensible aux erreurs commises sur le choix du fond continu: s'il est sous-estimé,  $W(\sigma)$  contient un terme positif en  $\sigma^3$ , s'il est surestimé,  $W(\sigma)$  contient un terme négatif en  $\sigma^3$ . Ainsi, le fond continu est obtenu par essais successifs, jusqu'à ce que  $W(\sigma)$  soit linéaire, pour  $\sigma$  grand. L'exemple suivant (figure III.4) souligne l'influence du choix de ce fond continu (FC).

Cette estimation est cependant plus un art qu'une science! En effet, elle peut être faussée par l'insuffisance du nombre de données ou par la présence de raies parasites perturbant le profil des pieds de la raie étudiée.

figure III.4: variance en fonction de l'écart type de la distance au barycentre  $\sigma$  de la raie [113] d'un échantillon YBaCuO pour différents fonds continus:



#### 1.4.3. Correction des effets de coupe.

Une raie est inévitablement enregistrée sur un intervalle angulaire fini  $[-\sigma_1, +\sigma_2]$ . En réalité, les pieds de la raie décroissent vers 0 même en dehors de cet intervalle. La coupe introduite dans la transformée de Fourier entraîne un effet gênant (hook effect) [16]. Pour parer à cette coupe forcée, il est possible de greffer les pieds d'une lorentzienne aux deux endroits de coupe de la raie afin de la prolonger.

L'intensité obtenue  $I_c(s)$  peut être considérée comme le produit d'une raie qui s'étend à l'infini  $I_\infty(s)$  par un créneau  $C(s)$  qui prend les valeurs de +1 dans l'intervalle  $[-\sigma_1, +\sigma_2]$  et 0 ailleurs, ce que nous noterons par [16] :

$$I_c(s) = I_\infty(s) \cdot C(s)$$

Dans l'espace direct, cette expression devient:

$$i_c(t) = i_\infty(t) * \frac{\sin((\sigma_1 + \sigma_2)\pi t)}{\pi t}$$

Le terme en sinus cardinal provoque des oscillations de la transformée de Fourier de la raie non corrigée des effets de coupe. Pour s'en affranchir, il suffit de faire intervenir la lorentzienne  $L(s)$  en dehors du créneau de définition de la raie:

$$L(s) = 2p / [p^2 + (2\pi s)^2]$$

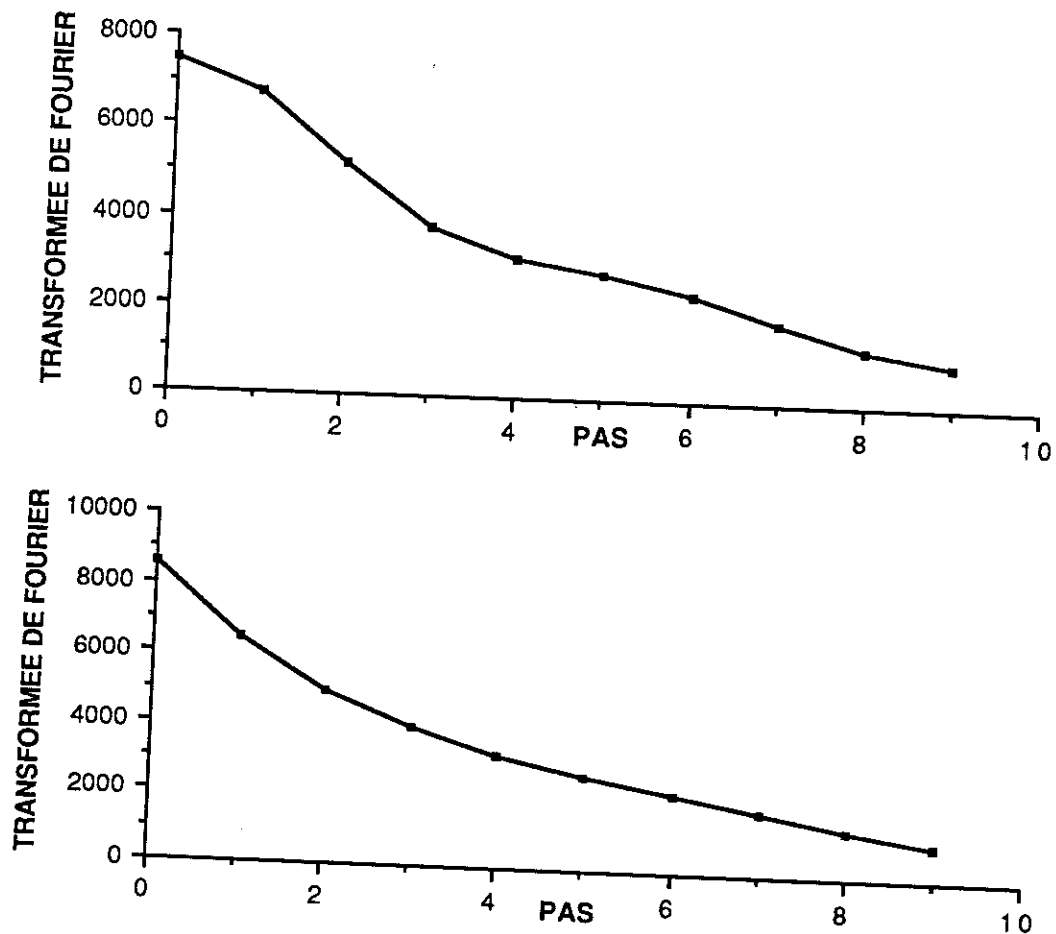
où  $p = ak$ ,  $k$  étant la pente de la variance définie en 1.4.2. et  $a$  une constante d'unité, d'où:

$$I_{\infty}(s) = I_c(s) + L(s)(1-C(s))$$

et dans l'espace réel, on obtient:

$$i_{\infty}(t) = i_c(t) + \ell(t) - \text{TF}(L(s)c(s))$$

figure III.5: transformées de Fourier non corrigée puis corrigée par une lorentzienne en dehors du créneau de définition de la raie.



En pratique, un programme, mis au point par P. Germi du Laboratoire de Cristallographie, permet de calculer les transformées de Fourier de  $I_c(s)$  et de  $L(s)C(s)$ , la transformée de  $L(s)$  étant de la forme  $\exp(-\pi|t|)$ . Cette correction permet une amélioration notable des courbes  $A_n(n)$  en supprimant la tangente horizontale à l'origine et en diminuant sensiblement les oscillations. La figure III.5 illustre les effets de cette correction.

### 1.5. Appareillage.

L'appareillage de granulométrie existant comprend un générateur classique de rayons X, de puissance maximale de 2 kW, un goniomètre avec deux mouvements planaires de rotation couplés ( $\theta, 2\theta$ ) commandé par un moteur pas à pas, un détecteur proportionnel alimenté par une haute tension de 1500V et une chaîne de comptage (préamplificateur, amplificateur).

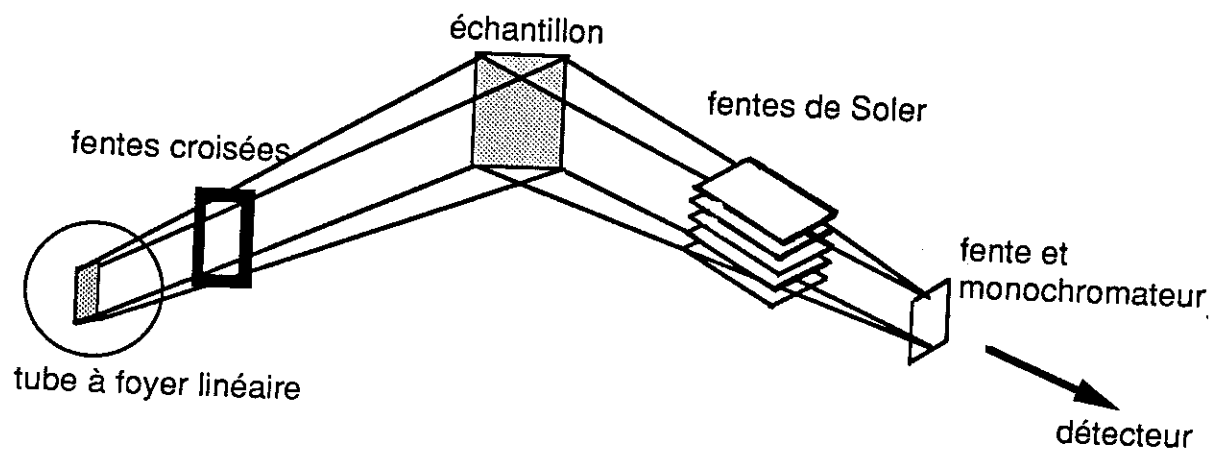
Un micro-ordinateur (Macintosh SE) est placé en aval de cet appareillage pour le pilotage des moteurs, l'acquisition et le traitement des données. Le logiciel MacGonio, mis au point par S. Douillet et C. Mouget du Laboratoire de Cristallographie, permet un pilotage très souple des moteurs.

La radiation utilisée est celle de la raie  $K\alpha$  du cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ . Pour une anode en cuivre, la longueur de pénétration du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  est de l'ordre de  $9\mu\text{m}$ , le faisceau incident étant perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Rappelons que le spectre du tube de rayons X comporte une partie continue (spectre blanc) sur laquelle se superposent les raies caractéristiques de l'anticathode en cuivre.

Un monochromateur arrière à lame de graphite permet d'éliminer les phénomènes de fluorescence. Mais dans notre cas particulier où le cuivre est à la fois présent dans l'anode et dans les échantillons  $\text{YBaCuO}$ , le monochromateur ne permet pas d'arrêter la fluorescence du cuivre. Pour réduire la partie du spectre blanc susceptible d'exciter le cuivre de l'échantillon, on a intérêt à baisser la tension du générateur jusqu'à 30 kV; pour ne garder que la longueur d'onde caractéristique  $K\alpha$  du cuivre, on emploie un filtre de nickel qui absorbe sélectivement la radiation  $K\beta$ .

Des fentes de Soler, placées après l'échantillon, limitent la divergence verticale du faisceau. Ces fentes atténuent cependant fortement l'intensité du spectre, leur utilisation n'a donc pas été systématique.

En pratique, la poudre est tassée dans un porte-échantillon vertical positionné dans le faisceau de façon à ce que la moitié du faisceau primaire soit arrêtée à  $\theta=0^\circ$ . La direction du faisceau incident restant fixe, le détecteur est entraîné à une vitesse angulaire double de celle de l'échantillon de telle sorte qu'il soit à un angle  $2\theta$  lorsque l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident.

Schéma du montage:

La rotation s'effectue pas à pas, le pas et la durée de comptage déterminant la précision. En effet, les photons reçus par le compteur sont répartis dans le temps au hasard; il en résulte que dans un temps donné, le nombre  $N$  de coups enregistré subit des fluctuations dont l'écart moyen est  $\sqrt{N}$ . La précision relative de mesure ( $1/\sqrt{N}$ ) est d'autant meilleure que  $N$  est grand. Pour travailler à précision constante, il faudrait donc faire varier le temps de comptage en fonction de l'intensité des pics. En pratique, ce temps de comptage est souvent constant.

Notons encore que l'utilisation d'un standard pour corriger les effets instrumentaux, l'estimation du fond continu sont des sources d'erreurs systématiques. Elles ne sont pas directement calculables, mais peuvent être minimisées en procédant expérimentalement avec soin et en multipliant les mesures.

## 2. Résultats et discussion.

L'objectif premier de ce travail était de mettre en évidence, dans les composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , l'existence éventuelle de domaines cristallographiques cohérents, de taille inférieure à celle des grains macroscopiques observables par microscopie électronique. De tels cristallites peuvent être à l'origine de limitations de la densité de courant critique lors du passage d'un cristallite à un autre.

Les différents traitements thermiques appliqués au lot RP 200 41/8 devaient montrer l'influence de la température et de la durée des recuits sur les cristallites. Les résultats obtenus n'allant pas dans le sens espéré, nous avons entrepris une étude analogue sur des composés substitués par du fer et pour lesquels la microstructure, et plus particulièrement la configuration des macles, était connue. Les résultats obtenus nous ont permis de conclure quant à la nature des cristallites et de mener une étude approfondie sur un autre lot RP Su 69/70.

### 2.1. Granulométrie du lot RP 200 41/8.

Rappelons le profil des recuits effectués sous oxygène:

recuit1: montée 60°C/h, palier à 930°C pendant 10h, descente -60°C/h.

recuit4: montée 60°C/h, palier à 1000°C pendant 2h, descente -20°C/h.

La durée du recuit et la température du palier influencent la taille des grains; qu'en est-il des cristallites? Les raies [002], [013], [113] ont été étudiées. Le standard utilisé est une poudre  $\text{YBaCuO}$  synthétisée au laboratoire puis réduite sous argon très pur. Les largeurs intégrales des raies de ce composé sont en général nettement inférieures à celles du composé étudié.

| raies                | lot brut |       |       | recuit 1 |       |       | recuit 4 |       |       |
|----------------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| tailles Å            | [002]    | [013] | [113] | [002]    | [013] | [113] | [002]    | [013] | [113] |
| T Langford           | 535      | (3)   | 555   | 1010     | 548   | 784   | (3)      | 1022  | 996   |
| T Cox                | 431      | 426   | 544   | 1108     | 491   | 660   | (3)      | (3)   | (3)   |
| T Fourier            | (1)      | (2)   | 565   | 780      | (2)   | 794   | 868      | (2)   | 1226  |
| T Gangulee ou Rondot | (1)      | (2)   | 740   | (3)      | (2)   | 856   | (3)      | (2)   | (3)   |
| $\sqrt{C} (10^{-3})$ |          |       | 1.6   |          |       | 2.1   |          |       |       |

(1) raie mal définie

(2) raie chevauchant une raie voisine

(3) résultat non satisfaisant

Ces résultats tendent à montrer que la taille du cristallite augmente avec la température de recuit. Les résultats du lot brut sont cohérents avec les observations faites par microscopie: les grains ont l'allure d'éponges mal cristallisées. Les cristallites de la poudre non recuite ont une taille moyenne comprise entre 500 et 700Å. Le recuit 1 a permis un grossissement de cette taille moyenne surtout dans la direction [00 $\bar{2}$ ]. Les valeurs importantes obtenues pour la raie [002] (recuit 1) par les méthodes de Langford et Cox soulignent l'importance de disposer d'un très bon standard; dans ce cas, il est possible que les largeurs des raies étudiée et standard soient trop proches. Par ailleurs, les microcontraintes contribuent à l'élargissement des raies de diffraction.

Le programme d'affinement a également permis l'obtention de tailles de cristallites dans la direction [013], par les méthodes de Langford et de Cox.

Les différences de tailles de cristallites entre recuits 1 et 4 ne permettent cependant ni de comprendre la nature du cristallite, ni sa forme. Comment expliquer les variations de tailles dans les différentes directions?

A ce stade de notre recherche, il n'existe aucune corrélation évidente entre tailles des cristallites dans les différentes directions et les recuits .

### **Quelques interrogations quant à la présence des macles...**

Les imperfections, comparées au monocristal parfait, du type: petit cristallite, microdéformation...influencent fortement les profils de diffraction, surtout en ce qui concerne l'élargissement des raies. L'importance de la présence des macles est plus difficilement exprimable car elle dépend du type de macle, du réseau cristallin, de l'échantillon monocristallin ou polycristallin.

Un cliché de diffraction issu d'une chambre de précession du plan (a,b)\* d'un monocristal orthorhombique en rotation autour de l'axe c démontre clairement que chaque individu diffracte les rayons X dans une direction correspondant à son orientation.

Par contre: -dans les directions [100] et [010], ces quatre individus sont à deux angles de Bragg distincts : 11,64° et 11,46°

-dans la direction [110], un seul angle de Bragg est représenté: 16,3 °  
Notons respectivement par A et B les domaines parallèles et perpendiculaires à [110]. Le problème inhérent d'une poudre, qui par nature contient un très grand nombre de cristallites supposés représenter de façon équiprobable toutes les directions de l'espace, est de savoir si la cohérence cristallographique du faisceau

diffraqué par les domaines A peut être conservée lorsqu'il passe par des domaines B.

Ainsi, l'élargissement des pics de Bragg peut être dû

- à un cristallite contenant plusieurs macles, l'élargissement étant caractéristique d'un cristallite contraint par la présence de macles à l'intérieur.

- à chaque individu maculé de petite taille, cette dernière hypothèse étant la plus compatible avec les résultats trouvés à moins que les cristallites de nos céramiques soient exceptionnellement petits.

## 2.2. Microstructure des composés $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ , $0 \leq x \leq 0.05$ .

La microstructure des composés substitués par du fer a déjà fait l'objet de nombreux travaux [17], [18]. L'intérêt de cette étude est de confronter nos résultats de tailles de cristallites aux observations microscopiques, dans le but de cerner la nature du domaine cohérent de diffraction pour une assemblée de grains  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de la relier éventuellement à la distribution des plans de macles de ces poudres. Pour cela, nous nous sommes limités à l'étude de profils des raies [100], [200], [110] et [113] correspondant à la diffraction de plans réticulaires particulièrement perturbés par la présence de macles. Pour obtenir des informations concernant une raie isolée, non perturbée par ses voisines, l'étude de ces raies n'est possible que pour  $x < 0.02$  et  $x \geq 0.03$ , en utilisant un programme d'affinement (XRFIT); pour ces pourcentages, la coexistence de phases orthorhombiques et quadratiques ainsi que la distribution des paramètres de mailles rendent tout affinement très aléatoire. Pour  $x = 0.015$ , certains résultats ne sont pas satisfaisants (trop grande corrélation entre les paramètres à affiner) et pour  $x \geq 0.03$ , l'élargissement des raies devenant trop proche de l'élargissement instrumental, les résultats du calcul de certaines tailles divergent.

L'échantillon standard est un composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  dans lequel ni les macles ni la distribution de paramètres de mailles ne viennent perturber l'élargissement des raies.

Les tailles de cristallites sont calculées à partir des données issues de l'affinement (angle de Bragg, largeur à mi-hauteur et largeur intégrale) et en se basant sur le modèle de Langford.

$$T_{\beta} = 1/V \iint M^2 dy dz$$

V représente le volume du cristallite

M représente l'épaisseur du cristallite dans la direction perpendiculaire aux plans de diffraction.

Les résultats obtenus par la méthode de Cox sont similaires aux précédents, ceux obtenus par l'analyse de Fourier d'un profil reconstruit à partir des données de l'affinement et en tenant compte du facteur d'asymétrie diffèrent légèrement des tailles précédentes du fait de l'accumulation des étapes intermédiaires. Le tableau suivant contient les tailles obtenues par la méthode de Langford à partir de la largeur intégrale.

| raie<br>$T_{\text{Langford}} (\text{\AA})$ | [100] | [200] | [110] | [113] |
|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 0% Fe                                      | 561   | 513   | 1056  | 1328  |
| 0,5% Fe                                    | 502   | 485   | 877   | 1367  |
| 1% Fe                                      | 406   | 373   | 437   | 1520  |
| 1,5% Fe                                    | 318   | 352   | (1)   | 1767  |
| 2% Fe                                      | (1)   | (1)   | (1)   | 1004  |
| 2,5% Fe                                    | (1)   | (1)   | (1)   | 1123  |
| 3% Fe                                      | 1035  | 686   | (2)   | (2)   |
| 5% Fe                                      | (2)   | 1031  | (2)   | (2)   |

(1) les corrélations entre les paramètres à affiner sont trop importantes.

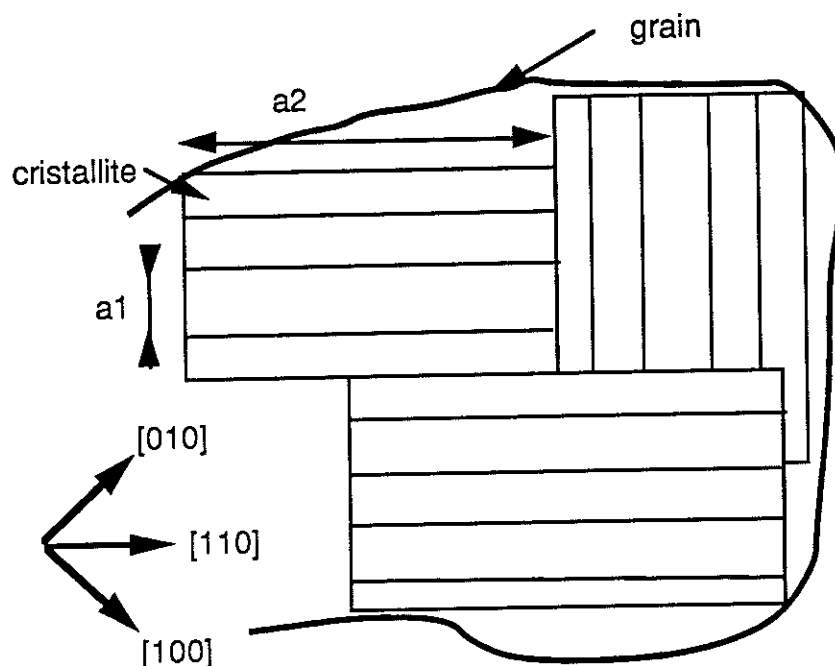
(2) les tailles sont trop grandes pour pouvoir être mesurées par cette méthode.

Dans la direction [h00], si l'élargissement de la raie ne provenait que de la taille du cristallite, les tailles devraient être équivalentes quelque soit l'ordre des raies considérées et notamment [100] et [200]. La légère différence s'explique par une distribution des paramètres de mailles qui est d'autant plus marquée que l'angle de Bragg est grand. Cette distribution des paramètres souligne la présence simultanée de domaines quadratiques et orthorhombiques. Par la suite, nous ne tiendrons compte que des tailles données par la raie [100].

Dans la direction [110], les tailles sont nettement plus grandes et l'élargissement des raies atteint l'élargissement instrumental pour  $x \geq 0.03$ .

Il en est de même pour la direction [113]: la moyenne des tailles est de l'ordre de 1350 Å pour  $x \leq 0.025$  et très grande pour les pourcentages supérieurs.

Considérons les cristallites diffractants comme une distribution de parallélépipèdes de largeur  $a_1$ , profondeur  $a_2$ , hauteur  $a_3$  et orientés pour la moitié d'entre eux parallèlement à la direction [110] et pour l'autre moitié perpendiculairement à cette même direction.



Le faisceau monochromatique irradie un grand nombre de cristallites d'orientation aléatoire; pour tout plan (hkl), seul un petit nombre de cristallites se trouve en condition de Bragg. La puissance totale diffractée par la réflexion (hkl) est proportionnelle au volume effectif de matériau diffractant. En supposant que dans le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , le nombre moyen de mailles élémentaires dans chaque domaine de macle est le même ou encore que le volume diffractant de chaque cristallite est identique, la largeur intégrale de chaque raie est directement reliée à la puissance diffractée par chaque domaine.

En supposant le modèle de macle précédent et en se rappelant que les directions [013] et [113] correspondent respectivement à la diagonale d'une face et à la diagonale d'un cube d'arête  $a$  ( $a \equiv b \equiv c/3$ ), il vient que les tailles dans les différentes directions sont reliées comme suit:

direction [100]:  $T_\beta = a_1\sqrt{2}$

direction [103]:  $T_\beta = 2.a_1$  si  $a_3 > a_1$   
 $T_\beta = 2.a_3$  sinon

direction [110]:  $T_\beta = (a_1 + a_2)/2$

direction [113]:  $T_\beta = \sqrt{3}/(2\sqrt{2}).(a_1+a_2)$  si  $a_3\sqrt{2} > a_2 > a_1$   
 $T_\beta = \sqrt{3}/(2\sqrt{2}).(a_1+a_3\sqrt{2})$  si  $a_2 > a_3\sqrt{2} > a_1$   
 $T_\beta = a_3\sqrt{3}$  sinon

Ces équations admettent une solution unique ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ) à condition que la précision sur les tailles soit supérieure à 10%.

