

THESE

présentée par

Patricia de RANGO

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

(Arrêté Ministériel du 5 juillet 1984)

Spécialité Physique

**SYNTHESE ET CARACTERISATION D'OXYDES
SUPRACONDUCTEURS A HAUTE TEMPERATURE CRITIQUE
TEXTURATION PAR SOLIDIFICATION SOUS CHAMP MAGNETIQUE**

Soutenue le 7 Janvier 1992, devant la Commission d'Examen :

Président	R. TOURNIER
Examineurs	A. FEVRIER
	D. FRUCHART
	M. HERVIEU
	C. JANOT
	P. LEJAY
	M. MAREZIO

Thèse