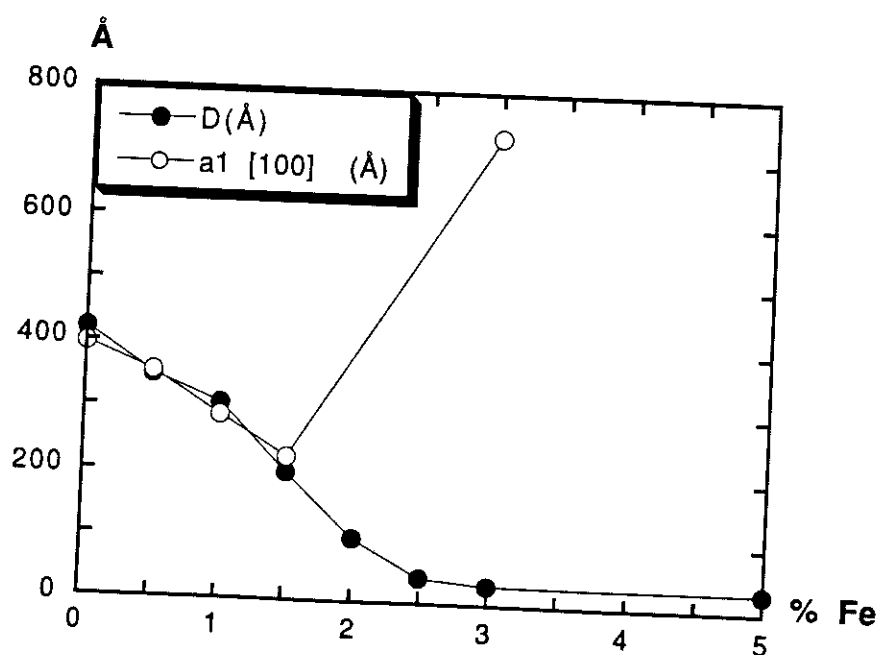
Rappelons les résultats obtenus par microscopie électronique en transmission: l'espacement moyen  $D$  entre deux plans de macle est fonction du taux de substitution du fer comme suit:

| % Fe            | 0   | 0,5 | 1   | 1,5 | 2   | 2,5 | 3  | 5  |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| $D(\text{\AA})$ | 420 | 350 | 307 | 200 | 100 | 40  | 30 | 30 |

### Discussion

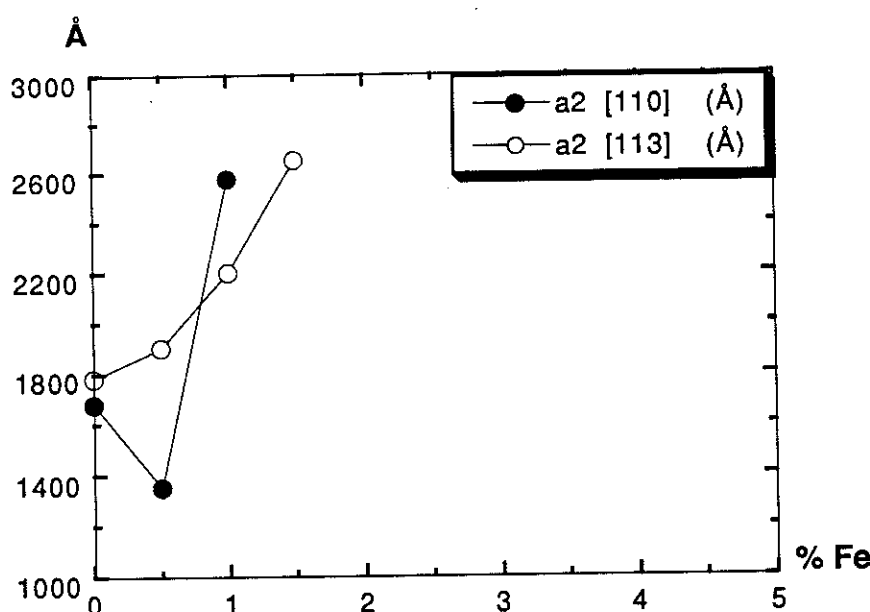
La mise en parallèle des tailles obtenues par diffraction électronique et diffraction de rayons X montre que le modèle du cristallite semble convenir. En effet, pour  $x \leq 0.02$ , la dimension  $a_1$  du cristallite et la distance entre plans de macles sont très proches (figure III.6). Pour des pourcentages plus élevés ( $x \geq 0.03$ ) et bien que les domaines quadratiques et orthorhombiques continuent à coexister (plans de macles entrecroisés et très serrés), la perturbation moyenne est suffisamment faible pour que la largeur des raies de diffraction des rayons X ne provienne que d'un grand domaine grossièrement quadratique.

Figure III.6:



Le paramètre  $a_2$  (ou  $a_3$ ) accessible par les tailles mesurées dans les directions [110] ou [113] est approximativement compris entre 1500 et 3000 Å en fonction du pourcentage de fer (figure III.7); il dépend certainement beaucoup des différents paramètres intervenant lors de la synthèse des échantillons. Par ailleurs, pour les cas considérés, la distance  $a_3$  semble supérieure à  $a_2$  et ne pas intervenir dans la taille du cristallite selon [113]. Les défauts structuraux ou d'inhomogénéité dans la direction [001] existent réellement, mais ne sont pas prépondérants dans les échantillons étudiés.

Figure III.7:



### 2.3. Granulométrie du lot RP Su 69/70.

Rappelons le profil des recuits effectués sur ce lot:

recuit 1: montée 60°C/h, palier à 1020°C pendant 2h, descente -20°C/h (O<sub>2</sub>).

recuit 2: montée 60°C/h, palier à 930°C pendant 5h, descente -20°C/h (O<sub>2</sub>).

recuit 3: recuit 1 puis palier à 750°C pendant 15h (Ar).

recuit 4: recuit 1 puis palier à 750°C pendant 15h puis pendant 12h (Ar).

Les raies étudiées sont les suivantes: [001], [002], [003], [100], [103], [110] et [113]. Certaines de ces raies ne sont accessibles que par un affinement car elles chevauchent plus ou moins des raies voisines; il s'agit des raies [003], [100], [103]

et [110]. Cependant, toutes les raies étudiées sont systématiquement affinées par un profil de pseudo-Voigt de façon à comparer les résultats de tailles obtenues à partir des données brutes et issues de l'affinement et de déterminer ainsi expérimentalement la validité de l'affinement.

Par ailleurs, le standard est le même que celui utilisé pour le lot 200 41/8 : YBaCuO obtenu par voie solide et réduit sous argon, à l'exception de la raie [113], pour laquelle nous avons parfois préféré un échantillon SrTiO<sub>3</sub> car la raie [113] du standard préconisé est très mal définie.

La comparaison des tailles est effectuée à partir des quatre échantillons ayant subi quatre recuits différents mais issus du même précurseur Su 69/70. Les tailles prises en considération prioritairement sont celles issues des données brutes (non affinées) lorsqu'elles existent.

Rappelons que la limite supérieure de résolution de l'appareillage est inférieure à 1500Å et qu'au-delà de 1000Å, les résultats peuvent déjà être aberrants. Ainsi, certaines tailles supérieures à 1000Å, indiquées par la suite, perdent tout sens, leur seul intérêt étant de souligner les tailles très grandes des cristallites en question. De plus, l'étude des tailles par l'analyse de Fourier n'est possible qu'à condition que le profil soit isolé et bien défini; ceci limite l'étude par cette méthode aux raies [001], [002] et [113] lorsqu'elles sont bien définies.

| raie<br>échantillon         | [001] | [002] | [003] | [100] | [103] | [110] | [113] |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| recuit 1                    |       |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>β</sub> (Å)          | (1)   | 754   | 1172  | 649   | 890   | 813   | 1064  |
| T <sub>F</sub> (Å)          |       | 713   |       |       |       | 712   | 1088  |
| T <sub>c</sub> (Å)          |       |       |       |       |       | 736   | 1315  |
| C(10 <sup>-4</sup> ) d=117Å |       |       |       |       |       | 7     | 6     |
| recuit 2                    |       |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>β</sub> (Å)          | (1)   | 1005  | 883   | 953   | (2)   | 910   | 1424  |
| T <sub>F</sub> (Å)          |       |       |       |       |       |       | 1292  |
| recuit 3                    |       |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>β</sub> (Å)          | 992   | 765   | 676   | (2)   | 817   | 545   | 753   |
| T <sub>F</sub> (Å)          | 929   | 668   |       |       |       |       | 700   |
| T <sub>c</sub> (Å)          | 1020  |       |       |       |       |       |       |
| C(10 <sup>-4</sup> ) d=90Å  | 16    |       |       |       |       |       |       |
| recuit 4                    |       |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>β</sub> (Å)          | 1458  | 1667  | 1346  | (2)   | (2)   | (2)   | (2)   |
| T <sub>F</sub> (Å)          | 1434  | 1492  |       |       |       |       |       |
| T <sub>c</sub> (Å)          | 1570  | 1617  |       |       |       |       |       |
| C(10 <sup>-4</sup> ) d=90Å  | 12    | 13    |       |       |       |       |       |
| lot brut                    |       |       |       |       |       |       |       |
| T <sub>β</sub> (Å)          | (3)   | (3)   | (3)   | (3)   | 261   | 456   | 336   |

(1) la raie [001] se perd dans le fond continu pour des échantillons oxygénés.

(2) l'élargissement est trop proche de l'élargissement instrumental.

(3) le précurseur est trop mal cristallisé pour permettre l'étude de ces tailles.

Les tailles de cristallites de l'échantillon précurseur sont approximativement comprises entre 300 et 550Å, tailles comparables à celles déterminées à partir d'autres précurseurs de Rhône-Poulenc n'ayant subi aucun recuit.

L'effet parapluie (élargissement des raies aux bas angles) est spécialement marqué pour la raie [001]: l'élargissement d'une telle raie n'a donc de sens que relativement aux autres raies [001].

Considérons les raies d'ordre [00 $\ell$ ] ( [001], [002], [003]):

Dans la direction  $c$ , les cristallites issus des recuits 1, 2 et 3 sont de tailles voisines, les cristallites issus du recuit 4 étant plus grands. Ainsi, il semble que la présence d'oxygène dans les sites O4 influence non seulement le plan (110) mais également la direction [00 $\ell$ ]. Une forte réduction (élimination des atomes d'oxygène O4) améliore la cristallisation dans la direction  $c$ , alors que les tailles déterminées dans cette même direction, à partir des autres recuits, seraient significatives d'une longueur de cohérence plus faible des plans dans la direction  $c$ .

Considérons les raies [100], [110] et [103] (les données sont uniquement issues d'affinement et donc à explorer avec précaution):

Les élargissements de ces raies pour le recuit 4 sont très petits, et tendent vers l'élargissement instrumental: les tailles obtenues n'ont donc plus de réelle signification physique car la déconvolution avec un standard, dont les tailles de cristallites sont trop proches des tailles étudiées, aboutit à des aberrations. Les plans de macles ayant disparu, le domaine cohérent de diffraction pourrait correspondre au grain (observable par microscopie) ou à une fraction de celui-ci.

De plus, les tailles des cristallites issus des recuits 1 et 2 dans la direction [100] sont de l'ordre l'espacement entre plans de macle.

Dans la direction [110], les tailles augmentent progressivement de l'échantillon recuit 3, puis 1, 2 et 4.

Considérons les raies [113]:

Les échantillons après les recuits 4 et 2 ont des tailles dans cette direction très proches et nettement plus grandes que celles des échantillons ayant subi les recuits 1 et 3.

Finalement:

- la comparaison des échantillons issus des recuits 1 et 2 semble montrer que le cristallite croît d'autant mieux que la température de recuit est élevée, ce qui

est cohérent avec le fait que la cristallisation, l'arrangement structural s'améliorent avec la température.

- les domaines cohérents de diffraction sont nettement plus grands pour l'échantillon le plus réduit; or, d'après les observations microscopiques, les grains ne grossissent pas lors de la réduction. La présence des macles, leur arrangement, leur espacement semblent par contre directement reliés aux tailles de cristallites.

L'application du modèle de macle, établi pour les composés substitués par du fer, conduit à:

|           | recuit1 | recuit2 | recuit3 | recuit4 | brut |
|-----------|---------|---------|---------|---------|------|
| $a_1$ (Å) | 459     | 674     | 408     |         |      |
| $a_2$ (Å) | 1171    | 1146    | 681     |         |      |
| $a_3$ (Å) | 754     | 1000    | 765     | 1500    | 350  |

L'échantillon issu du recuit 4 est suffisamment réduit pour ne plus être maculé, ses cristallites sont trop gros pour pouvoir être mesurés et peuvent s'apparenter aux grains macroscopiques.

Les trois autres échantillons donnent des informations quant au domaine de macle. La taille moyenne obtenue pour  $a_1$  est légèrement inférieure à l'espacement entre plans de macle observables par MET: le volume diffractant peut donc être perturbé par des défauts locaux ou la statistique de l'observation par MET n'est pas satisfaisante.

Le paramètre calculé  $a_2$  est également inférieur à la longueur sur laquelle les plans de macle restent parallèles d'après les clichés de microscopie: ceci suggère que le modèle utilisé est trop strict et qu'il faudrait faire intervenir un paramètre supplémentaire afin de distinguer entre la périodicité de changement de direction des plans de macle et la longueur de ces mêmes plans. Cependant,  $a_2$  et  $a$ , le rayon du grain dans lequel la supraconductivité se développe, déterminé par mesure d'aimantation, sont du même ordre de grandeur;  $a_2$  pourrait donc indiquer les limites du volume supraconducteur dans une approximation de cristallites parallélépipédiques et non sphériques.

Les clichés de diffraction électronique montre également des défauts structuraux selon l'axe c: des couches supplémentaires contenant des atomes d'yttrium, de barium, de cuivre, ou encore un plan de macle s'arrêtant à cause d'une distorsion parallèle à l'axe c peuvent limiter la longueur de cohérence cristallographique  $a_3$ , selon cet axe.

Concernant l'évaluation des microdéformations, seules quelques raies dont les coefficients de Fourier sont "impéccables" ont pu être utilisées. Ces microcontraintes et par conséquent les variations de distances entre plans réticulaires  $\Delta d$ , semblent plus importantes dans la direction  $[00\bar{c}]$ :

$$\Delta d \text{ (sur } 100\text{\AA}) = 0,44 \text{ \AA} \quad \text{échantillon recuit 3}$$

$$\Delta d \text{ (sur } 100\text{\AA}) = 0,38 \text{ \AA} \quad \text{échantillon recuit 4}$$

comparées à la direction  $[110]$ :

$$\Delta d \text{ (sur } 100\text{\AA}) = 0,08 \text{ \AA} \quad \text{échantillon recuit 1}$$

ou à la direction  $[11\bar{3}]$ :

$$\Delta d \text{ (sur } 100\text{\AA}) = 0,08 \text{ \AA} \quad \text{échantillon recuit 1}$$

Le système crée des macles dans le plan  $(110)$  pour minimiser la distorsion, due à la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire selon  $b$ : la présence de ces macles expliquent que les contraintes soient minimales dans le plan  $(110)$ .

Des études de tailles similaires sur des composés  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-8}$  et  $YBa_2Cu_4O_8$  montrent que les élargissements dans le plan  $(a, b)$  sont proches des élargissements instrumentaux, les tailles selon  $c$  étant très variables, de l'ordre de  $700\text{\AA}$ . Cette taille selon  $c$  est significative d'un certain désordre cristallographique peut-être dû aux atomes d'oxygène ou à une imbrication de blocs dans lesquels la distance entre deux atomes d'yttrium est variable (observation de franges, chapitre II).

## 2.4. Conclusion.

Il est donc apparu que cette méthode d'étude de profils donne accès aux dimensions du volume limité par deux plans de macles. L'intérêt de cette approche, comparée aux observations par microscopie, est de donner une information concernant un grand nombre de cristallites et d'améliorer ainsi la statistique du résultat. De plus, elle donne des informations quant à la longueur de cohérence des plans de macle et du domaine cristallin selon l'axe  $c$ .

De nombreux auteurs ont essayé de cerner l'influence de ces macles sur les propriétés supraconductrices. Il est communément admis que la densité de courant critique, dans les supraconducteurs à haute température critique, est limitée par des jonctions faibles aux joints de grains. Cette conclusion résulte du fait que la densité de courant inter-grain est nettement inférieure à celle du courant intra-grain

[21 à 24]. De plus, les défauts locaux sont d'autant plus importants que la longueur de cohérence est faible, de l'ordre de la taille de la maille élémentaire. Le comportement observé dans de nombreux supraconducteurs pourrait résulter d'un réseau irrégulier de jonctions Josephson au niveau de défauts plans tels que les macles [25].

Des mesures de pénétration de flux dans des composés  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ont montré que la circulation du courant se fait sur une échelle inférieure au grain lorsqu'ils dépassent la gamme 3-12  $\mu\text{m}$  [26]. Des mesures de transport sur des échantillons massifs  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ont montré que le domaine intra-macle détermine un réseau de percolation pour les jonctions Josephson [27]. Kupfer et al [23] affirment l'existence de jonctions intra-grain dans les matériaux massifs et les monocristaux. Cependant, il n'a pu être établi aucune corrélation entre l'espacement des plans de macles et les densités de courant critique. Le découplage pourrait avoir lieu non pas à chaque plan de macle comme proposé par Deutscher et Müller [28], mais pour les paquets de plans de macle parallèles et orthogonaux.

Ainsi, même si des calculs théoriques montrent que les macles introduisent des mini gaps dans la structure électronique des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [29], le rôle joué par les jonctions entre plans de macle demeure incertain. L'interconnexion entre le taux d'oxygène, le traitement thermique et l'espacement entre plans de macle rend difficile la compréhension spécifique de chacun.

### 3. Références de chapitre III.

- A. Guinier, Théorie et technique de radiocristallographie, Dunod, Paris, 1984.
- B.E. Warren, X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- H.P. Klug, L.E. Alexander, X-ray diffraction procedures, John Wiley & Sons, 1967.
- A.J.C. Wilson, Théorie mathématique de la diffractométrie des poudres aux rayons X, Dunod, 1964.
- [1] A. Guinier, Théorie et technique de radiocristallographie, chap. XII, Dunod, Paris, 1984.
- [2] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **98**, 1918.
- [3] M. Von Laüe, Ann. Phys. Leipzig **26**, 55, 1936.
- [4] M. Tournarie, C. R. Acad. Sci. **242**, 2016 et 2161, 1956.
- [5] A.J.C. Wilson, Proc. Phys. Soc. **80**, 286, 1962.
- [6] E.F. Bertaut, Acta Cryst. **3**, 14, 1950 et **5**, 117, 1952.
- [7] B.E. Warren, B.L. Averbach, J. Appl. Phys. **20**, 885, 1949.
- [8] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Phys. **11**, 102, 1978.
- [9] A. Gangulee, J. Appl. Cryst. **7**, 434, 1974.
- [10] J. Mignot, D. Rondot, Acta Metallurgica **23**, 1321, 1975.
- [11] B.E. Warren, B.L. Averbach, Jour. Appl. Phys. **21**, 595, 1950 et **23**, 497, 1952
- [12] J.I. Langford, D. Louër, Powder Diff. **1**(3), 211, 1986.
- [13] J.I. Langford, J. Appl. Cryst. **1**, 48, 1968.
- [14] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, J. Of Appl. Cryst. **20**, 79, 1987.
- [15] A.R. Stokes, Proc. Phys. Soc. London **61**, 382, 1948.
- [16] R.A. Young, R.J. Gerdes, A.J.C. Wilson, Acta Cryst. **22**, 155, 1967.
- [17] W.W. Schmahl, A. Putnis, E. Salje, P. Freeman, A. Graeme-Barber, R. Jones, K.K. Singh, J. Blunt, P.P. Edwards, J. Loram, K. Mirza, Philosophical Magazine Lett. **60**, 24, 1989.
- [18] Youwen Xu, M. Suenaga, J. Taftø, R.L. Sabatini, A.R. Moodenbaugh, P. Zolliker, Phys. Rev. B **39**, 6667, 1989.
- [19] Y. Zhang, W. Wong-NG, B. Morosin, C.R. Hubbard, J.M. Steward, S.W. Freiman, Physica C **152**, 130, 1988.
- [20] T.M. Shaw, S.L. Shinde, D. Dimos, R.F. Cook, P.R. Duncombe, C. Kroll, J. Mat. Res. **4**, 248, 1989.
- [21] S. Ahmed, S. Bungre, B. Cyca, R. Meisels, A. Tacconelli, A.D. Caplin, Superconduct. Sci. Tech. **1**, 281, 1989.
- [22] R.B. Stephens, Cryogenics (Supp.) **29**, 399, 1989.
- [23] H. Kupfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, C. Keller, R. Meier-Hirmer, B. Runtsch, A. Turowski, U. Wiech, T. Wolf, Cryogenics **28**, 650, 1988; **29**, 268, 1989.

- H. Kupfer, I. Apfelstedt, R. Flükiger, R. Meier-Hirmer, W. Schauer, T. Wolf, H. Wühl, *Physica C* **153**, 367, 1988.
- [24] E. Schimizu, D. Ito, *Phys. Rev. B* **39**(4), 2921, 1989.
- [25] G. Deutscher, *Physica C* **153**, 15, 1988..
- [26] M. Daeumling, J. Seuntjens, D.C. Larbalestier, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 590, 1988.
- [27] J. Aponte, H. Abache, M. Octavio, *Cryogenics(Supp.)* **29**, 334, 1989.
- [28] G. Deutscher, K.A. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1745, 1987.
- [29] F.M. Mueller, *Phys. Rev. B* **37**, 5837, 1988.

# **Chapitre IV**

## **Texture**



## Chapitre IV: Texture.

**Texture (Crystallography).** Deviation from random distribution of orientations in polycrystalline solids implies that certain orientations are preferred. Statistically, preferred orientation, or texture, in a polycrystalline solid may be described in terms of the distribution of fractions of the specimen volume over all possible orientations. An orientation is characterized by fixing the direction of two crystal planes (or their poles) with respect to a suitable co-ordinate system. For instance, the axes of a reference co-ordinate system for a strip of rolled metal may be suitably selected parallel to the rolling direction, the normal direction and the transverse direction, since these axes correspond to the symmetry of the deformation process...If the volume fraction of the material in each orientation would have to be presented in a graphical form, a four dimensional graph would be required, or a three dimensional graph with contour surfaces. In practice, the completeness of description of a texture by means of such an "inverse pole figure" is, in general, sacrificed for ease of handling. Two-dimensional "pole figures" are used, which give by means of contour lines the distribution (density) of poles of  $\{hkl\}$  planes in all directions with respect to the axes of the reference co-ordinate system.

P.A. Beck, Encyclopædic Dictionary of Physics, Pergamon Press (1962).

La détermination des orientations préférentielles est un problème ancien, principalement lié à la métallurgie, à l'étude de tôles laminées ou à la recherche de l'axe d'une fibre. De nombreuses propriétés physiques de solides cristallins sont anisotropes: leurs mesures dépendent des directions cristallographiques considérées. Le résultat de la mesure effectuée sur des échantillons polycristallins, représente une valeur moyenne des propriétés de chaque cristallite, pondérées par une fonction de distribution des orientations. Les propriétés d'un matériau sans orientation seront macroscopiquement quasi-isotropes, celles d'un matériau texturé seront macroscopiquement anisotropes.

L'anisotropie très marquée des propriétés supraconductrices des oxydes de la famille Y-Ba-Cu-O a permis un regain d'intérêt pour l'étude des orientations. La structure cristalline en couche de ces composés implique une anisotropie substantielle des densités de courant critique mesurées parallèlement et

perpendiculairement à l'axe  $c$ . La chute de cette densité de courant critique aux joints de grains est d'autant plus marquée que la désorientation de deux grains voisins est importante. Un effort d'orientation des cristallites de ces composés s'avère indispensable pour augmenter la densité de courant critique et ainsi permettre aux nouveaux supraconducteurs de devenir technologiquement viables.

### **1. Détermination des textures par la diffraction de rayons X** [1], [2], [3], [4].

L'existence d'une texture peut être mise en évidence de différentes façons. Dans les expériences de Debye et Scherrer utilisant les films photographiques, la non uniformité d'un anneau de diffraction traduit des textures plus ou moins prononcées mais ne permet aucune étude quantitative de la répartition statistique des cristallites au sein d'un échantillon polycristallin. De même, les rapports des intensités intégrées de différentes raies de diffraction, comparés aux mêmes rapports obtenus à partir des intensités théoriques, peuvent mettre en évidence une orientation préférentielle: si ces rapports sont identiques, le matériau ne présente aucune texture, dans le cas contraire, on peut conclure à l'existence d'orientations préférentielles.

Seules les figures de pôles permettent l'analyse quantitative de la répartition dans un demi espace des plans  $(hkl)$  d'un échantillon polycristallin. L'étude de plusieurs figures de pôles indépendantes, relatives au même échantillon, permet une compréhension fine des propriétés physiques, de l'influence du traitement thermique et de la morphologie des échantillons.

#### **1.1. Représentation des textures: figure de pôles.**

Une figure de pôles traduit quantitativement par une projection stéréographique la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique d'un aggrégat polycristallin. Pour un échantillon texturé, il apparaît des pôles d'intensité maximale correspondant aux directions préférentielles des cristaux.

Soit un élément de volume d'un échantillon polycristallin rapporté à trois axes rectangulaires  $OXYZ$ . Les réseaux réciproques à tous les cristaux élémentaires présents dans l'élément de volume sont positionnés dans un trièdre de référence  $oxyz$ . Tous les noeuds (chaque noeud correspondant à un cristallite)

d'indices (hkl) donnés sont à la surface d'une sphère de rayon  $1/d_{hkl}$ . Si pour un volume  $dV$  de l'échantillon, on compte  $dn$  noeuds (hkl) dans l'angle solide  $d\Omega$  autour d'une direction  $ON$  donnée, la densité au point  $N$  de la figure de pôles est proportionnelle à  $dn/(dV.d\Omega)$ . Ainsi, l'intensité diffractée, en tout point de l'espace, est directement proportionnelle au volume des cristallites diffractants c'est à dire dont l'orientation vérifie la condition de Bragg.

La figure de pôles est représentée par sa projection stéréographique sur un plan oxy (surface d'un échantillon fritté, d'une fibre, d'une céramique...). La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau, lieux des points de la surface de la sphère où la densité de pôles atteint des valeurs données. La figure de pôles est centrosymétrique car au nœud (hkl) correspond le nœud (-h-k-l): la détermination d'un hémisphère est donc suffisante  $\phi \in [0^\circ, 90^\circ]$ ,  $\beta \in [0^\circ, 360^\circ]$ .

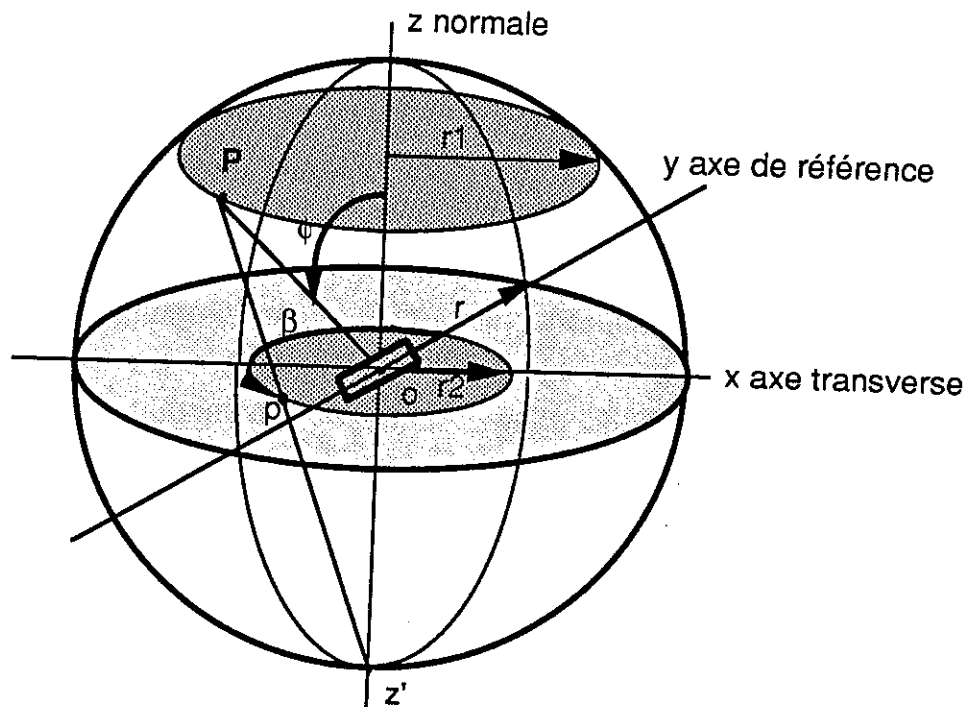
Pour obtenir une description complète des orientations préférentielles d'un échantillon, il est nécessaire d'étudier plusieurs figures de pôles relatives à des directions cristallographiques indépendantes. En effet, la figure de pôles n'est qu'une projection bidimensionnelle d'une fonction de distribution tridimensionnelle des orientations. La donnée de la fonction de répartition d'une texture permet une description complète de la texture et l'élaboration de modèles mathématiques reliant les comportements physiques aux effets d'orientation [1].

#### La projection stéréographique:

Considérons une sphère de centre  $o$  duquel sont issues les normales à un plan réticulaire oxy, la normale au plan étant oz. Toutes normales issues de  $o$  rencontre en  $P$  l'hémisphère nord; la projection stéréographique de  $P$ ,  $p$  est l'intersection de la direction  $P - z'$  (pôle sud) avec le plan oxy. Cette transformation fait correspondre point par point un hémisphère à la surface du cercle du plan oxy: les angles sont conservés, un cercle de la sphère centré sur oz est transformé en un cercle sur oxy, centré en  $o$  (figure IV.1).

Le point  $P$  sur la sphère est repéré par sa longitude  $\beta$  et par sa latitude  $\phi$  ou  $r_1$  défini par  $r_1/r = \sin(\phi)$ . La projection stéréographique de  $P$ :  $p$  est repérée par le même angle  $\beta$  (invariant par projection) et  $r_2$  défini par  $r_2/r = \tan(\phi/2)$

figure IV.1:



Le réseau de Wulf, c'est à dire la projection stéréographique de la sphère de référence sur laquelle sont tracés des parallèles et des méridiens équidistants, permet de connaître l'angle entre deux pôles ou l'angle des plans réticulaires correspondants; pour cela, il suffit de les amener sur un même méridien du réseau de Wulf et de compter le nombre de parallèles qui les séparent.

Une texture peut être notée par l'indication de plans et de directions cristallographiques parallèles à des plans ou à des directions caractéristiques de l'échantillon texturé. Une texture est dite de fibre  $[hkl]$  lorsqu'une direction cristallographique  $[hkl]$  de chaque cristallite a tendance à s'aligner avec l'axe de la fibre. Un matériau présente une texture en plan  $(hkl)[uvw]$  lorsque le plan  $(hkl)$  de chaque cristallite coïncide avec un plan du matériau tandis qu'une direction  $[uvw]$  s'aligne avec une direction de ce plan (la direction de laminage pour une tôle par exemple).

## 1.2. Détermination cristallographique des textures.

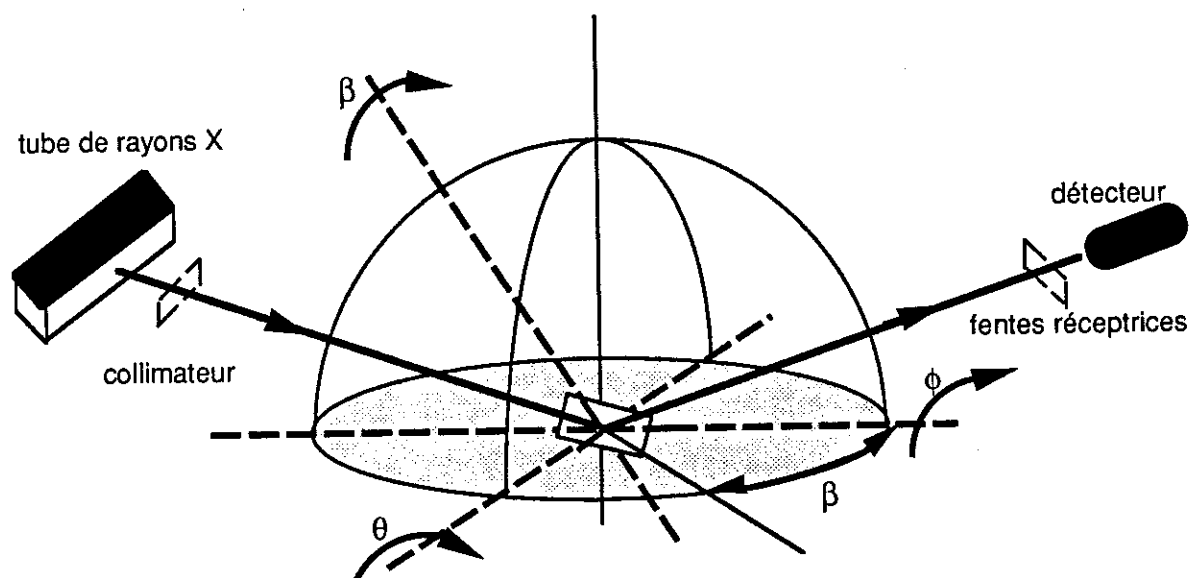
Différentes méthodes permettant l'étude de la texture cristalline ont été préconisées depuis l'étude d'un grand nombre de clichés photographiques jusqu'à l'utilisation d'un goniomètre automatique.

L'exploitation qualitative des clichés de Debye et Scherrer a permis de connaître les caractères essentiels des textures de 1925 à 1950. Depuis, seul le diffractomètre à compteur est employé dans un montage en transmission ou en réflexion, l'utilisation des deux méthodes permettant un recouvrement de la figure de pôles.

Dans le montage en transmission introduit par Decker, Asp et Harker [5], l'échantillon vertical peut subir des rotations autour de sa normale et autour d'un axe vertical. La partie extérieure de la figure de pôles est ainsi explorée.

La méthode par réflexion proposée par Schulz [6] est celle que nous avons retenue; elle permet une exploration du centre de la figure de pôles. L'échantillon est en rotation autour de deux axes (figure IV.2): l'un normal à la surface de l'échantillon ( $\beta$ ), l'autre correspondant à l'intersection du plan de diffraction horizontal avec la surface de l'échantillon: axe d'inclinaison ( $\phi$ ). Pour un angle de Bragg donné, les rotations autour des axes précédemment cités vont permettre aux plans (hkl) de tout l'espace de se trouver en condition de diffraction.

figure IV.2:

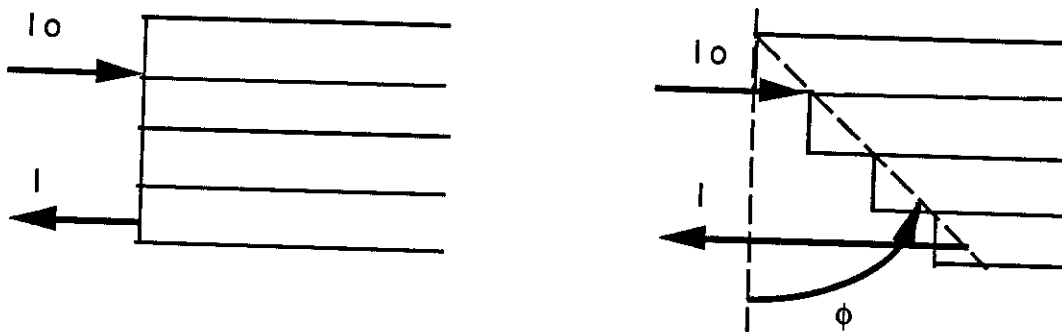


Un échantillon plat, d'épaisseur suffisante, subit des mouvements de rotation tels que l'absorption et le volume effectif diffractant demeurent constants. Ainsi, cette méthode présente deux avantages: elle ne nécessite en théorie aucune formule de correction ni d'échantillons de diamètre particulier.

### Conditions expérimentales.

Pour que le volume effectif demeure constant lors des différentes rotations, la surface balayée ne doit en aucun cas dépasser la surface de l'échantillon et sa hauteur être suffisamment faible pour respecter la focalisation.

Dans ces conditions, le taux de comptage demeure constant lorsque  $\phi$  varie c'est à dire lorsque la position de focalisation exacte est légèrement modifiée. En effet, les modifications de l'absorption sont compensées par les variations du volume diffractant.



Supposons les plans divisés en lamelles d'épaisseur infinitésimale. La rotation en  $\phi$  équivaut au déplacement de ces lamelles. Chacune d'elles a le même volume diffractant, l'intensité diffractée est donc indépendante de  $\phi$ . La direction du faisceau diffracté peut être légèrement affectée par le déplacement des lamelles, mais grâce aux fentes, le faisceau détecté peut être constant. Ce raisonnement s'applique à des échantillon texturés ou non à condition que l'épaisseur soit suffisante pour assurer une absorption totale.

### 1.3. Analyse de certaines erreurs. [7]

#### Effet de la planéité de l'échantillon:

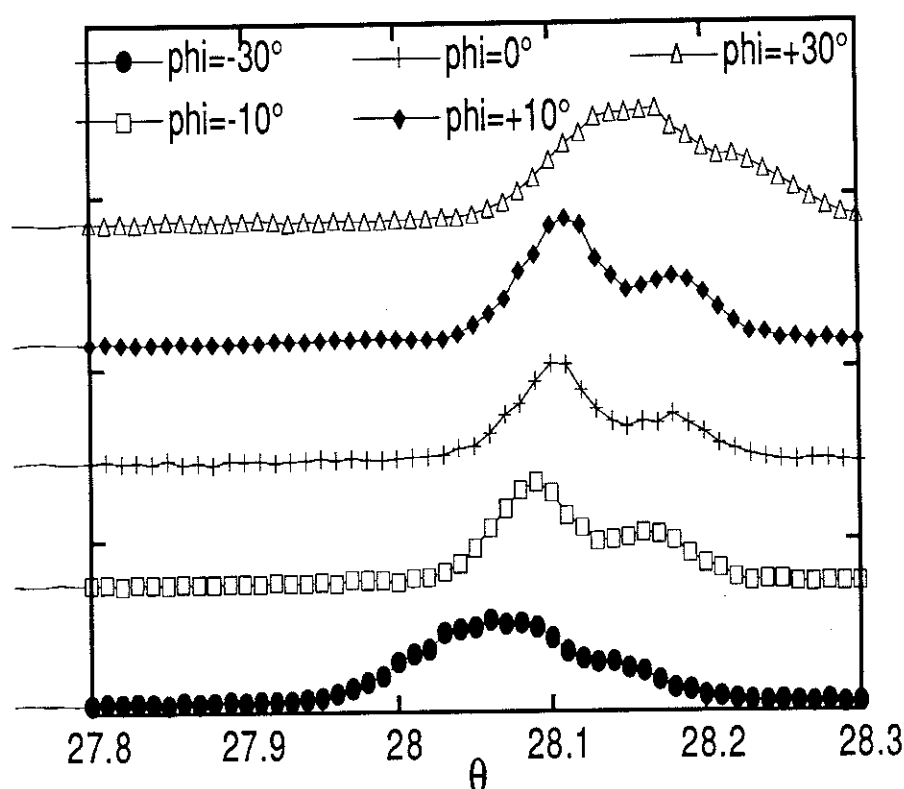
Seuls les échantillons extrêmement plats permettent une focalisation parfaite car seul le plan tangent au cercle de focalisation et appartenant à l'échantillon satisfait parfaitement aux conditions de focalisation. En pratique, pour obtenir une information consistante, il est nécessaire de considérer une plus grande surface diffractante.

Effet de désalignement:

Les conditions de focalisation devraient rester les mêmes quelle que soit la position de l'échantillon. Pour ce, sa surface doit être parfaitement alignée avec le faisceau incident et le détecteur de façon à contenir l'axe de rotation  $\phi$  et à être perpendiculaire à l'axe de rotation  $\beta$ . Une baisse de l'intensité diffractée par un échantillon parfaitement désorienté, positionné à un angle de Bragg donné, en fonction de l'angle  $\phi$  résulte du changement apparent de cet angle de Bragg. Des fentes croisées, placées devant le détecteur, "relativement" ouvertes permettent de pallier à cette chute d'intensité.

L'intensité  $I(\theta)$  de la raie [311] d'un échantillon de silicium supposé parfaitement désordonné, déterminée pour différentes valeurs positives et négatives de  $\phi$  montre un léger déplacement des barycentres de cette raie, inférieur au dixième de degré (figure IV.3).

figure IV.3:  $I(\theta)$  de la raie [311] ( $\theta_B = 28.09^\circ$ ) d'un échantillon polycristallin de silicium, pour différentes valeurs de l'angle d'inclinaison  $\phi$ .



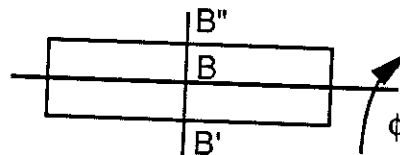
Le meilleur compromis concernant la collimation, la hauteur de l'échantillon et les fentes de sortie est obtenu lorsque le déplacement de  $\theta$  observé est inférieur à  $0.1^\circ$  dans la gamme des angles  $\phi$  utilisés.

### Effets des ouvertures des fentes:

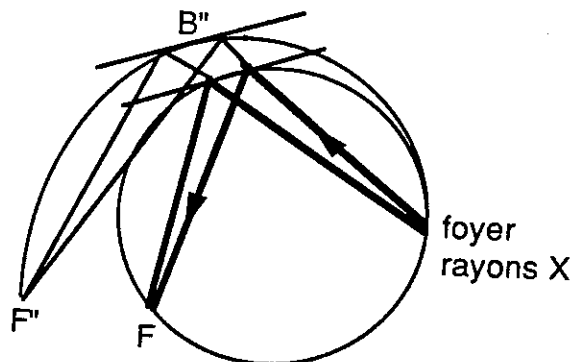
$B'$  et  $B''$  limitent la surface irradiée en hauteur

$B$  appartient à l'axe de rotation  $\phi$

a)  $\phi = 0^\circ$ :  $B$ ,  $B'$ ,  $B''$  satisfont aux conditions de focalisation



b)  $\phi > 0^\circ$ : le rayon du cercle de focalisation de  $B'$  diminue et celui de  $B''$  augmente

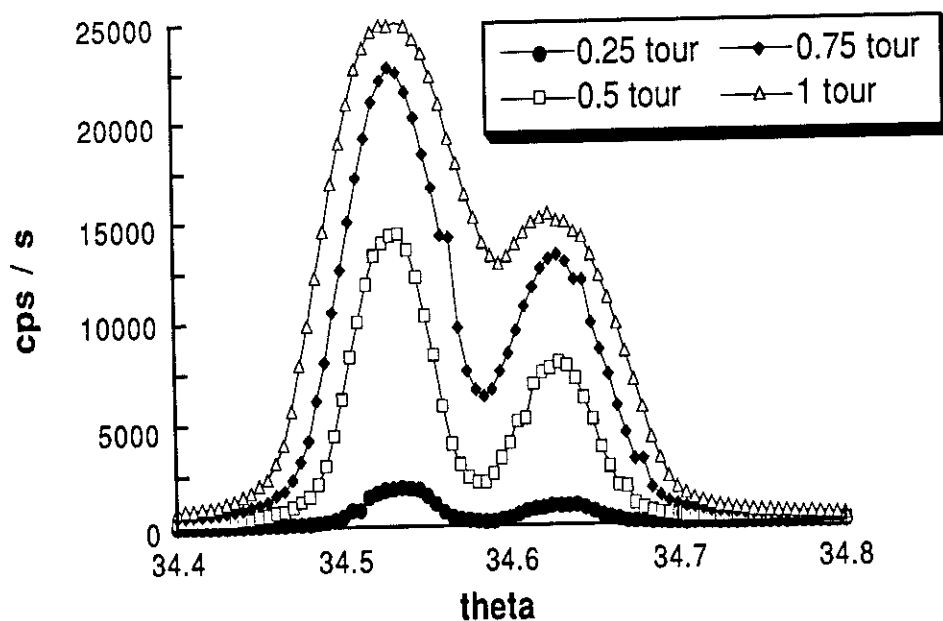


Ainsi, les rotations en  $\phi$  (problème de défocalisation [8]) et le mauvais alignement de l'échantillon induisent un élargissement de la raie de diffraction résultant d'un changement apparent de l'angle de Bragg vers les grands angles pour  $\phi > 0^\circ$  et vers les petits angles pour  $\phi < 0^\circ$ .

En réalité, il existe un intervalle en  $\phi$  pour lequel la perte en intensité n'est pas significative: cet intervalle est fonction de l'ouverture de la fente réceptrice placée devant le détecteur et de la fente collimatrice, limitant la hauteur  $B'B''$ , située entre le tube de rayons X et l'échantillon. Cependant, la résolution angulaire pâtit d'une fente trop ouverte placée devant le compteur, il s'agit donc de trouver un compromis entre résolution et effet de défocalisation.

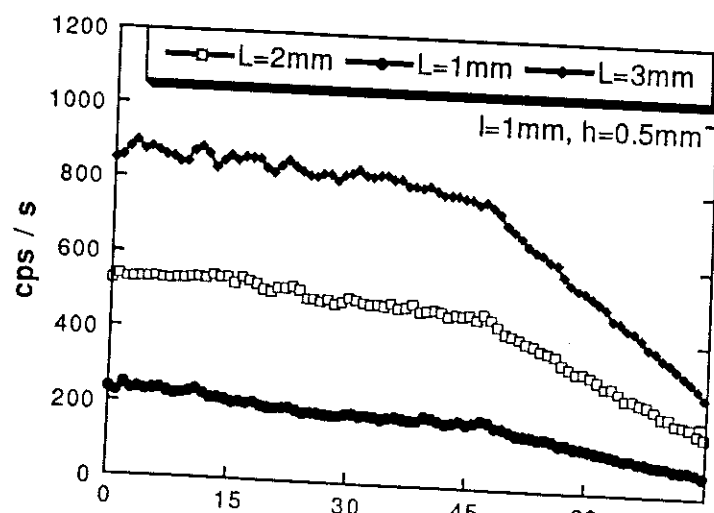
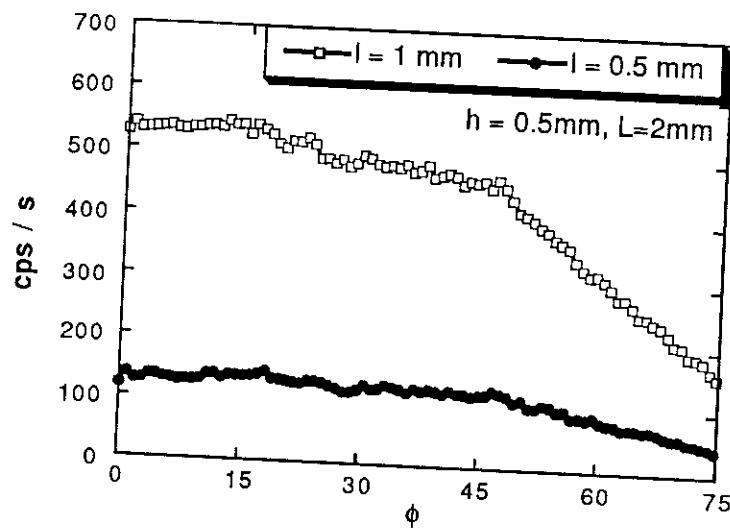
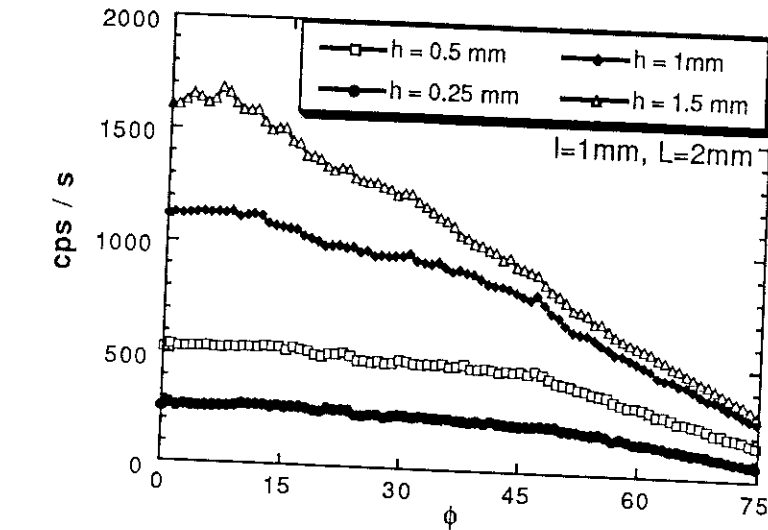
L'intensité de la raie [004] d'un monocristal de silicium, soumis au rayonnement  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du cuivre (figure IV.4) souligne l'influence de l'ouverture  $L$  de la fente placée devant le détecteur sur la résolution angulaire.

figure IV.4:  $I(\theta)$  de la raie [004] d'un monocristal de silicium pour différentes ouvertures  $L$  de la fente réceptrice placée devant le compteur (1 tour=2mm).



Une étude faite à partir d'un échantillon supposé parfaitement désordonné, obtenu en mélangeant soigneusement une fine poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  à une colle époxy, montre l'influence des ouvertures des fentes verticales ( $h$ ) et horizontales ( $l$ ) placées entre le foyer ponctuel et l'échantillon et de la largeur ( $L$ ) de la fente réceptrice placée devant le détecteur (figure IV.5). L'intensité en fonction de  $\phi$  de la raie [113] demeure approximativement constante pour  $\phi < 50^\circ$  à condition que  $h$  soit inférieure à 1mm. Cette intensité vaut  $I_{\text{max}}/2$  pour  $\phi = 65^\circ$ . Il apparaît ainsi que pour  $h < 1\text{mm}$ , un large intervalle angulaire en  $\phi$  est disponible. Pratiquement, il est impossible d'obtenir une figure de pôles complète, car pour un angle d'inclinaison  $\phi \geq 80^\circ$ , le faisceau diffracté est quasiment parallèle à la surface de l'échantillon, l'intensité diffractée est alors insuffisante et les effets de rugosité de la surface deviennent trop importants.

figure IV.5:  $I(\phi)$  pour la raie [113] ( $\theta_B=20.20^\circ$ ) d'un échantillon  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sans orientations préférentielles, pour différentes ouvertures de la fente collimatrice ( $h$ ,  $l$ ) et de la fente réceptrice ( $L$ ).



Plus les ouvertures  $I$  et  $L$  sont grandes, plus l'intensité détectée est importante. En fait,  $I$  est limitée par la taille de l'échantillon (le faisceau ne doit pas irradier une surface supérieure à celle de l'échantillon et ce quelle que soit sa position) et  $L$  par la résolution angulaire requise surtout lorsque les raies de diffraction ont tendance à se chevaucher.

#### 1.4. Corrections.

Dans la méthode par réflexion de Schulz, il n'est pas nécessaire d'apporter des corrections d'absorption si deux conditions sont satisfaites:

- l'échantillon doit être suffisamment épais.
- les fentes de collimation doivent être telles que le détecteur reçoive le profil complet d'une raie, élargi par la défocalisation pour  $\phi$  grand.

Cependant ces raisonnements ne sont valables que dans le cas extrême d'un faisceau non divergent. En réalité, Le faisceau incident est un cône de divergence finie. Différentes corrections mathématiques sont à apporter à l'intensité détectée [1].

##### Correction géométrique:

Cette correction tient compte de la variation de la surface irradiée en fonction de  $\phi$ . Si la distribution de l'intensité est homogène sur la section efficace du faisceau incident, cette correction est du type:

$$I_0(\phi) = I(0).F(\phi) / F_0$$

$F(\phi)$ : section efficace de l'échantillon  
 $F_0$ : section efficace du faisceau

##### Correction de défocalisation:

L'intensité réfléchie détectée  $I'_R$  est liée à la section efficace  $F_S$  de la fente de sortie, à la section efficace  $F_R$  du faisceau réfléchi par l'échantillon  $I_R$ :

$$I'_R = I_R.F_S / F_R$$

##### Correction d'absorption:

L'absorption du faisceau incident et du faisceau réfléchi le long de leur chemin dans l'échantillon nécessite une autre correction. Pour une réflexion en  $x$ , le facteur d'absorption  $A$  s'exprime par

$$A = \int \exp(-\mu(I_i(x) + I_r(x))) dx$$

$\mu$ : coefficient d'absorption  
 $I_i(x)$  et  $I_r(x)$ : longueurs des chemins

parcourus par les faisceaux incident et réfléchi.

Ces trois corrections s'explicitent par:

$$I'_R(\phi, \beta) = I(0) \cdot F(\phi) / F_0 \cdot F_S / F_R \cdot A \cdot r_{hkl} \cdot p_{hkl}(\phi, \beta).$$

$r_{hkl}$ : réflectivité de la réflexion (hkl) proportionnelle au module du facteur de structure.

$p_{hkl}(\phi, \beta)$ : densité de pôles à mesurer. Soit  $dV/V$  la fraction du volume  $V$  irradié, contenant les cristallites dont la direction est parallèle à une direction donnée de l'échantillon:

$$dV/V = 1/(4\pi) p_{hkl}(\phi, \beta) \cdot \sin(\phi) \cdot d\phi \cdot d\beta$$

$I'_R(\phi, \beta)$ : intensité en  $\theta_B$  de l'échantillon texturé, mesurée et corrigée du fond continu en chaque couple  $(\phi, \beta)$ . Cette correction se fait en estimant le fond continu de part et d'autre de la raie et en en prenant la moyenne.

L'utilisation d'un échantillon standard désordonné permet d'éviter les corrections précédentes. Pour cet échantillon standard, la condition de normalisation de la densité des pôles s'exprime par:

$$p_{hkl}(\phi, \beta)_{std} = 1 \quad \text{et} \quad \int p_{hkl}(\phi, \beta)_{std} \sin(\phi) \cdot d\phi \cdot d\beta = 4\pi$$

de plus,

$$I'_{R, std}(\phi) = I(0)_{std} F(\phi) / F_0 \cdot F_S / F_R \cdot A \cdot r_{hkl}.$$

$I'_{R, std}(\phi)$ : intensité en  $\theta_B$  de l'échantillon standard désorienté, mesurée et corrigée du fond continu en chaque angle  $\phi$ . Cette correction du fond continu se fait en estimant le fond continu en chaque angle  $\phi$  et en le retranchant point par point à l'intensité en  $\theta_B$ .

d'où

$$p_{hkl}(\phi, \beta) = I'_R(\phi, \beta) / I'_{R, std}(\phi)$$

Ceci permet dans le cas général de déterminer la densité de pôles d'un plan cristallographique donné.

Cependant, pour des échantillons très petits, tels que les fentes ne permettent plus de collimater suffisamment le faisceau, il peut être intéressant de noyer complètement l'échantillon dans le faisceau et d'apporter les corrections nécessaires avec un échantillon désorienté de même taille.

Pour un échantillon présentant simultanément une anisotropie de forme (telle que la plus petite dimension soit inférieure à la taille du faisceau) et une texture, l'utilisation d'un standard de même forme est requise. Dans ce cas, les corrections se font en déterminant l'intensité en chaque couple  $(\phi, \beta)$  pour l'échantillon texturé et le standard. Le fond continu est déterminé de part et d'autre des raies correspondant à l'échantillon texturé et au standard; le rapport des deux intensités pour chaque couple  $(\phi, \beta)$ , ainsi obtenu, donne la densité de pôles recherchée.

### 1.5 Appareillage.

Un goniomètre de texture a été installé et rendu opérationnel au début de l'année 1990, au laboratoire de Cristallographie, par nos soins. Le financement de ce goniomètre étant en partie assuré par une subvention du Conseil Régional Rhône-Alpes, nous avons sollicité en priorité des entreprises régionales pour la fourniture de divers éléments.

L'entreprise GMI de Grenoble a fourni le goniomètre, l'entreprise Courbon de Saint-Etienne, en collaboration avec R. Fillit de l'ENSMSE, a fourni le porte-échantillon (mouvements  $\phi$  et  $\beta$ ), le pilotage de l'ensemble et mis au point les logiciels d'acquisition et d'exploitation des données.

L'installation du goniomètre, le réglage de sa position par rapport à la source de rayons X ont demandé un travail mécanique réalisé en partie par L. Blond. Les Services Centraux du C.N.R.S. de Grenoble ont, par ailleurs, participé à ce projet.

#### 1.5.1. Description du matériel.

Le goniomètre classique est constitué par deux mouvements de rotation coaxiaux  $\theta$ ,  $2\theta$  découplés; un système de butées mécaniques et de fibres optiques détectent un zéro arbitraire sur les plateaux  $\theta$  et  $2\theta$ . Le réglage du zéro physique (offsets sur  $\theta$  et  $2\theta$ ) permet ensuite d'aligner le porte-échantillon et le détecteur avec le faisceau. La précision sur les mouvements est de  $1/1000^\circ$ .

Le porte-échantillon Dosophatex est solidaire du plateau  $\theta$ , l'axe de rotation vertical étant confondu avec celui du goniomètre. Deux autres mouvements  $\phi$  et  $\beta$ , décrits dans un paragraphe précédent, sont possibles et ce pour tout angle de Bragg. L'origine du mouvement en  $\phi$  correspond à une position de référence détectée par un capteur lors de la demande de recherche de l'origine.

Les caractéristiques des mouvements sont les suivantes:

|                             | $\phi$             | $\beta$     | $\theta$                                                    | $2\theta$ |
|-----------------------------|--------------------|-------------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| vitesse de rotation maximum | 0.25 tr/s          | 10 tr/s     | les limitations<br>angulaires<br>dépendent du<br>goniomètre |           |
| pas minimum                 | 0.045              | 0.112       |                                                             |           |
| précision de positionnement | $\pm 0.012$        | $\pm 0.028$ |                                                             |           |
| variation                   | $-90^{\circ}, +90$ | $\pm 360$   |                                                             |           |

Les atouts majeurs de ce porte-échantillon résident dans son faible encombrement, la possibilité d'y fixer de petits et de gros échantillons allant jusqu'à 80mm de diamètre et 20mm d'épaisseur et la rapidité des mouvements.

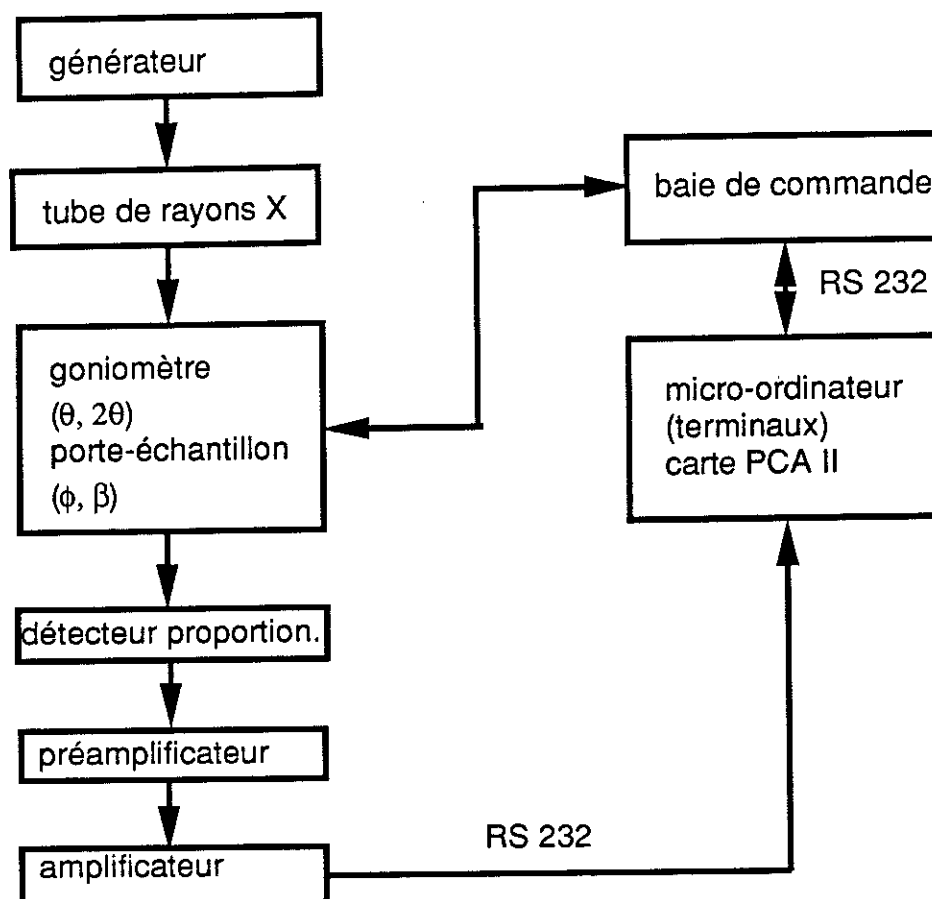
La baie de commande comprend l'électronique des moteurs pas à pas, les connecteurs pour les moteurs et la mémoire des origines et des surcourses. Sa configuration microprocesseur et le pilotage par programme (identification et dosage de phases, analyse de texture) permettent à l'utilisateur d'introduire les paramètres concernant les mouvements  $\theta$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$ ,  $\beta$  et de choisir son programme. Cette baie de commande est reliée par liaison série à un micro-ordinateur PC Compaq pour le transfert du paramétrage.

Un générateur classique Philips de puissance maximale de 2kW, un tube de rayons X à foyer ponctuel et une anode en cuivre produisent les rayons X. La collimation et la réception du faisceau se font par des fentes croisées d'ouvertures variables. Le détecteur proportionnel, alimenté par une haute tension de 1600V, transforme l'énergie des photons X reçus en impulsions électriques. Ces impulsions sont ensuite amplifiées et mises en forme par un préamplificateur relié à un amplificateur (matériel Inel).

La fonction compteur est intégrée au micro-ordinateur (PC Compaq de 40 Mo) par l'intermédiaire d'une carte d'analyse multicanaux (PCA II); le système utilise ainsi les ressources de mémoire de masse du PC. Cette carte, utilisée en mode multiéchelle, ne compte pas sélectivement les photons suivant leur énergie. Chaque comptage, effectué pendant un intervalle de temps constant, sans discrimination d'énergie, est stocké dans un canal. L'horloge interne fait avancer le registre d'adresse des canaux pour le comptage suivant et ainsi de suite. Les canaux régulièrement balayés avec une fréquence N, reçoivent ainsi régulièrement leur comptage qu'ils accumulent au précédent.

Cette carte permet également une sélection en énergie du rayonnement utilisé, par réglage des seuils bas et haut de l'analyseur: les pics de fuite du détecteur ou autres bruits électroniques sont ainsi éliminés.

#### Configuration de l'équipement:



#### 1.5.2 Réglages des origines des mouvements $\theta$ , $2\theta$ , $\phi$ .

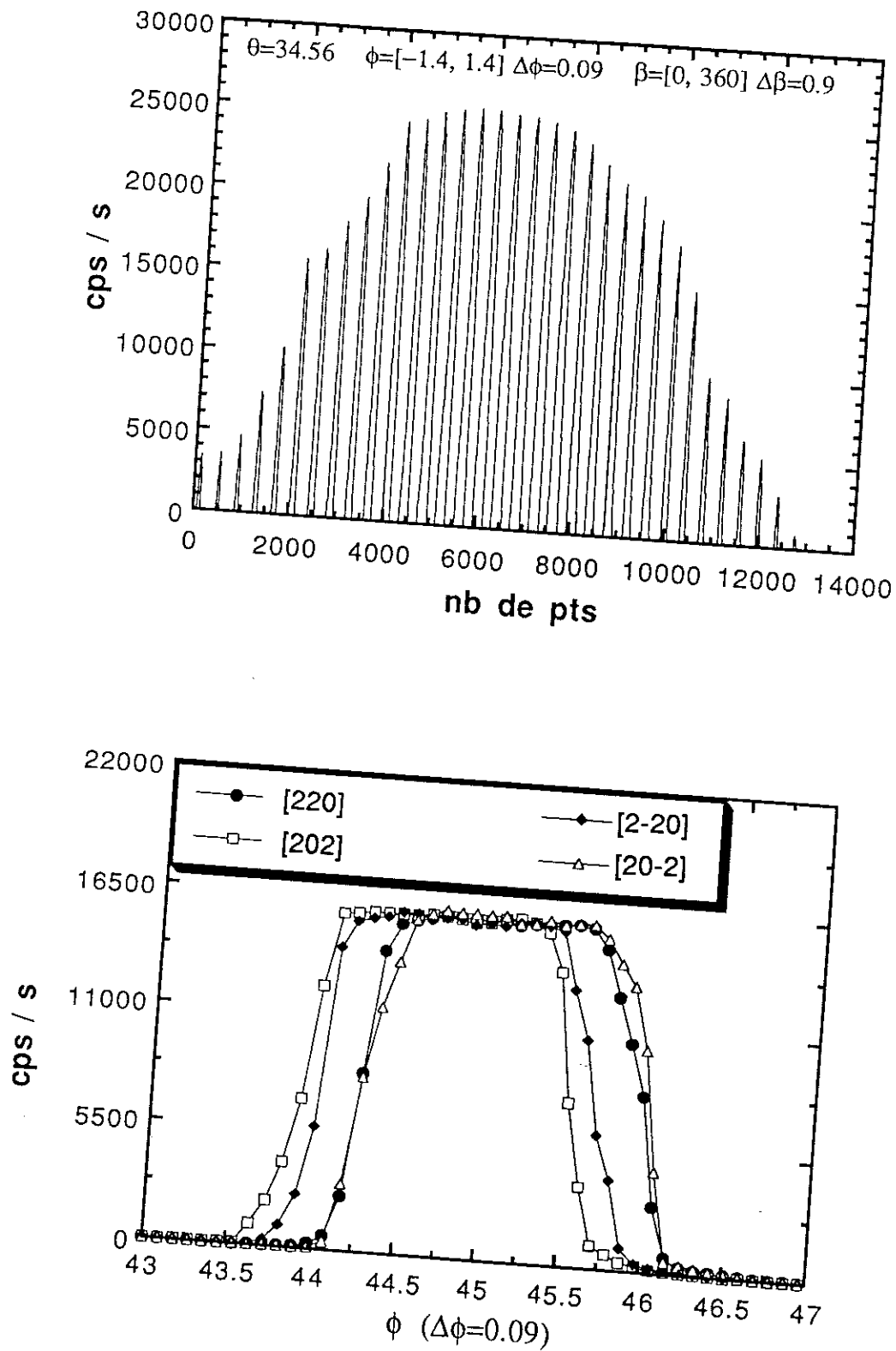
Ces origines ont été déterminées par l'étude de la diffraction d'un monocristal de silicium dont la normale à la surface est [400] au dixième de degré près.

L'origine du plateau  $\theta$  est fixée lorsque:

- $\theta = 0^\circ$ , le faisceau effleure l'échantillon
- $\theta > 0^\circ$ , le faisceau reste centré sur l'intersection des axes de rotation de  $\theta$  et  $\phi$ .

figure IV.6: réglage de l'origine du mouvement  $\phi$ .

Cette étude a été réalisée à partir de la raie [400] ( $\theta_B=34.56^\circ$ ) et des raies équivalentes  $\langle 220 \rangle$  ( $\theta_B=23.67^\circ$ ) d'un monocristal de silicium.



L'origine du plateau  $2\theta$  est fixée lorsque:

- l'intensité de la raie de diffraction est maximale
- le barycentre de cette raie correspond au barycentre connu à  $0.005^\circ$ .

L'erreur commise sur la détermination de ces offsets est donc inférieure à  $0.01^\circ$ .

L'origine du mouvement  $\phi$  correspond à (figure IV.6) :

- l'intensité de la raie [400] en fonction de  $\phi$  est maximale pour  $\phi=0^\circ$
- les raies [220], [202], [2-20], [20-2] sont centrées en  $\phi = 45^\circ$  et équidistantes de  $\beta = 90^\circ$ .

Nous avons donc déterminé l'intensité pour chaque couple  $(\phi, \beta)$  dans les conditions suivantes:  $43^\circ \leq \phi \leq 47^\circ$  avec un pas  $\Delta\phi = 0.09^\circ$  et  $0 \leq \beta \leq 360^\circ$  avec un pas  $\Delta\beta = 0.9^\circ$ . Pour chaque tour en  $\beta$ , nous avons relevé les quatre intensités maximales qui étaient bien équidistantes de  $90^\circ$ . L'offset de ce mouvement est donc connu à  $\pm 0.1^\circ$ .

### 1.5.3. Relations géométriques entre ouvertures, positions des fentes et taille de la surface de l'échantillon irradiée

Notations:

R: distance du foyer ponctuel au centre de l'échantillon

$R_1$ : distance du foyer ponctuel aux fentes de collimation

l, h: largeur et hauteur des ouvertures des fentes de collimation

$E_h$ : hauteur de l'échantillon irradiée

$E_l$ : largeur de l'échantillon irradiée

Le déplacement du détecteur sur les cercles de mesure et de focalisation impliquent des relations géométriques entre ces divers éléments:

$$E_l = R/R_1 \cdot l / \sin\theta_B$$

$$E_h = R/R_1 \cdot h \cdot \sin\theta_B / \cos\phi$$

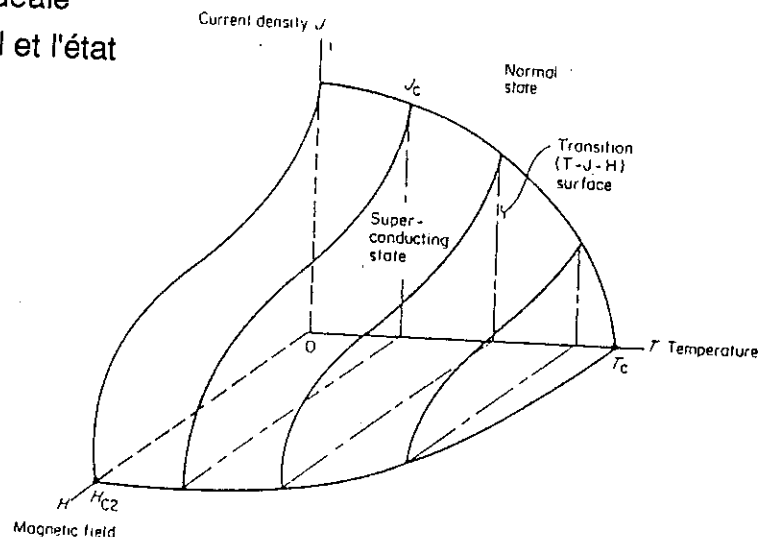
La forme de la surface irradiée dépend du système de collimation et de l'orientation de la surface de l'échantillon par rapport au faisceau incident. Pour un faisceau cylindrique, cette surface est une ellipse dont le grand axe croît lorsque  $\theta$  décroît et le petit axe augmente lorsque  $\phi$  augmente.

## 2. Texture et courant critique.

### 2.1. Etat de l'art.

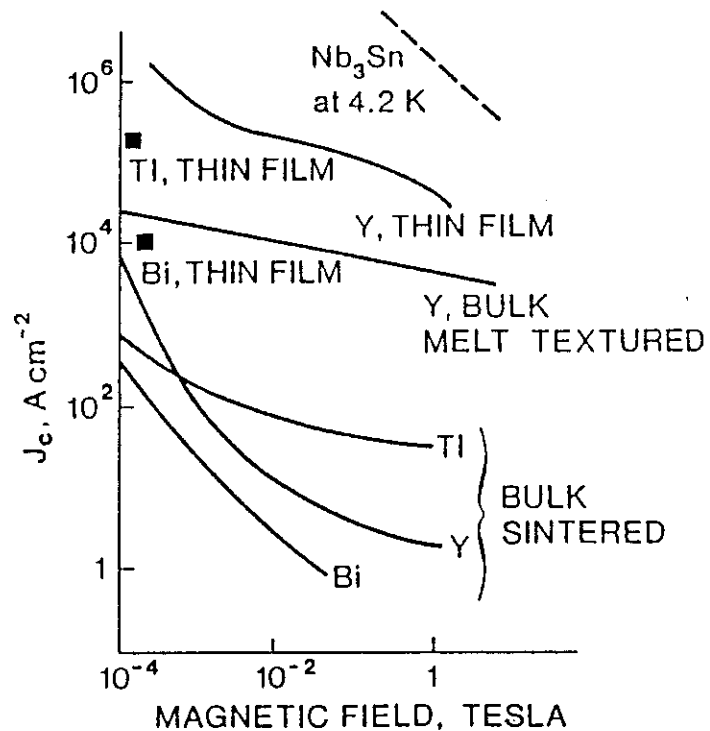
La densité de courant critique  $J_c$  est un paramètre important concernant la caractérisation d'un supraconducteur et un critère de choix pour d'éventuelles applications. Pour un supraconducteur donné, elle dépend du procédé de synthèse, de la température et du champ appliqué. La figure IV.7 représente la surface critique de  $J_c$ , c'est à dire la densité de courant maximale transportable par un supraconducteur, en fonction de la température et du champ magnétique [9].

figure IV.7: surface critique idéale entre l'état normal et l'état supraconducteur.



Dans l'état actuel de nos connaissances, les applications des supraconducteurs sont moins limitées par les températures critiques que par les densités de courant critique; celles-ci devraient atteindre  $10^6 \text{ A/cm}^2$  à 77K pour que ces nouvelles céramiques soient technologiquement intéressantes. Cet ordre de grandeur n'a été atteint qu'à 4K pour des monocristaux ou des couches minces. La figure IV.8 représente les variations de  $J_c$  en fonction du champ magnétique appliqué à 77K pour des couches minces, des céramiques texturées ou de simples céramiques du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La comparaison de ces valeurs à celles du supraconducteur classique  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  ou des composés au bismuth ou thallium souligne l'intérêt des couches minces et des composés texturés: ils semblent être à l'heure actuelle les seuls aptes à atteindre les densités de courant critique requises.

**figure IV.8:** Densités de courant critique à 77K pour différents composés.[10]  
 Y:  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$   
 Bi:  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$   
 TI:  $\text{TI-Ba-Ca-Cu-O}$



Les densités de courant de transport dans les composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , sont fortement anisotropes, les densités de courant critique dans le plan (a,b) étant dix fois supérieures à celles selon c ( $10^3 \text{ A/cm}^2$ ). Dans les matériaux frittés, ces faibles densités peuvent être attribuées à:

- la présence de pores, spécialement dans les céramiques dont la densité est loin de la densité théorique.
- l'existence de phases isolantes telles que  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCuO}_2$ , ou d'autres phases secondaires aux joints de grains.
- la déviation de la stœchiométrie à la périphérie des grains ou une inhomogénéité chimique dans les grains.
- l'orientation aléatoire des cristallites, impliquant un passage de courant en zig-zag.
- la présence de microfissures produites durant les traitements thermiques.

Différentes solutions, plus ou moins réalistes, sont proposées:

- optimiser la densité massique des céramiques, tout en permettant la diffusion de l'oxygène.
- modifier la nature du joint de grain par dopage ou ségrégation.

- accroître la longueur de cohérence aux joints de grains par des décorations
- augmenter l'ancrage du flux magnétique, surtout pour des champs appliqués importants.
- texturer les matériaux pour minimiser les jonctions faibles.

Dimos et al [11] ont montré qu'il ne suffit pas d'aligner l'axe  $c$  des cristallites mais qu'il faut en plus une orientation dans le plan  $(a, b)$ . Le rapport du courant critique intra-grain au courant critique inter-grain est proportionnel à l'amplitude de l'angle de désorientation entre les directions  $[100]$  de deux cristallites voisins, ce rapport tendant vers 50 pour de grands angles de désorientation. Ces mesures effectuées sur des couches minces épitaxiées peuvent ne pas être valables pour les matériaux massifs dans lesquels différents chemins parallèles, entre grains faiblement désorientés selon  $(a, b)$ , sont possibles.

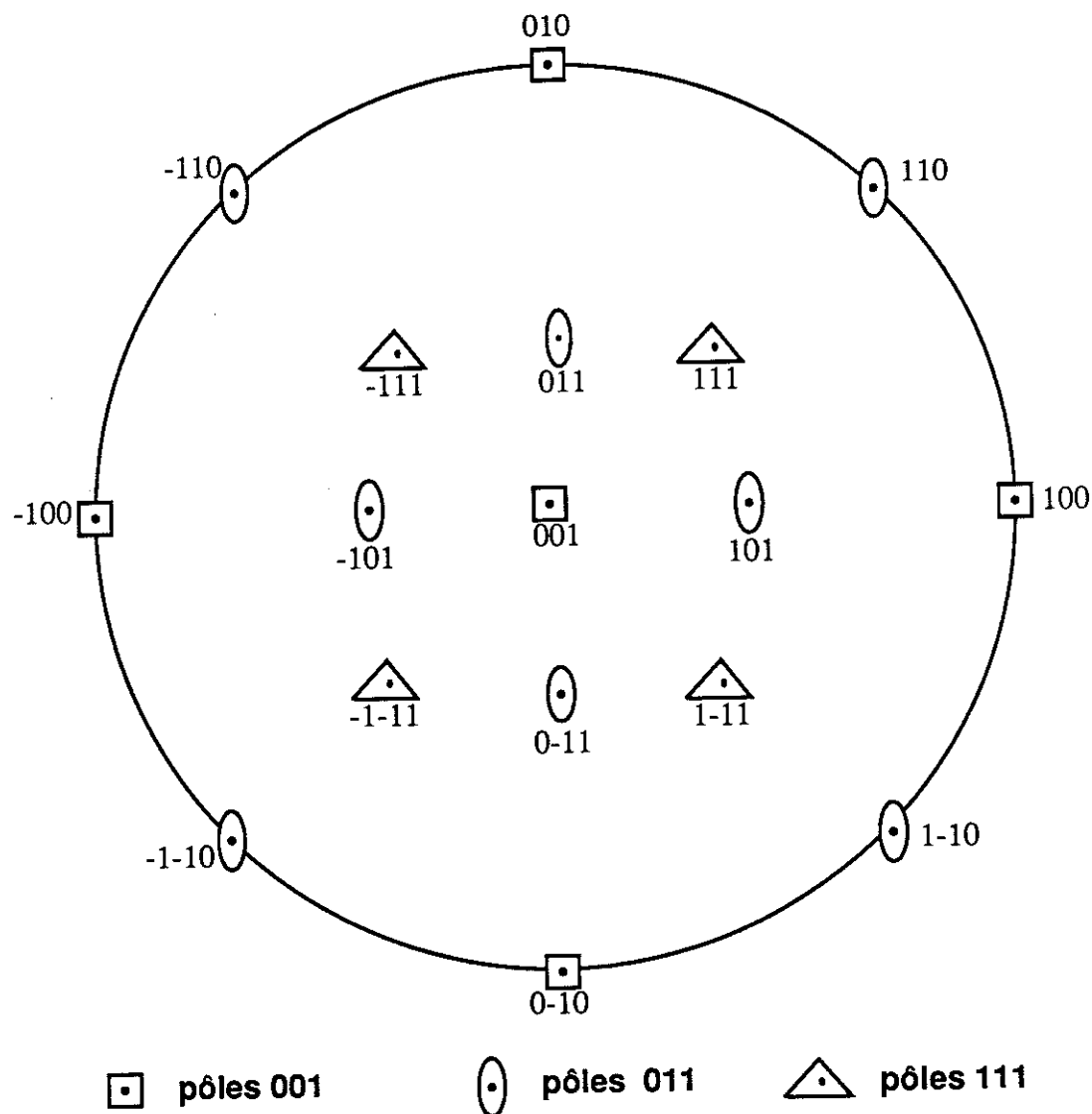
Différentes méthodes de texturation, aboutissant à des résultats variables, sont envisageables.

## 2.2. Texture en fibre ou en plan dans un système cubique.

Les éléments de symétrie d'une figure de pôles sont intimement liés à la qualité de la texture et au système cristallin de l'échantillon. La figure de pôles d'un monocristal contient quelques points pour une direction de haute symétrie et 24 points pour une direction quelconque. La figure IV.9 représente les pôles  $(001)$ ,  $(110)$  et  $(111)$ , l'axe  $[001]$  étant normal à la surface. Une texture très prononcée à composante unique, dite en plan, s'apparente à ce cas: la figure de pôles associée présente quelques îlots autour des pôles d'un monocristal.

figure IV.9:

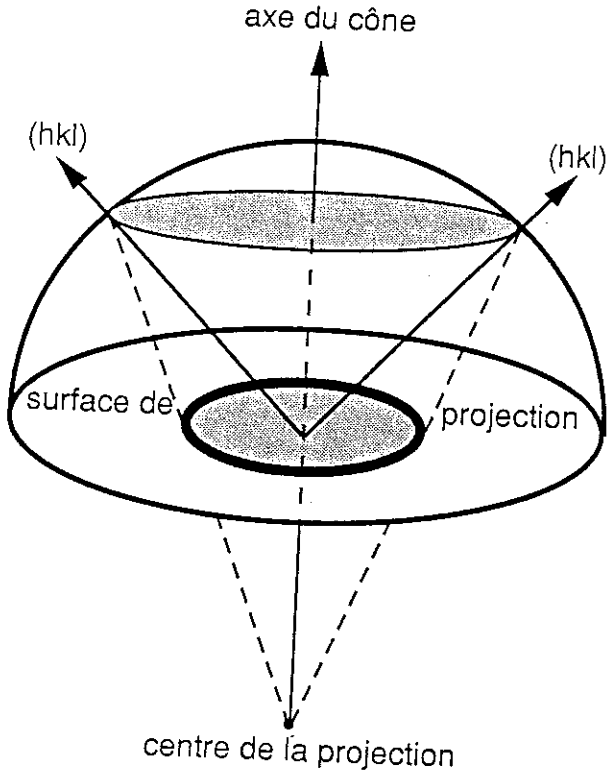
## Projection stéréographique d'un réseau cubique sur le plan (001)



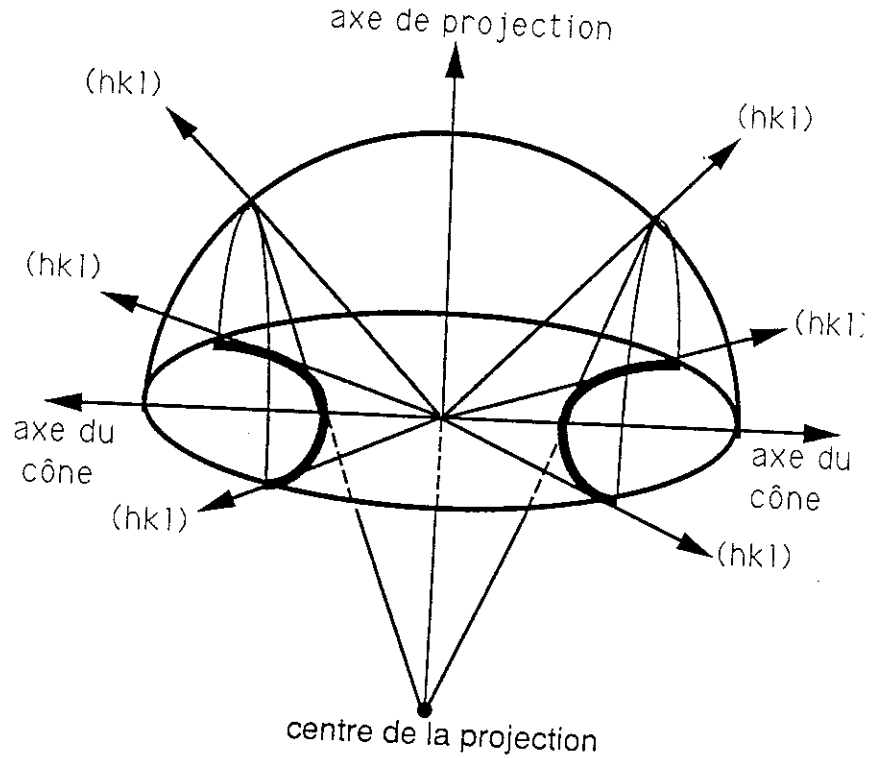
Dans une texture en fibre, les lieux des pôles d'une direction cristallographique quelconque seront de révolution autour de l'axe de la fibre. La figure IV.10 représente les lieux possibles des pôles (hkl) donnés lorsque l'axe de la fibre est normal puis parallèle à la surface de l'échantillon.

figure IV.10:

projection stéréographique de l'intersection d'un cône d'axe perpendiculaire à la surface de projection et de la sphère de référence.



projection stéréographique de l'intersection de cônes d'axes parallèles à la surface de projection et de la sphère de référence.



Soit une direction représentée par le vecteur  $u$ , inclinée d'un angle  $\phi$  (phi) par rapport à la surface de l'échantillon:  $u = \cos(\phi) \mathbf{k} + \sin(\phi) (\cos(\beta) \mathbf{i} + \sin(\beta) \mathbf{j})$ , les vecteurs  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  et  $\mathbf{k}$ , respectivement colinéaires à l'axe de référence, l'axe transverse et la normale, définissent un repère orthonormé.

Les solutions du système (1) représentent les lieux possibles des pôles  $[hkl]$  dont les directions  $v = \cos(\phi_1) \mathbf{k} + \sin(\phi_1) (\cos(\beta_1) \mathbf{i} + \sin(\beta_1) \mathbf{j})$  font un angle  $\omega$  (omega) avec la direction  $u$ :

$$\phi_1 \text{ et } \phi \in [0, 90^\circ[ \quad \omega \in [0, 90^\circ[ \quad \beta_1 \text{ et } \beta \in [0, 360^\circ[$$

$$\cos(\phi_1) \cdot \cos(\phi) + \cos(\beta_1 - \beta) \cdot \sin(\phi_1) \cdot \sin(\phi) = \cos(\omega)$$

$$r_1 = \tan(\phi_1/2)$$

soit, en posant :

on obtient:

(1) {

$$r_1^2 - 2r_1 \left( \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi) + \cos(\omega)} \right) \cdot \cos(\beta_1 - \beta) = \frac{\cos(\phi) - \cos(\omega)}{\cos(\phi) + \cos(\omega)}$$

$$0 \leq r_1 \leq 1$$

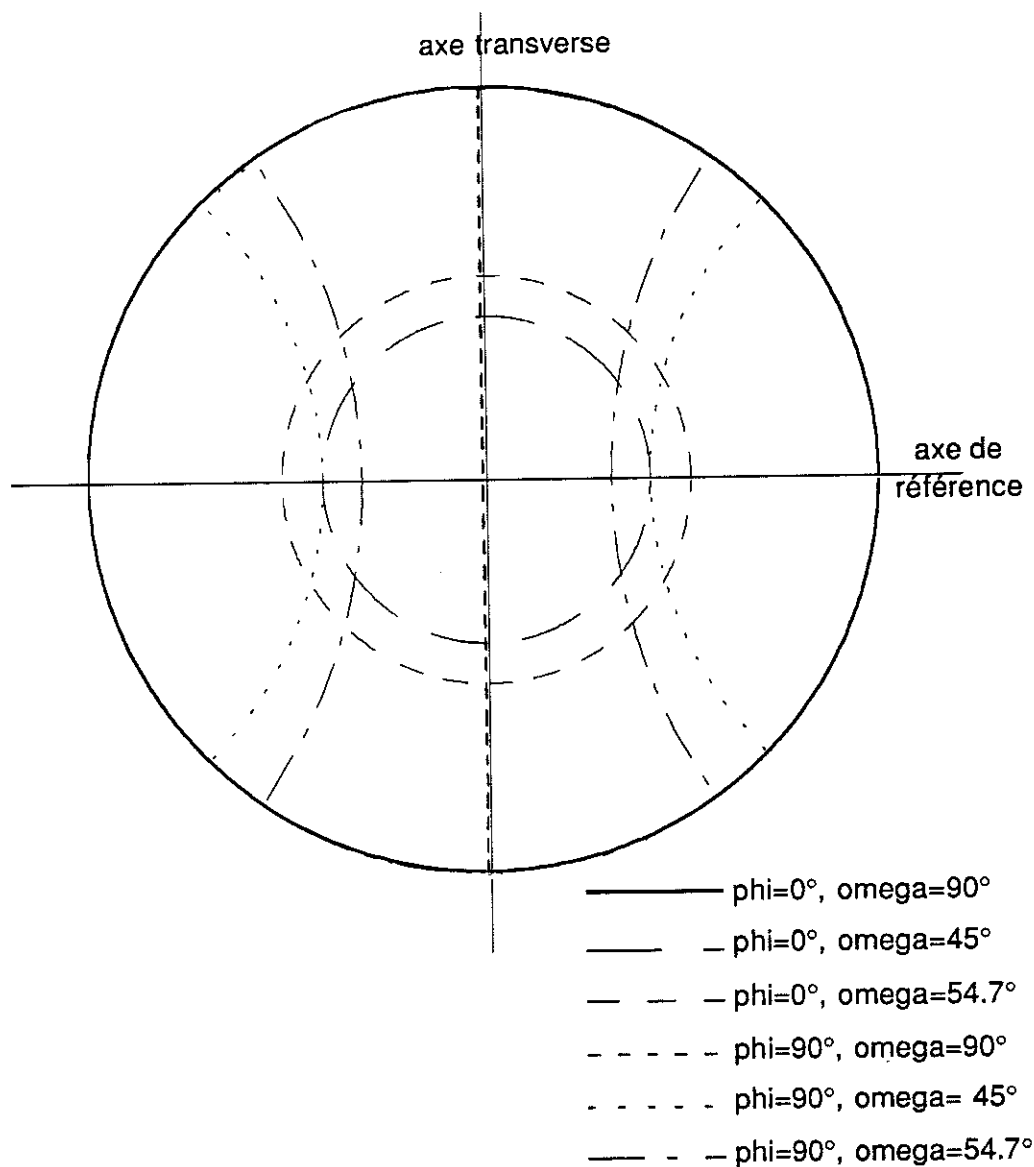
Pour  $0^\circ \leq \phi \leq \omega \leq 90^\circ$ , cette équation est l'équation polaire d'un cercle de centre  $r_0$  et de rayon  $R$  :

$$r_0 = \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi) + \cos(\omega)}$$

$$R^2 = \frac{\cos(\phi) - \cos(\omega)}{\cos(\phi) + \cos(\omega)}$$

figure IV.11:

Projection stéréographique de l'intersection de la sphère unité avec un cône dont l'axe fait un angle  $\phi$  avec la normale au plan de projection et dont l'angle d'ouverture est  $\omega$ .



Ces résultats valables pour un réseau cubique sont aisément extrapolables dans le cas du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dont les paramètres de mailles sont:  $a=3.821\text{\AA}$ ,  $b=3.885\text{\AA}$ ,  $c=11.676\text{\AA}$ . Les directions  $[013]$  et  $[113]$  sont approximativement équivalentes aux directions  $[011]$  et  $[111]$  d'un réseau cubique de paramètre de maille  $a_p = a \approx b \approx c/3$ . De plus, l'angle entre les directions  $[001]$  et  $[113]$  vaut  $54,46^\circ$  ( $\approx 54,73^\circ$ ) et celui entre  $[001]$  et  $[013]$  vaut  $44,95^\circ$  ( $\approx 45^\circ$ ). Les lieux des pôles de ces deux directions sont représentés sur la figure IV.11 dans le cas d'une texture en fibre: la direction  $[001]$  est normale à la surface ( $\phi=0^\circ$ ) puis coïncide avec l'axe de référence ( $\phi = 90^\circ$ ).

Plusieurs raies de diffraction ont été utilisées pour l'étude de la texture du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ :

$[007]$ : peu intense, mais isolée.

$[006]$ : plus intense que  $[007]$  mais confondue avec  $[020]$  et proche de  $[200]$

$[200]$ : très proche de  $[006]$

$[113]$ : raie fiable lorsqu'elle est bien définie

$[013]$ : très intense, mais souvent trop proche de  $[110]$  et  $[013]$ ; la fente réceptrice est souvent plus étroite pour l'étude de cette raie.

$[103]$  et  $[110]$ : dans certains cas, permettent l'étude simultanée de deux directions.

Les surfaces étudiées sont variables car dépendent de la taille de l'échantillon. Ainsi, les fentes réceptrices de même que les fentes collimatrices peuvent être modifiées en fonction de l'échantillon, de  $\phi_{\max}$ , de la proximité des raies voisines.

En pratique, il est impossible d'atteindre  $\phi=90^\circ$ , les aberrations devenant trop importantes. Il est donc nécessaire d'étudier plusieurs figures de pôles relatives à une même face pour l'obtention d'un résultat complet. Les figures de pôles ci-jointes ont été obtenues avec les paramètres suivants:

$$\phi = [0, \phi_{\max}], \Delta\phi = 1.8^\circ$$

$$\beta = [0, 360^\circ], \Delta\beta = 1.8^\circ$$

temps de comptage en chaque point  $(\phi, \beta) = 4\text{s}$  ou  $5\text{s}$

En réalité, ces deux textures idéales, en fibre et en plan, sont rarement observées. Le résultat d'une étude est d'autant plus convaincant que la texture est simple et plus prononcée et le nombre de figures de pôles disponibles plus grand. Il est d'autant plus représentatif que la surface de l'échantillon étudiée est grande et le nombre de cristallites intervenant dans la diffraction représentatif de toutes les orientations présentes dans l'échantillon.

### 2.3. Différentes méthodes de texturation et leurs résultats.

Certaines études de la qualité de la texture ou des textures proprement dites ont déjà été publiées: étude par comparaison des intensités des raies de diffraction de rayons X ou par rocking curve [12], par figures de pôles [13], ou par diffraction de neutrons [14].

#### 2.3.1. Texturation par déformation plastique, clivage ou pressage uniaxial [15], [16], [17].

Il est possible d'obtenir une orientation des grains en surface d'une pastille par application d'une pression uniaxiale. L'axe c a tendance à s'aligner avec l'axe de pressage, le degré d'alignement augmente lorsque la force augmente mais diminue lorsque l'on s'éloigne de la surface. Cependant, en répétant plusieurs fois le processus, il est possible d'améliorer l'orientation jusqu'à saturation.

La densité de courant de transport d'une céramique massive dont l'alignement mécanique des cristallites a été obtenu par une forte pression uniaxiale est de  $4.10^3 \text{ A/cm}^2$  à 77K [18].

Dans les deux cas suivants, seules une face a pu être étudiée.

Un composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Su 69/70: recuit 1) a été pressé uniaxialement à  $5 \text{ t/cm}^2$ : les pôles (007) sont majoritairement dans un cône d'ouverture  $5^\circ$  par rapport à la normale à la pastille (axe de pression), mais une grande dispersion de pôles allant jusqu'à  $20^\circ$  de cet axe est observée (intensité  $\leq 30\%$  de l'intensité maximale). Les pôles (200) sont dispersés dans le plan de la pastille, mais avec une intensité 20 fois inférieure au maximum des pôles [007].

Le même composé a été pressé isostatiquement à 80kbar: aucune texture n'est observée, la force étant répartie sur l'ensemble de la périphérie de l'échantillon.

#### 2.3.2. Alignement des cristallites sous champ magnétique.

Un cristal, dont la susceptibilité magnétique  $\chi$  est anisotrope, placé dans un champ magnétique parallèle à l'axe de plus grande susceptibilité, tend à se tourner pour minimiser son énergie magnétique.

Dans le cas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , bien qu'aucun atome ne soit magnétique, l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique est associée aux plans Cu-O. La

différence  $\Delta\chi = \chi_{(a,b)} - \chi_c$  est positive à température ambiante et suffisante pour provoquer un alignement des axes c avec le champ magnétique [19]. Lorsque l'yttrium est remplacé par un atome magnétique tels que les lanthanides, cet atome constitue la principale source d'anisotropie et l'axe c pourra être parallèle ou perpendiculaire au champ magnétique appliqué, selon le magnétisme du lanthanide en question.

Farrell et al [20] sont les premiers à avoir mis en évidence ce phénomène. Les cristallites d'une poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mélangée à une colle époxy, s'orientent à température ambiante de façon permanente, sous un champ appliqué de 6T. Des rocking curves ont permis de tester la qualité de l'orientation ainsi obtenue. De plus, la différence d'amplitude des courbes d'aimantation pour des champs appliqués parallèlement et perpendiculairement à c est de l'ordre de 5. Arendt et al [21] et J.M. Ferreira et al [22] ont étendu la méthode à des composés dans lesquels l'yttrium est substitué par d'autres terres rares: l'axe c s'oriente parallèlement ou perpendiculairement au champ, selon le cas.

**Les échantillons étudiés dans ce paragraphe ont été texturés par M. Lees du CRTBT [23].**

Nos premières études de texture ont porté sur des échantillons  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (lot Su 69/70, recuit 1 et 2) mélangés à une colle époxy (araldite). Sous l'action d'un champ magnétique de 6T, les grains ont tendance à orienter leur axe c parallèlement au champ. Cette texture en fibre d'axe c est nettement plus marquée pour les poudres issues du recuit 1 (température de palier de 1020°C) que pour celles issues du recuit 2 (température de palier de 930°C). Dans ce dernier cas, le volume supraconducteur (chapitre II) est moins important: un certain nombre de cristallites ne sera donc pas sensible au champ magnétique.

Les figures de pôles de ces échantillons sont en très bon accord avec les explications données au paragraphe IV.2.2 et la figure IV.10. Des études sur deux faces perpendiculaires conduisent au résultat suivant: les pôles (007) sont parallèles à l'axe de la fibre avec une divergence d'au plus 3 à 5° (figure IV.19). Les pôles (200) sont aléatoirement localisés dans le plan perpendiculaire. Les pôles (113) et (013) (figure IV.20) se trouvent sur des cônes d'axe c et d'angle d'ouverture 54.5° et 45°, respectivement.

Notons que la qualité de la texture de deux échantillons recuit 1 avec une granulométrie différente n'est pas identique:

|                |                                                                     |
|----------------|---------------------------------------------------------------------|
| échantillon 11 | dispersion des tailles de grains entre 1 et 50µm                    |
| échantillon 5  | lot plus homogène avec une granulométrie moyenne de l'ordre du 1µm. |

La texture en fibre de l'échantillon 5 est pratiquement parfaite, celle de l'échantillon 11 est un peu plus dispersée (figure IV.21) avec des intensités de 15% de l'intensité maximale réparties sur la surface de l'échantillon; les grains de cet échantillon ne sont donc pas monocristallins et seuls les grains, dont les axes  $c$  des cristallites sont majoritairement colinéaires, vont s'orienter sous l'action du champ. Ces résultats sont cohérents avec les courbes d'aimantation (figure IV.12): le rapport des amplitudes des courbes  $M(H)$  pour  $H$  parallèle ( $H//c$ ) puis perpendiculaire ( $H//a,b$ ) à  $c$  est plus important pour l'échantillon 5 que 11. L'anisotropie cristalline est plus marquée pour l'échantillon 5.

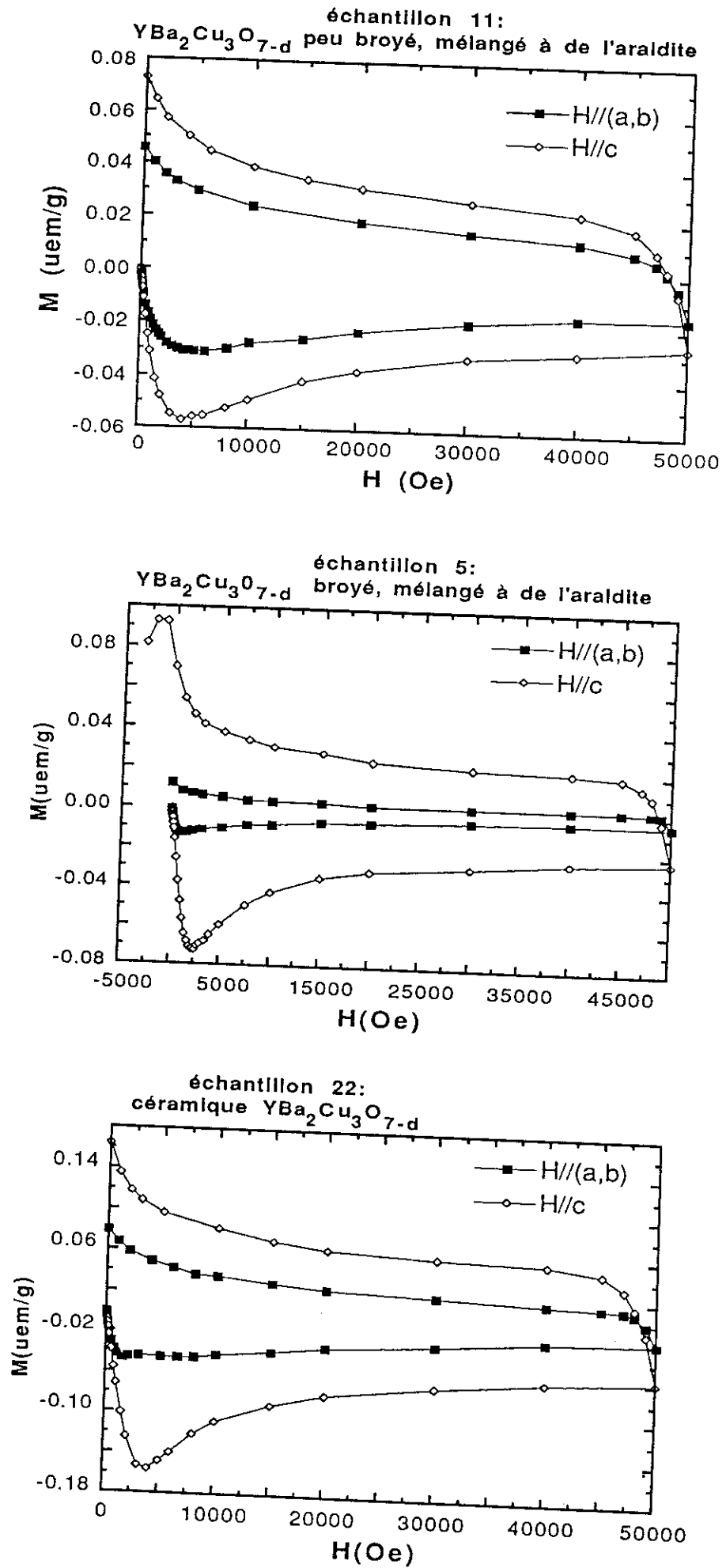
L'étude de la texture d'une poudre  $Y_2Ba_4Cu_8O_{16}$ , mélangée à de l'araldite, conduit qualitativement au même résultat: les pôles (00.12) sont parallèles à l'axe d'une fibre perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les pôles (200) sont perpendiculaires à cet axe et les pôles (117) sont sur un cône d'axe  $c$  et d'ouverture  $54^\circ$ . La dispersion de ces pôles n'est cependant pas négligeable: la présence de phases non supraconductrices ou une anisotropie de la susceptibilité magnétique moins nette (nécessité d'un champ magnétique plus fort) pourraient expliquer cette dispersion. Le comportement de la phase  $YBa_2Cu_4O_8$ , bien que non maclé, est similaire à  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ : le courant intragranulaire est sensiblement le même pour une température inférieure de 15K [24].

Les figures de pôles ont donc permis de mettre en évidence des textures légèrement différentes pour des échantillons ayant différentes granulométrie ou synthétisés différemment, alors que les spectres de diffraction de rayons X, associés à chacun des échantillons texturés, sont les mêmes. De plus, l'axe de la fibre ne coïncide pas systématiquement avec la normale à la face de l'échantillon: un axe de four non vertical ou un champ magnétique non colinéaire avec cet axe pourraient en être les causes.

L'étude de céramique orientée sous champ souligne les limites du procédé de texture. Une poudre (Su 69/70, recuit 1), broyée finement, est dissoute dans une solution d'éthanol. Cette suspension est versée dans un porte-échantillon, placé sous champ magnétique (6,5T). Après évaporation de l'éthanol, le résidu est compacté avec une force appliquée parallèlement à la direction du champ magnétique, puis fritté ( $920^\circ\text{C}$ ).

Les courbes d'aimantation (figure IV.12, échantillon 22) mettent en évidence que  $\Delta M (H//c) > \Delta M (H//a,b)$ : le courant critique est donc supérieur dans le plan basal ( $a,b$ ) (création d'un champ orthogonal au plan dans lequel il circule);

figure IV.12:  
M(H) pour les  
échantillons  
5, 11 et 22  
à 4K.



l'écrantage du flux pour  $H$  croissant et le piégeage du flux pour  $H$  décroissant se font d'autant mieux que  $c$  est parallèle au champ. Les densités de courant critique déduites des courbes d'aimantation à 4K, par application du modèle de Bean, valent:

$$J_c(a,b) = 1,1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$$

$$J_c(c) = 0,5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$$

Ces résultats, qui traduisent des densités de courant intragranulaires, sont très satisfaisants et à la limite de ce qu'il est possible d'obtenir. Les faibles densités de courant obtenues par mesure de transport ( $\approx 500 \text{ A/cm}^2$ ) soulignent cependant l'importance des barrières au niveau des joints de grains et d'une légère désorientation des cristallites ( $5$  à  $15^\circ$ ).

Les normales aux pôles (007) sont à 85% colinéaires à la normale à la surface avec une dispersion discontinue de quelques degrés. Les lieux des pôles (006) diffèrent légèrement de ceux des pôles (007): la présence de pôles (020) dans les mêmes directions que (006) n'est plus négligeable. Les pôles (200) sont majoritairement orthogonaux à l'axe de la fibre, mais leur présence dans le plan de la surface de l'échantillon est représentative d'une forte dispersion. Les lieux des pôles (113) confirment les résultats précédents. Il est apparu une légère variation de la texture en fonction de l'endroit étudié: il est fort possible que l'échantillon ne soit pas homogène: les gros grains tombant plus vite que les petits. Un tamisage de la poudre permettrait d'homogénéiser la granulométrie.

Nous avons donc pu mettre en évidence l'influence de la nature monocristalline et de la taille des cristallites sur la qualité de la texture obtenue par application d'un champ magnétique. Bien que la méthode de texture soit similaire dans le cas d'une poudre mélangée à une résine époxy ou d'une céramique, les résultats diffèrent. Des problèmes de contraintes entre grains voisins empêchent peut-être la libre rotation des grains, la force exercée sur chaque cristallite résultant d'une composante magnétique et d'une force mécanique créée par l'environnement de chaque cristallite.

### 2.3.3. Texturation par solidification directionnelle et fusion de zones [25 à 28].

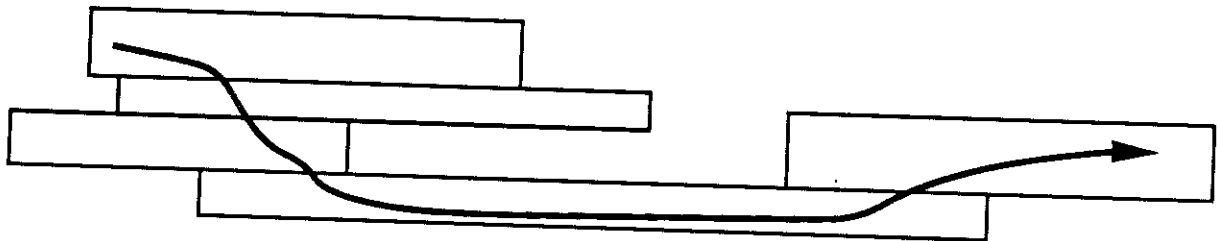
Le diagramme de phase (composition - température) du système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}$  met en évidence les équilibres liquide-solide des composés de ce diagramme. Ainsi, différentes approches de texturation par voies liquides sont possibles, les durées et les paliers de température maximale des cycles

thermiques étant fonction des réactions recherchées. Le principe de la solidification directionnelle consiste à porter  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  à haute température, au-delà de  $1100^\circ\text{C}$ , puis à le refroidir plus ou moins lentement pour reformer la céramique suivant la réaction péritectique suivante:



La qualité du matériau obtenu dépend de la température de départ, du gradient thermique et de la vitesse de refoiissement. En général, cette méthode conduit à la présence de grosses inclusions de phase verte et à la formation de microfissures

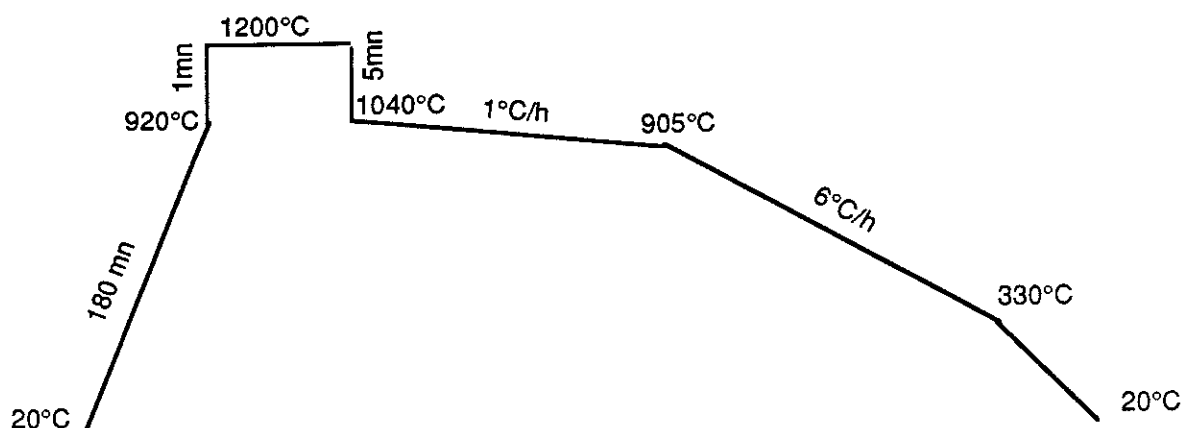
L'utilisation d'un gradient thermique évite la nucléation multiple. Les échantillons ainsi obtenus ont une densité proche de 100% de la densité théorique. La microstructure classique de ces céramiques ressemble à de larges domaines en forme d'aiguille de plusieurs millimètres de longueur et de quelques microns de largeur. L'axe de l'aiguille, parallèle au gradient thermique, coïncide avec la direction a ou b des cristallites. La texturation n'a pas besoin d'être parfaite à condition qu'il existe des régions de faibles désorientation:



La densité critique des céramiques ainsi texturées est de l'ordre de  $10^4 \text{ A/cm}^2$  à 77K en champ propre et décroît nettement moins fortement lorsque le champ appliqué augmente en comparaison avec les échantillons non texturés.

#### **Etude de la texture de deux échantillons des Laboratoires de Marcoussis (CGE):**

La solidification directionnelle préconisée par ces Laboratoires se fait sans gradient thermique et selon le cycle thermique sous oxygène, suivant:



Nous allons étudier la nature et la qualité de la texture de deux échantillons:

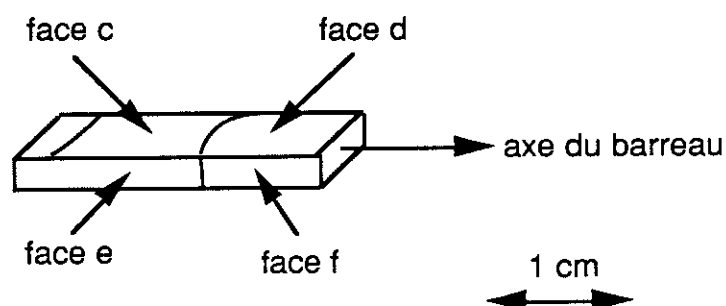
- une pastille conçue pour n'avoir aucune orientation préférentielle (Su 86).
- un barreau dont la texture est obtenue par passage à l'état liquide (P30).

#### Pastille Su 86:

Une seule figure de pôles (113) (figure IV.18) de cet échantillon obtenu par pressage isostatique, suffit à montrer une désorientation marquée. Les lignes de niveau proviennent d'une accumulation d'erreurs: un standard non parfaitement désorienté, une erreur statistique (moins la texture est marquée, plus le temps de comptage devrait être long)...Cet échantillon servira de standard pour la correction des effets de défocalisation lors d'études concernant d'autres échantillons.

#### Barreau P30:

Les faces de ce barreau ont été coupées selon une direction à 45° de l'axe du four. Le barreau a été étudié en quatre endroits différents: l'une des faces présente des microfissures et une délimitation de deux zones dont les orientations peuvent être différentes.



La divergence du faisceau incident est similaire pour l'étude des faces c et d (même surface irradiée), mais moindre pour l'étude des faces e et f.

Face c:

ct200: la tache centrale montre que la direction [h00] est principalement à  $9,5^\circ$  de la normale à cette face, avec une légère dispersion  $\beta \in [237^\circ, 287^\circ]$ . Les trois directions situées vers  $\phi = 81^\circ$  et équidistantes de  $90^\circ$  semblent indiquer la présence de pôles (200) à  $90^\circ$  du pôle central, le nombre de ces pôles est cependant nettement moins important que ne le laisse supposer la figure: les aberrations pour  $\phi > 70^\circ$  ne sont pas négligeables.

ct013: la figure IV.13 est un modèle permettant de trouver les lieux possibles des pôles (013) connaissant les directions des pôles (200). Les deux directions de la figure ct013 sont en accord avec ce modèle, l'absence des deux directions cristallographiques équivalentes peut s'expliquer par le fait qu'elles correspondraient à des directions dont le domaine d'existence est très étroit.

ct113: les quatres directions présentes sont en accord avec le système cristallin et les positions des pôles (200) et (013) (figure IV.13).

Ainsi, cette face c montre une texture très marquée: les normales aux pôles (200) sont à  $9^\circ$  de la normale à la face, les pôles (013) et (113) à  $45^\circ$  et  $54^\circ$  respectivement de la direction [200].

Face e.

L'étude de la face e perpendiculaire à la face c (aux erreurs de coupe près) montre un axe [007] très bien défini et à  $6^\circ$  de la normale à la face. Les pôles (113) correspondent à quatre directions possibles d'après la figure IV.14.

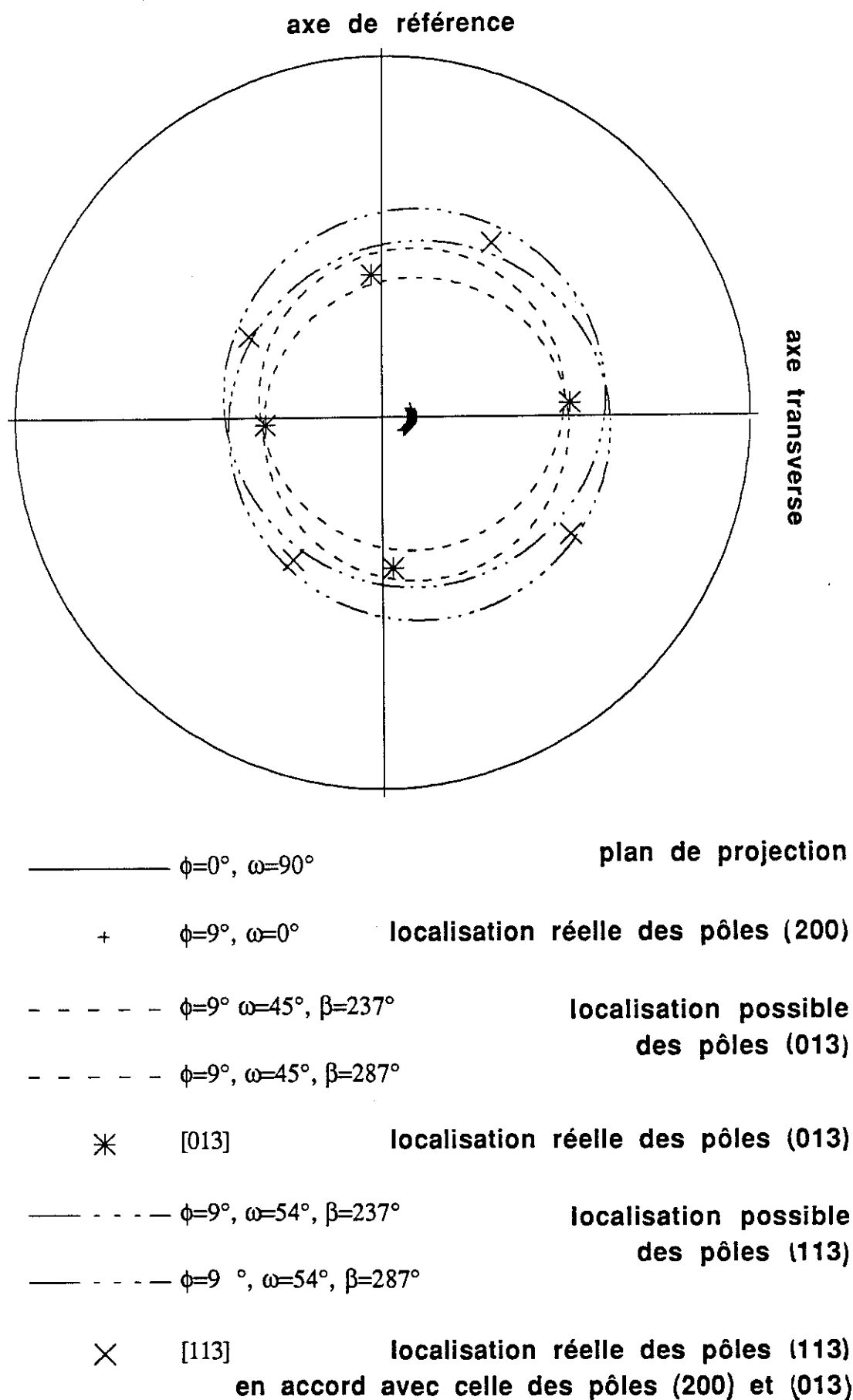
Face d.

Les normales aux pôles (007) (figure IV.22) font un angle de  $8^\circ$  avec la normale à la surface et une dispersion en  $\beta$  de  $[210^\circ, 345^\circ]$ . Les directions des pôles (007), (013) (figure IV.23) et (113) (figure IV.24) sont cohérentes entre elles, d'après le modèle de la figure IV.15.

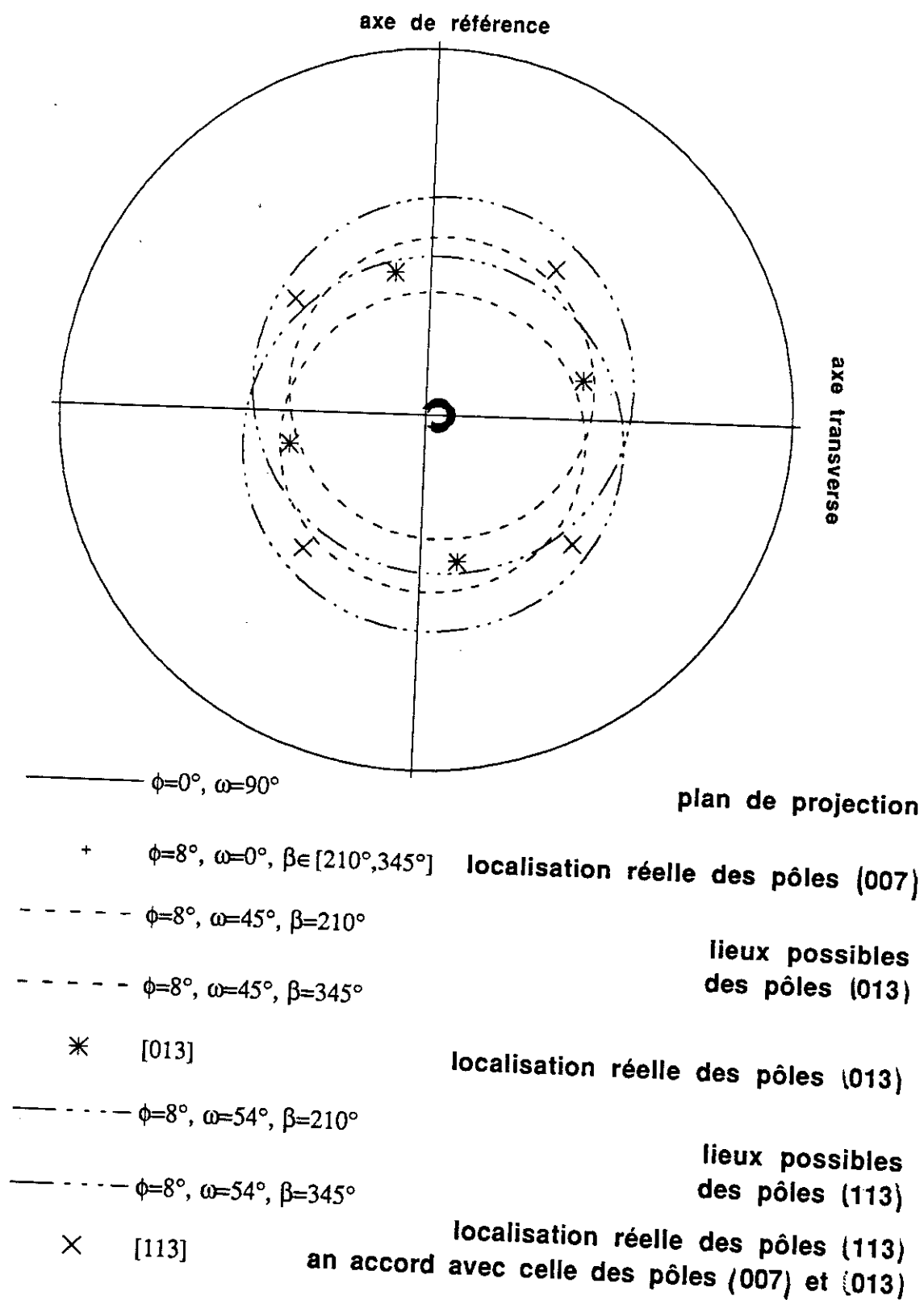
Face f.

Les normales aux pôles (200) font un angle de  $20^\circ$  avec la normale à la surface (figure IV.25).

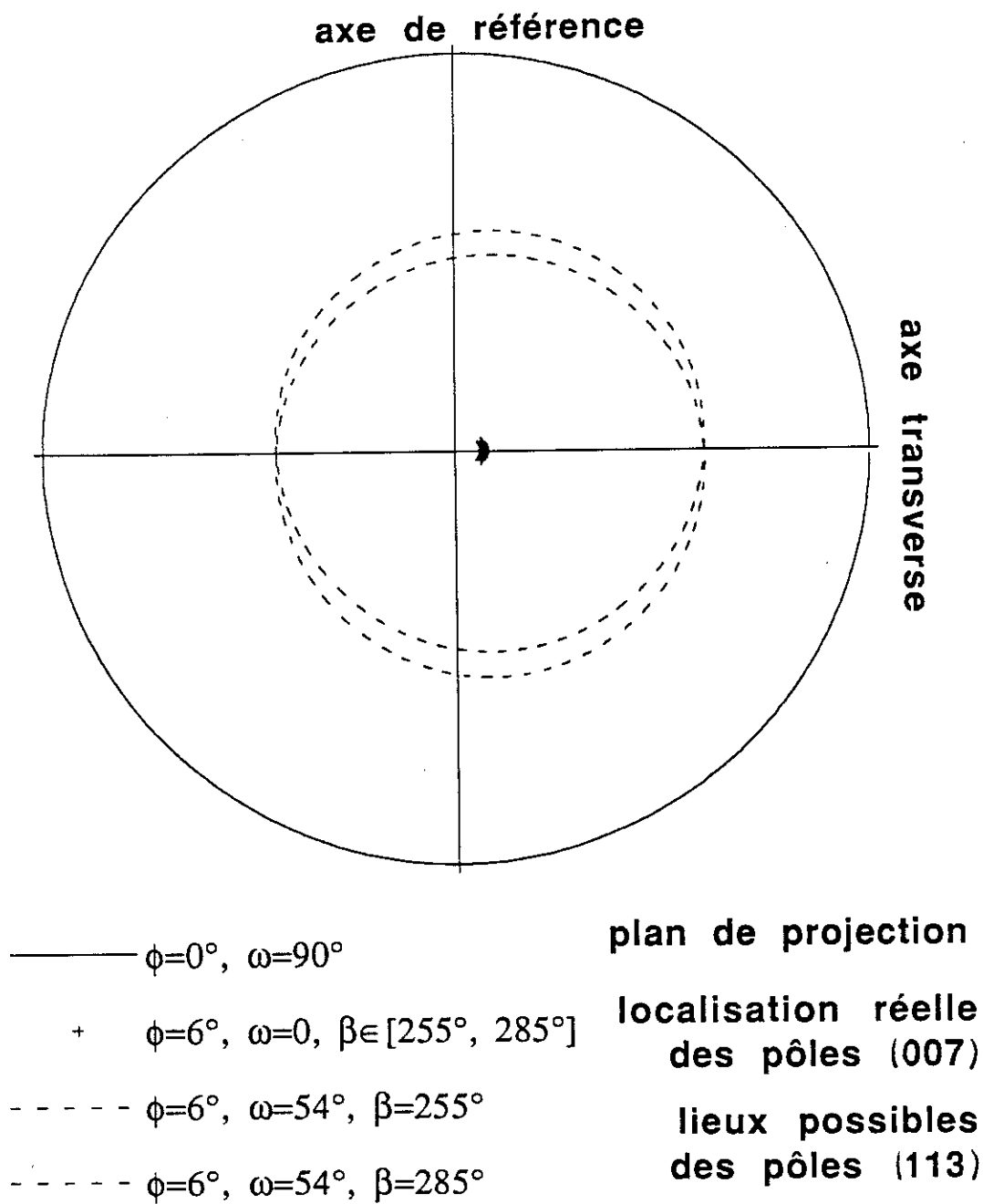
figure IV.13: lieux possibles des pôles (013) et (113) connaissant la localisation des pôles (200) sur la face c.



**figure IV.14:** lieux possibles des pôles (113) connaissant la localisation des pôles (007) sur la face e, perpendiculaire à la face c.



**figure IV.15:** lieux possibles des pôles (013) et (113) connaissant la localisation des pôles (007) sur la face d.



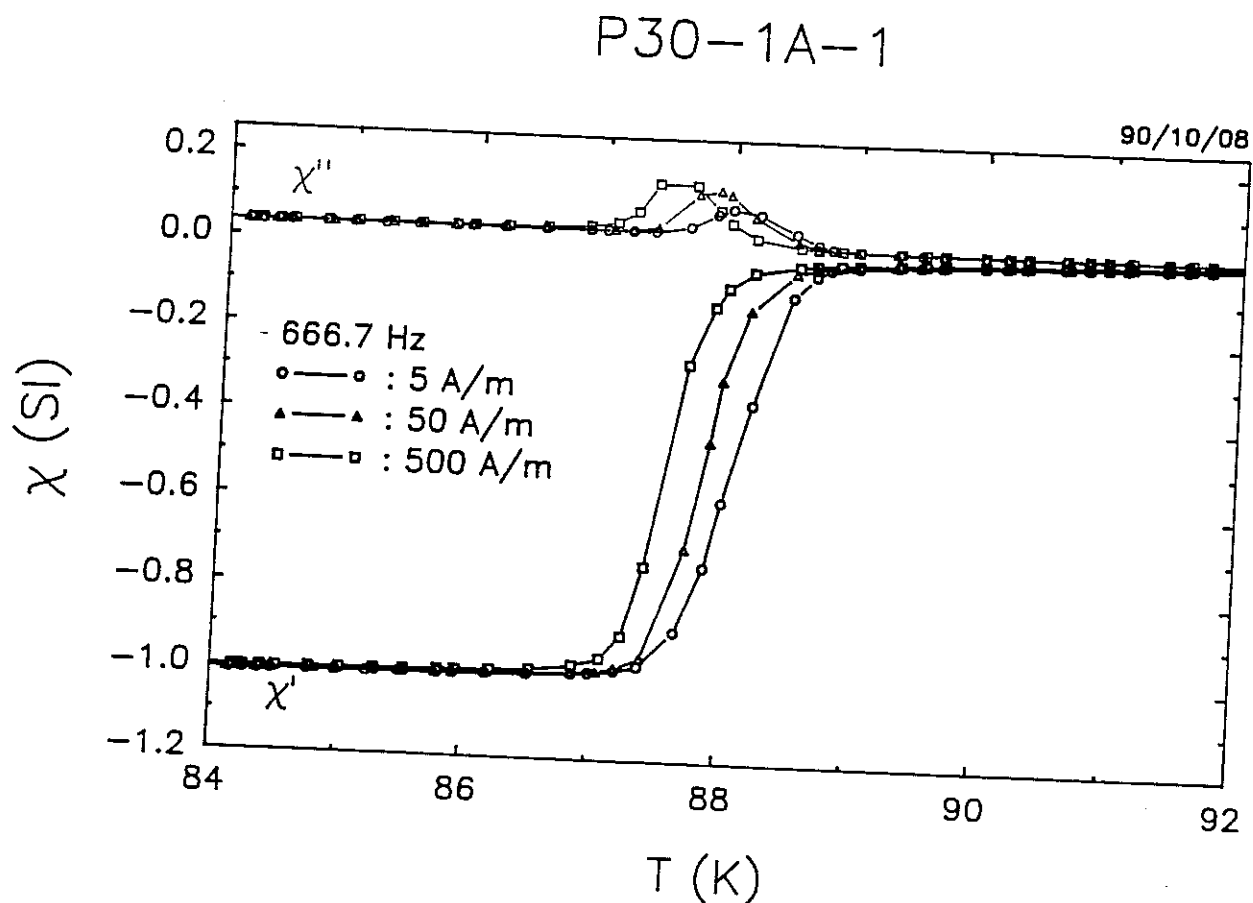
Les textures ne sont étudiées que sur une profondeur d'environ  $10\mu\text{m}$  (longueur de pénétration des rayons X), cependant la cohérence des résultats obtenus sur deux faces orthogonales laissent supposer une texture identique en volume.

Une méthode de fusion de zones permet d'obtenir une texture aux caractéristiques très précises: l'axe a (ou b) est parallèle à l'axe du barreau, les axes b (ou a) et c sont perpendiculaires à cet axe, mais interchangeables.

Les densités de courant critique de ce genre de matériaux, sont nettement plus importantes que celles observées dans d'autres céramiques: le degré d'orientation des cristallites permet au courant de trouver un chemin de circulation facile, le passage à l'état liquide améliore le couplage aux joints de grains, la taille des cristallites et leur croissance préférentielle diminue le nombre de jonctions faibles [29], [30].

Parallèlement aux bonnes caractéristiques texturales de ce barreau, des mesures de susceptibilité révèlent une transition supraconductrice relativement large et autour de 88K (figure IV.16).

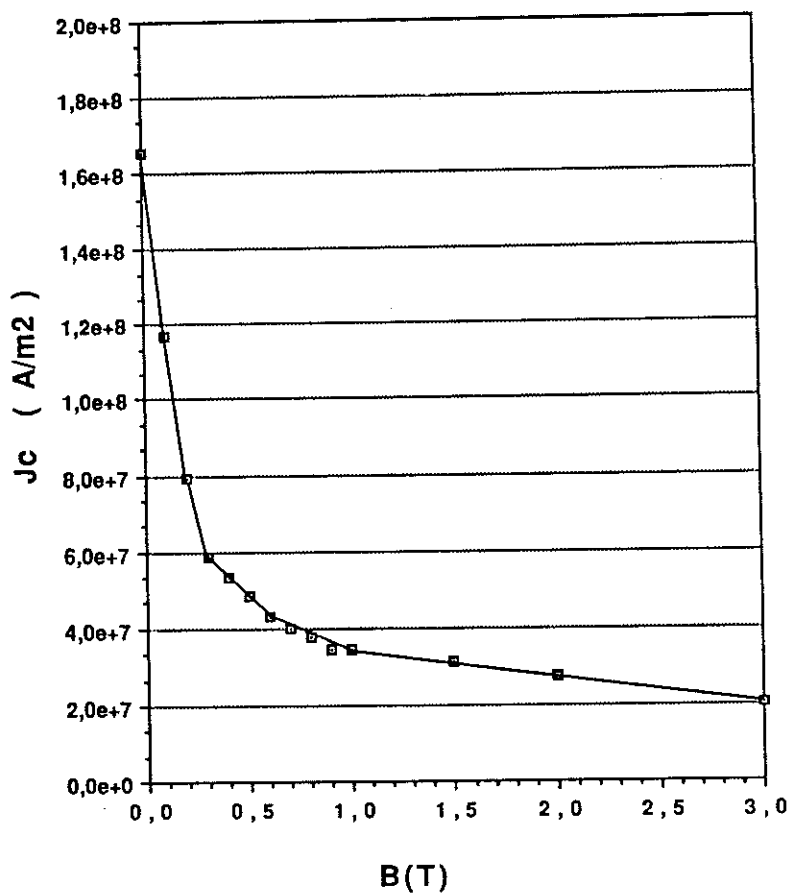
Figure IV.16:



Les mesures de transport, faites par P de Rango dans les laboratoires de Marcoussis, sur un barreau similaire au précédent, indiquent une densité de courant critique de  $1,7 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  à 77K et en champ propre (figure IV.17). Cette densité reste insuffisante pour d'éventuelles applications. Les meilleurs résultats obtenus à ce jour l'ont été par des chercheurs de Shanghai (Luo et al) avec des céramiques contenant de petites inclusions de phase verte sur une échelle submicronique; les densités de courant critique à 77K sont de  $4 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$  sous 2,5T et de  $2,7 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  sous 5T.

Figure IV.17:

### Jc de transport à 77K : P20.3



### Etude de la texture de deux échantillons du Centre de Recherches d'Aubervilliers (Rhône-Poulenc):

- un échantillon dont la texture est obtenu par passage à l'état liquide (CRA 73).
- un échantillon porté à 905°C puis trempé (128Y).

La taille réduite des échantillons ne permet l'étude que d'une seule face, le faisceau incident devant être de plus très peu divergent. Ce genre d'échantillon pose le problème suivant: le nombre de cristallites participant à la diffraction est-il représentatif de l'ensemble des orientations en présence dans l'échantillon?

Notons par L et H respectivement la largeur et la hauteur de la surface irradiée de l'échantillon. Le montage utilisé conduit aux valeurs suivantes:

$$L = 0.77 / \sin\theta_B$$

$$H = 0.77 \sin\theta_B / \cos\phi$$

Soit pour  $\theta_B = 20^\circ$ :  $L = 2.25 \text{ mm}$

$$0.26 \text{ mm} \leq H \leq 1.68 \text{ mm}$$

#### Texture de l'échantillon CRA 73:

La figure des pôles (200) montre que les directions **a** sont bien localisées dans une région de l'espace:  $\phi \in [37^\circ, 56^\circ]$  et  $\beta \in [197^\circ, 225^\circ]$ . Cette dispersion autour d'une direction principale n'est pas trop importante, à condition de résulter de la diffraction d'un grand nombre de cristallites.

La texture de cet échantillon est assez nette: la normale aux pôles (113) est perpendiculaire à la surface de l'échantillon, les lieux des pôles (200) et (013) étant cohérents avec le système cristallographique. Ce procédé de texture permet l'obtention de résultats satisfaisants. Cependant, l'étude d'un tel échantillon ne peut se faire sans précaution et quelques réserves: la taille de l'échantillon, une seule surface d'étude peuvent être des sources d'erreurs.

#### Texture de l'échantillon 128Y:

La figure de pôles (200) de cet échantillon peut correspondre à une localisation à  $54^\circ$  de la normale à la surface, certaines directions étant cependant privilégiées. L'étude des pôles (013) n'a cependant pas donné satisfaction. Un échantillon de même nature (ayant subi le même traitement) mais de taille plus grande serait le bienvenu pour conclure quant à l'efficacité du procédé de texture.

#### 2.3.4. Texturation obtenue par un champ magnétique appliqué à haute température.

Les premiers travaux de **P de Rango** [31] montrent que les cristallites du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  s'alignent non seulement à température ambiante mais également à des températures proches de la fusion, sous l'effet d'un champ magnétique de 5T. Ceci n'est possible que pour des tailles de cristallites suffisamment grandes, de telle sorte que l'effet lié à l'anisotropie de la susceptibilité magnétique soit supérieur à l'agitation thermique.

Nous avons étudié la texture de deux échantillons  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  portés à haute température sous champ magnétique de 5T. L'échantillon 102 a été fritté à la température de fusion ( $1040^\circ\text{C}$ ), l'échantillon 144 à température légèrement inférieure ( $1030^\circ\text{C}$ ). Ces deux échantillons ont été étudiés sur deux faces perpendiculaires: l'une de surface circulaire de diamètre de 8mm, l'autre parallépipédique de  $2,7 \times 7 \text{ mm}^2$ . Par ailleurs, la température élevée a induit un fort grossissement des grains: la surface étudiée doit donc être la plus grande possible pour que le plus grand nombre de cristallites participe à la diffraction et qu'ainsi la localisation des pôles soit représentative du mode de texture.

L'échantillon 102 a été étudié avec des surfaces de grandeurs différentes: la dispersion des pôles est plus marquée lorsque la surface d'étude est plus grande. Les résultats indiqués seront relatifs à l'étude de la plus grande surface, supposée représenter plus exactement la texture. Par ailleurs, la surface parallépipédique ayant une anisotropie de forme en plus de l'anisotropie de texture, deux types de correction ont été envisagés. Une correction classique sur une surface circulaire de 2.6 mm de diamètre, une correction avec enregistrement du fichier standard en chaque point ( $\phi$ ,  $\beta$ ) sur une surface circulaire de 5mm de diamètre. Cette dernière correction nécessite des précautions particulières, l'origine en  $\beta$  n'étant pas repérable avec exactitude. Les résultats issus des deux corrections donnent approximativement les mêmes résultats.

Les normales aux pôles (007) sont à  $10^\circ$  au plus de l'axe de la surface, certains îlots de dispersion de pôles étant très nettement marqués. Correspondent-ils à la diffraction d'un seul grain ou d'un très faible nombre de grains? Cela pourrait expliquer la localisation des pôles (200) principalement dans le plan orthogonal à la surface de l'échantillon sans en occuper toutes les directions. L'étude des pôles (200) sur deux surfaces adjacentes et coplanaires, indique la même localisation principalement perpendiculaire à l'axe c, avec des différences de direction dans ce plan. Ainsi, cette méthode de texturation permet l'obtention d'échantillons frittés avec des orientations préférentielles très marquées. L'étude

des figures de pôles est limitée: le fort grossissement des grains ne les rendent pas systématiquement représentatives de la texture dans tout l'échantillon.

Les mesures magnétiques complètent bien cette étude en donnant des informations sur le comportement macroscopique de l'échantillon fritté. Les courbes d'aimantation révèlent une anisotropie marquée dans le comportement de l'aimantation pour un champ appliqué parallèlement puis perpendiculairement à l'axe c. Les densités de courant critique, estimées à partir du modèle de Bean, sont les suivantes:

|        |                                            |                                          |
|--------|--------------------------------------------|------------------------------------------|
| à 4K:  | $J_c(a,b) = 4,2 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ | $J_c(c) = 2,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ |
| à 77K: | $J_c(a,b) = 11 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$  | $J_c(c) = 7,6 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ |

La texture de l'échantillon 144 est plus difficilement interprétable: la dispersion est plus importante. Ainsi, le passage à l'état liquide, outre le grossissement des grains, améliore la texture.

#### 2.3.5. Texture de couches minces.

Des études de la texture de couches minces obtenues par CVD sur divers substrats ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) sont en cours. Le problème lié à l'étude de ces couches provient de leur faible épaisseur (2000Å) et de leur inhomogénéité.

### 3. Conclusion.

L'utilisation d'une technique précise, mettant en œuvre les figures de pôles, s'est avérée utile pour caractériser la nature des textures, déceler de faibles différences dans la qualité de certaines textures et essayer de sélectionner les voies de texturation les plus aptes à l'alignement des cristallites dans une ou deux directions.

Il s'est avéré que la solidification directionnelle, avec une utilisation optimale du diagramme de phase du composé  $\text{YBaCuO}$ , conduit à une texturation tridimensionnelle de grains de grandes tailles (minimisation du nombre de joints de grains). La présence de petites inclusions non supraconductrices, dispersées régulièrement dans une céramique texturée par fusion de zones, ou l'irradiation par neutrons ou électrons d'une céramiques pourraient augmenter le pinning du courant intragranulaire en générant des centres de piègeage.

**Figure IV.18:**

figure des pôles (113) de la pastille Su86: cette figure de pôles est typique d'un échantillon ne présentant pas de texture.

$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
temps de comptage = 5s

AXE REFERENCE

Valeurs des niveaux

90 %  
75 %  
60 %  
30 %  
15 %

AXE TRANSVERSE

FIGURE DE POLES DE :

a: gt113

Maximum = 0.69\*1000 c/s

**Figure IV.20:**

figure des pôles (013) de l'échantillon 5: poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , broyée très finement, mélangée à une résine époxy et orientée sous un champ magnétique de 5T. Cet échantillon présente une texture en fibre très marquée, les pôles étant localisés à  $45^\circ$  de l'axe de la fibre.

AXE REFERENCE

Valeurs des niveaux

90 %  
75 %  
60 %  
30 %  
15 %

AXE TRANSVERSE

FIGURE DE POLES DE :

a: 6t103

Maximum = 140.78\*1000 c/s

$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
temps de comptage = 5s.



**Figure IV.19:**

figure des pôles (007) de l'échantillon 5: poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , broyée très finement, mélangée à une résine époxy et orientée sous un champ magnétique de 5T. Cet échantillon présente une texture en fibre très marquée.

AXE REFERENCE

Valeurs des niveaux

90 %

15 %

AXE TRANSVERSE

$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
temps de comptage = 5s.

FIGURE DE POLES DE :

5T007

Maximum =  $116.44 \times 1000$  c/s

**Figure IV.21:**

figure des pôles (103) et (110) de l'échantillon 11: poudre  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , avec des grains de tailles variables, mélangée à une résine époxy et orientée sous un champ magnétique de 5T. Cet échantillon présente une texture en fibre, l'axe de la fibre étant colinéaire avec l'axe de référence. Il apparaît une légère dispersion: les pôles (110) et (103) étant principalement localisés respectivement à  $90^\circ$  et à  $45^\circ$  de l'axe de la fibre.

AXE REFERENCE

Valeurs des niveaux

90 %

75 %

60 %

30 %

15 %

AXE TRANSVERSE

$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
temps de comptage = 5s.

FIGURE DE POLES DE :

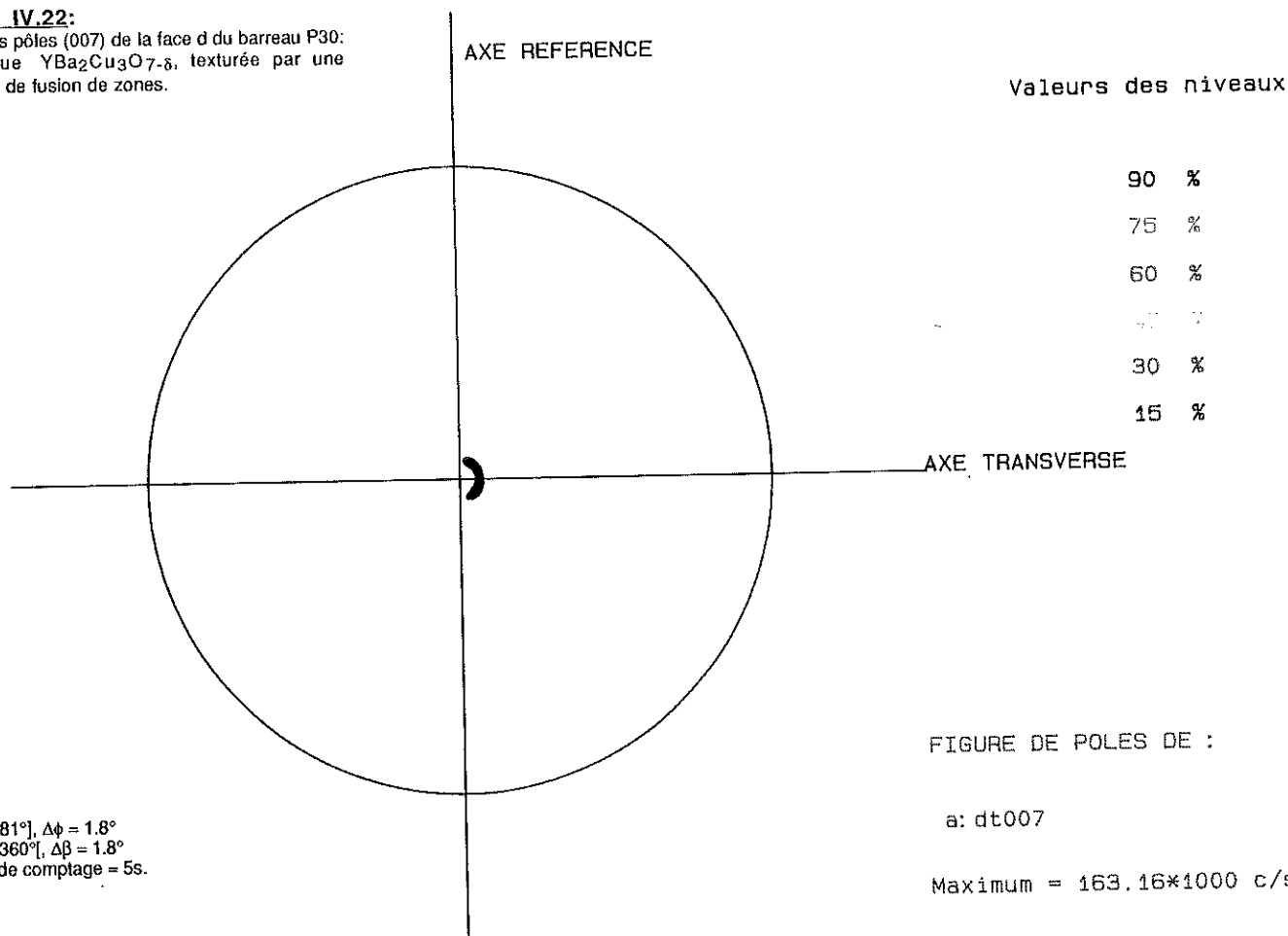
a: ot103

Maximum =  $81.04 \times 1000$  c/s



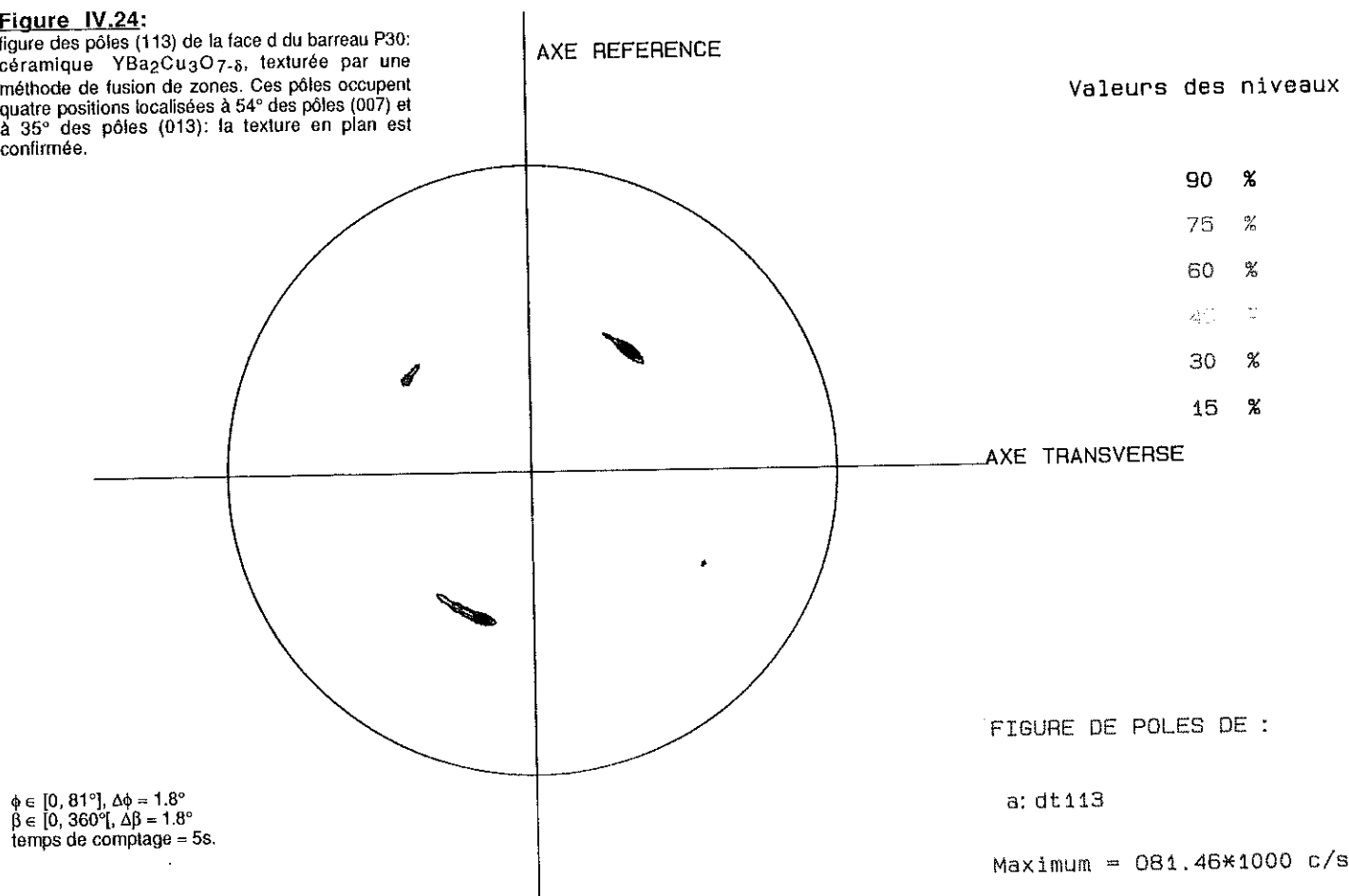
**Figure IV.22:**

figure des pôles (007) de la face d du barreau P30: céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , texturée par une méthode de fusion de zones.



**Figure IV.24:**

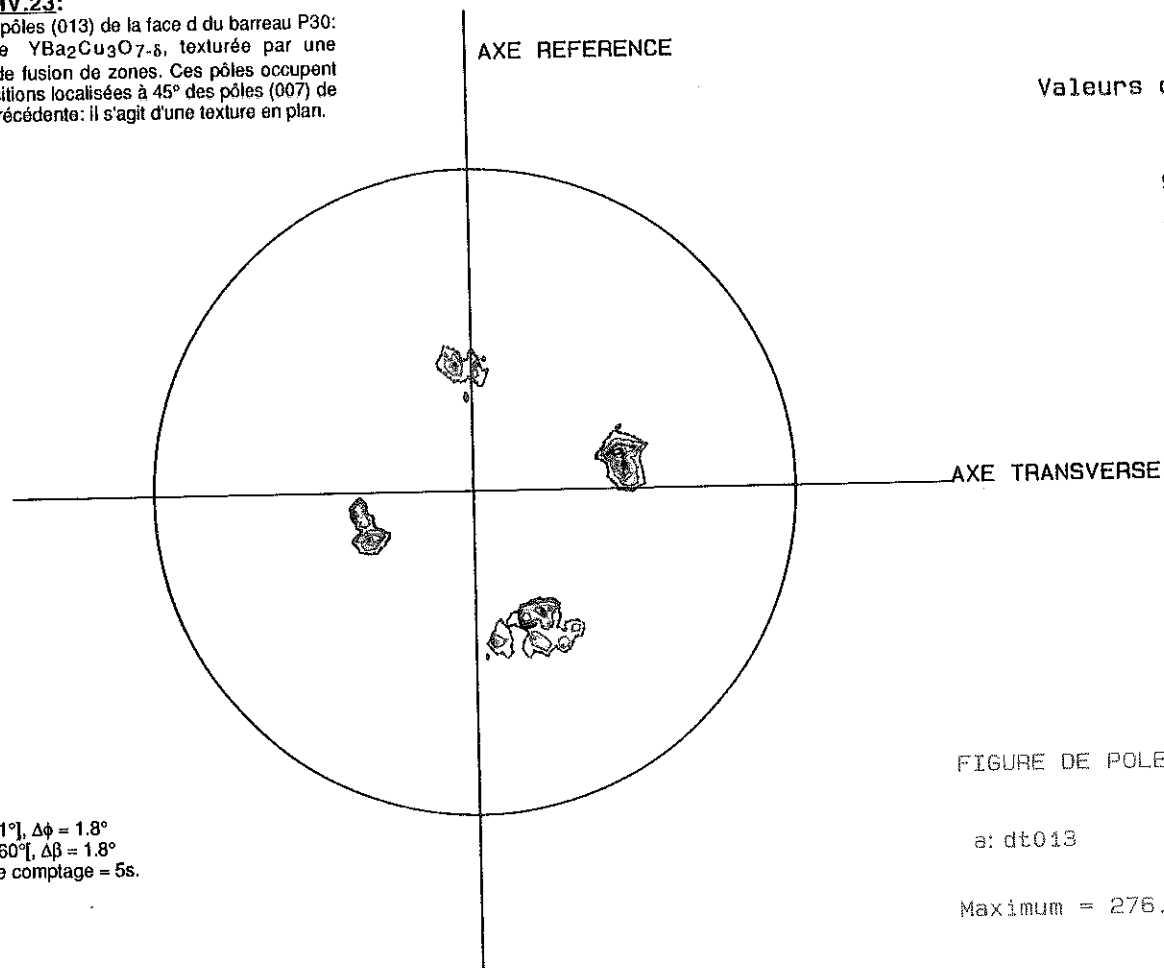
figure des pôles (113) de la face d du barreau P30: céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , texturée par une méthode de fusion de zones. Ces pôles occupent quatre positions localisées à  $54^\circ$  des pôles (007) et à  $35^\circ$  des pôles (013): la texture en plan est confirmée.





**Figure IV.23:**

figure des pôles (013) de la face d du barreau P30: céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , texturée par une méthode de fusion de zones. Ces pôles occupent quatre positions localisées à  $45^\circ$  des pôles (007) de la figure précédente: il s'agit d'une texture en plan.



$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
 temps de comptage = 5s.

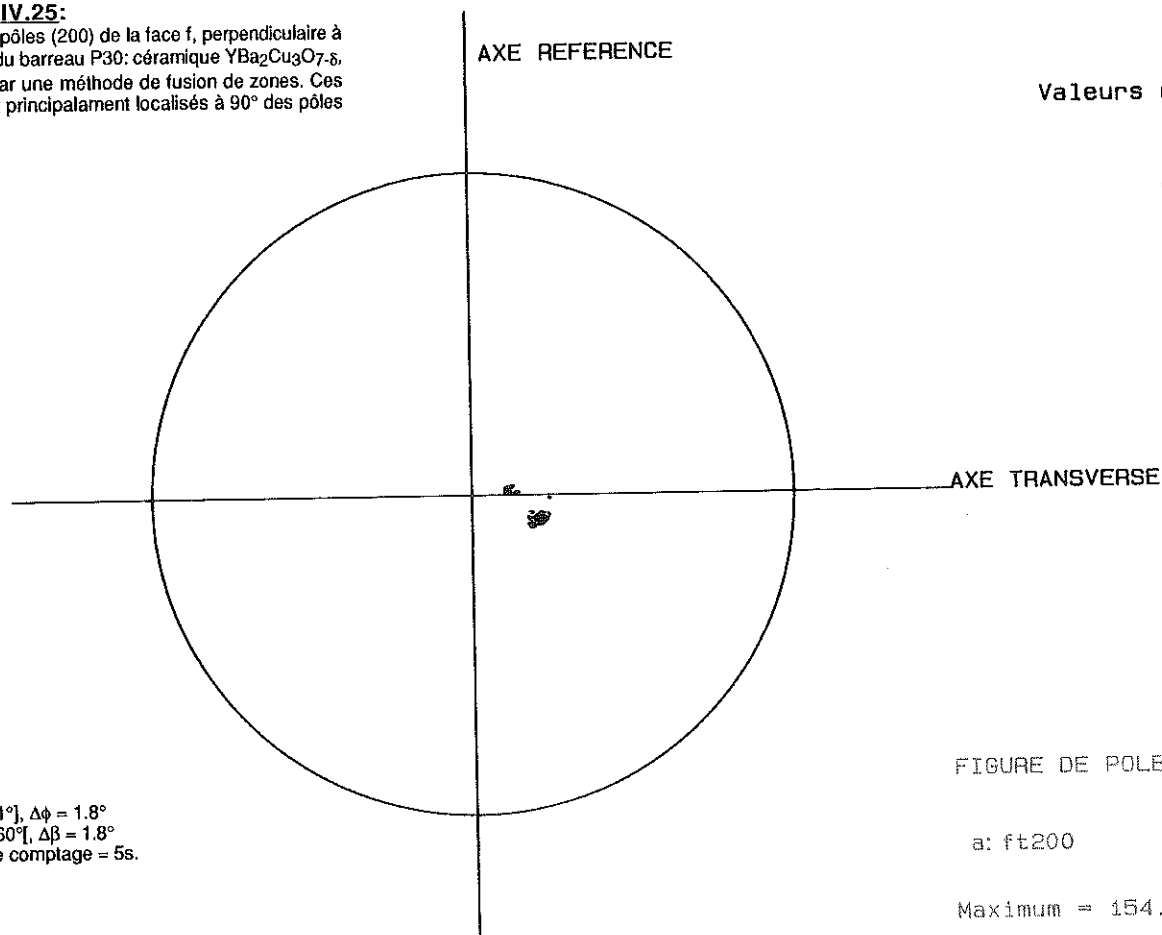
FIGURE DE POLES DE :

a: dt013

Maximum =  $276.69 \times 1000$  c/s

**Figure IV.25:**

figure des pôles (200) de la face f, perpendiculaire à la face d, du barreau P30: céramique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , texturée par une méthode de fusion de zones. Ces pôles sont principalement localisés à  $90^\circ$  des pôles (007).



$\phi \in [0, 81^\circ]$ ,  $\Delta\phi = 1.8^\circ$   
 $\beta \in [0, 360^\circ]$ ,  $\Delta\beta = 1.8^\circ$   
 temps de comptage = 5s.

FIGURE DE POLES DE :

a: ft200

Maximum =  $154.29 \times 1000$  c/s



**Tableau récapitulatif des différents types de texture des échantillons analysés.**

| <b>échantillons</b>                                                                                                 | <b>méthode de texturation</b>                                           | <b>texture</b>                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| céramique<br>$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                                                           | pressage uniaxial de $5\text{t/cm}^2$<br>pressage isostatique de 80kbar | $[00\ell]$<br>pas de texture notoire |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / $\text{YBa}_4\text{Cu}_8\text{O}_{16}$<br>mélangés à une colle époxy | application d'un champ magnétique<br>de 6T à température ambiante       | $[00\ell]$                           |
| céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                                                              | application d'un champ magnétique<br>de 6T à température ambiante       | $[00\ell]$                           |
| céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                                                              | application d'un champ magnétique<br>de 5T au voisinage de la fusion    | $[00\ell]$                           |
| céramique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$                                                              | solidification directionnelle par<br>fusion de zones                    | $[00\ell]$ ( $00\ell$ )              |

#### 4. Références de chapitre IV.

- [1] Quantitative Texture Analysis, H.J. Bunge, C. Esling, DGM.
- [2] Preferred Orientation in Deformed Metals and Rocks: An Introduction to Modern Texture Analysis, edited by H.R. Wenk, Academic Press Inc, 1985.
- [3] Les textures dans les métaux cubiques, P. Coulomb, Dunod, 1971.
- [4] Tools and techniques in physical metallurgy (volume 1), edited by F. Weinberg, Marcel Decker Inc, 1970.
- [5] B.F. Decker, E.T. Asp, D. Harker, J. of Appl. Physics **19**, 388, 1948.
- [6] L.G. Schulz, J. of Appl. Physics **20**, 1030, 1949.
- [7] W.P. Chernock, P.A Beck, J. of Appl. Physics **23**, 341, 1952.
- [8] E.M. Huijser, G.D. Rieck, J. Appl. Cryst. **7**, 286, 1974.
- [9] L.F. Goodrich, S.L. Bray, Cryogenics **30**, 667, 1990.
- [10] High-Tech Ceramics, View points and perspectives, edited by Gernot Kosterz. Chapitre 10, C. Rossel.
- [11] D. Dimos, P Chaudhari, J. Mannhart, F.K. LeGoues, Phys. Rev. Letters **61**(2), 219, 1988
- [12] S.A. Solin, N. Garcia, S. Vieira, M. Hortal, Physica C **153**, 986, 1988.
- [13] D.B. Knorr, J.D. Livingston, Supercond. Scien. Techno. **1**, 302, 1989.
- [14] J.M. Tranquada, A.I. Goldman, A.R. Moodenbaugh, G. Shirane, S.K. Sinha, A.J. Jacobson, J.T. Lewandowski, Phys. Rev. B **37**(1), 302, 1989.
- [15] M. Alsen, H. Jaeger, P. Majewski, K. Schulze, J. Kunesch, G. Petzow, Proceedings of the ICMC'90 Conference, Garmisch-Partenkirchen RFA, 9-11 mai 1990.
- [16] A. Lusnikov, L.L. Miller, R.W. MaCallum, S. Mitra, W.C. Lee, D.C. Johnston, J. of Appl. Physics **65**(8), 3136, 1989.
- [17] Th. Leventouri, E. Liarokapi, J.S. Faulkner, Solid State Comm. **74**(10), 1103, 1990.
- [18] X. Zheng, H. Kuriyaki, K. Hirakawa, Jap. J. Appl. Phys. **28**, L52, 1989.
- [19] J.D. Livingston, H.R. Hart, J. Appl. Phys. **64**(10), 5806, 1988.
- [20] D.E. Farrell, B.S. Chandrasekhar, M.R. DeGuire, M.M. Fang, V.G. Kogan, J.R. Clem, D.K. Finnemore, Phys. Rev. B **36**, 4025, 1987.
- [21] R.H. Arendt, A.R. Gaddipati, M.F. Garbauskas, E.L. Hall, H.R. Hart, K.W. Lay, J.D. Livingston, F.E. Luborsky, L.L. Schilling, in High Temperature Superconductors, edited by M.B. Brodsky, R.C. Dynes, K. Kitazawa, H.L. Tuller, MRS, Pittsburgh, 1988.
- [22] J.M. Ferreira, M.B. Maple, H. Zhou, R.R. Hake, B.W. Lee, C.L. Seaman, M.V. Kuric, R.P. Guertain, Appl. Phys. A **47**, 105, 1988.

- [23] M. Lees, P. de Rango, B. Giordanengo, T. Fournier, P. lejay, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, Proceeding, 2nd Journées d'études, 6 et 7 novembre 1990, Caen.
- [24] S. Jin, H.M. O'Bryan, P.K. Gallagher, T.H. Tiefel, R.J. Cava, R.A. Fastnacht, G.W. Kammlott, *Physica C* **165**, 415, 1990.
- [25] Chang-geng Cui, Feng-sheng Liu, Hui-lin Mou, Tian-chen Wang, Shan-lin Li, Jun Li, Liu Hongyue, Lian Zhou, Xiao-zu Wu, *Cryogenics* **30**, 603, 1990.
- [26] J. P. Zhou, S.X. Dou, H.K. Liu, A.J. Gouch, M.H. Apperley, N. Savvides, C.C. Sorell, *Superc. Sci. Techno.* **2**, 212, 1989.
- [27] P.J. McGinn, W. Chen, M.A. Black, *Physica C* **161**, 198, 1989.
- [28] S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht, *Phys. Rev. B.* **37**(13), 7850, 1988.
- [29] T.L. Francavilla, V. Selvamanickam, K. Salama, D.H. Liebenberg, *Cryogenics* **30**, 606, 1990.
- [30] J.W. Ekin, H.R. Hart, A.R. Gaddipati, *J. Appl. Phys.* **65**(5), 2283, 1990.
- [31] P. de Rango, M. Lees, P. lejay, A. Sulpice, R. Tournier, 2nd Journées d'études, 6 et 7 novembre 1990, Caen.



# Conclusion



# Conclusion.

De nombreux travaux ont montré l'influence de la microstructure des céramiques  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sur la densité de courant critique qu'elles sont capables de transporter. La comparaison des densités de courant critique intragranulaire, déduites des mesures d'aimantation par application du modèle de Bean, et des densités de courant de transport, souligne l'influence des joints de grains considérés comme des jonctions faibles.

Les industriels, Rhône-Poulenc en particulier, maîtrisent de mieux en mieux la synthèse de précurseurs supraconducteurs, en grande quantité et de façon reproductible. Après avoir fait subir différents traitements thermiques à ces précurseurs, nous avons déterminé leur qualité cristalline par diffraction de rayons X et observations par microscopie électronique, leur stœchiométrie en oxygène par diffraction neutronique et leurs propriétés supraconductrices par mesure d'aimantation.

Par la suite, nous nous sommes attachés à l'étude de la taille des cristallites et des microcontraintes dans ces matériaux polycristallins. Il s'est avéré que les méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction de rayons X donnent des informations quant à la taille du domaine compris entre deux parois de macles, alors que les grains, de quelques microns de diamètres, ont un comportement monocristallin et s'orientent sous l'effet d'un champ magnétique de quelques teslas.

A partir des composés  $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_x)_3\text{O}_{7-\delta}$ , dont l'espacement entre parois de macle diminue lorsque le taux de substitution par le fer augmente, nous avons établi qu'un cristallite est limité dans les plans d'oxyde de cuivre par un domaine de macle et par une longueur de cohérence variable dans la direction perpendiculaire à ces plans.

Ainsi, pour des composés  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , il a été possible de déterminer non seulement l'espacement moyen entre deux plans de macle mais également la distance sur laquelle ces plans restent parallèles et la longueur de cohérence selon c.

De plus, les microcontraintes liées à des défauts structuraux, ne sont nullement négligeables principalement dans la direction perpendiculaire aux plans d'oxyde de cuivre.

La connaissance de la distribution des tailles de ces cristallites pourra se révéler intéressante lorsque le joint de grain sera maîtrisé. En effet, s'il est certain que la présence des macles n'intervient pas dans le phénomène supraconducteur proprement dit (les comportements supraconducteurs de la phase maclée  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et de la phase non maclée  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  sont similaires, leur rôle dans les limitations de la densité de courant critique n'est certainement pas négligeable: la faible longueur de cohérence du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  met en exergue tout défaut local: paroi de macle, inhomogénéité dans la stœchiométrie... Ainsi ces parois de macles peuvent constituer des barrières pour la circulation du courant, sur une échelle nettement inférieure à celle des joints de grains.

Par ailleurs, après avoir mis en place un goniomètre de texture, il nous a été possible d'étudier par analyse de figures de pôles, la nature et la qualité des textures des composés Y-Ba-Cu-O, obtenues par pressage uniaxial, orientation sous champ magnétique à température ambiante ou au voisinage de la fusion, par solidification directionnelle.

L'application d'une pression uniaxiale conduit à une texturation en surface, les axes c des cristallites ayant tendance à s'aligner parallèlement à la direction de la force appliquée; cette texturation est cependant insuffisante pour une augmentation importante de la densité de courant critique.

Un champ magnétique appliqué à température ambiante aboutit à une texturation en fibre très marquée: la direction c, direction dans laquelle la susceptibilité paramagnétique est la plus importante, s'aligne avec la direction du champ. La densité de courant critique intragranulaire de céramiques, ayant subi ce genre de texturation, est de l'ordre de  $10^6 \text{ A/cm}^2$  à 4K. La faible densité de courant de transport souligne cependant des problèmes de joints de grains non maîtrisés.

L'application d'un champ magnétique à des températures proches de la fusion semble être une méthode d'avenir: texturation en fibre et fort grossissement des grains sont favorables à une densité de courant importante. De plus, la fusion n'étant pas totale, l'échantillon garde sa forme initiale.

La solidification directionnelle conduit à une texturation tridimensionnelle des cristallites et à des densités de courant critique de l'ordre de  $2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  à 77K. A l'heure actuelle, malgré des problèmes de microfissures et

d'oxygénation des céramiques, cette méthode semble la plus apte à produire des échantillons de bonne qualité.

La qualité et la précision des résultats obtenus, par comparaison aux résultats issus de rocking curves ou de l'estimation des intensités intégrées, démontrent l'intérêt d'une telle technique. La compréhension de la corrélation entre l'anisotropie structurale et le résultat d'une mesure effectuée sur un échantillon polycristallin passe par une connaissance des orientations préférentielles de ces cristallites.

Dans certains cas, il serait intéressant de pouvoir comparer les résultats d'une texture obtenue par diffraction de rayons X, à ceux obtenus par diffraction neutronique, pour une meilleure connaissance de la texture en volume. De plus, l'utilisation d'un rayonnement X plus absorbé par les composés Y-Ba-Cu-O que ne l'est un rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre, pourrait permettre l'étude de la texture de couches minces de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur, les couches minces étant à l'heure actuelle les plus aptes à d'éventuelles applications.

Si nos connaissances théoriques n'ont guère progressées depuis deux ans, la maîtrise de la microstructure, l'augmentation de la densité de courant critique, une meilleure compréhension des paramètres pertinents intervenant dans l'élaboration de ces oxydes supraconducteurs sont des réalités encourageantes. Les sceptiques souligneront les problèmes de reproductibilité des échantillons, les difficultés à obtenir des pièces massives et homogènes nécessaires à d'éventuelles applications en électrotechnique.

LABORATOIRE DE CRISTALLOGRAPHIE  
CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
930 X  
2500 K  
2500 K

## Résumé:

Depuis la découverte de la supraconductivité dans le système Y-Ba-Cu-O, de nombreux travaux ont porté sur la compréhension des propriétés physiques de ces composés et leur corrélation avec certains caractères microstructuraux. Après avoir synthétisé des poudres  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$  à partir de précurseurs industriels (Rhône-Poulenc), les phases  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  et  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.3}$ , nous avons étudié leurs caractéristiques microstructurales, la stoechiométrie en oxygène et certaines propriétés physiques par microscopie électronique, diffraction de rayons X ou de neutrons et mesure d'aimantation.

La taille des cristallites et la présence de microcontraintes, déterminées par l'étude de profils de raies de diffraction de rayons X, peuvent affecter les propriétés supraconductrices et/ou mécaniques de ces matériaux. A partir de l'étude de composés substitués par du fer, nous avons montré que les méthodes préconisées donnent des informations quant à l'espacement entre les plans de maclé, la longueur de ces plans de maclé et la longueur de cohérence des plans cristallographiques selon l'axe c. La présence de microcontraintes, liés à des défauts structuraux, est relativement importante dans la direction c.

L'anisotropie des densités de courant critique des composés YBaCuO a permis un regain d'intérêt pour l'étude de la texture cristalline, par analyse de plusieurs figures de pôles indépendantes relatives au même échantillon. Diverses céramiques ont été orientées par application d'une pression uniaxiale, sous champ magnétique à température ambiante ou au voisinage de la fusion. L'axe c des cristallites a tendance à s'aligner avec la direction de pression ou du champ appliqué, en respectant les effets de morphologie et de taille des grains. La solidification directionnelle conduit à une texturation tridimensionnelle des cristallites et à des densités de courant critique de l'ordre de  $2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  à 77K. Malgré des problèmes de microfissures et d'oxygénation des céramiques, cette technique semble la plus prometteuse.

## Mots clés:

oxydes supraconducteurs Y-Ba-Cu-O  
microscopie électronique  
mesure d'aimantation  
diffraction de rayons X

cristallites  
microcontraintes  
texture  
figure de pôles

## Abstract:

Since the discovery of superconductivity in the Y-Ba-Cu-O system, there has been considerable investigation of its physical properties and microstructural features.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$  powders were prepared starting from a semi-industrial precursor (Rhône-Poulenc).  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.3}$  were obtained by mixing  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.3}$  and  $\text{CuO}$ . Microstructural features, oxygen stoichiometry and superconducting properties were determined by X-ray and neutron diffraction and magnetic measurement.

The crystallite size and microstrain, determined from X-ray powder diffraction profile, might affect the superconducting and/or mechanical properties of these compounds. The study of the Fe-substituted crystallites shows that their size is similar to the twin spacing observed on TEM micrographs in one direction, to the twin boundary length in a perpendicular direction and to a coherence length in the c direction. The microstrains inside the crystallite appear to be more important along the c direction.

The strong anisotropy of the critical current density gives rise to a new interest in texture analysis carried out through the study of several pole figures belonging to the same sample. Several ceramics have been oriented under uniaxial pressure or magnetic field (at room temperature and close to the melting point). Crystallites c-axis tends to align with the direction of the pressure or applied magnetic field, respecting morphologic and grain size effects. Melt texture growth leads to a tridimensional texturation and to critical current densities of about  $2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$  at 77K. This method seems to be the most promising even if the presence of microcrackings and oxygenation problems are not yet mastered.



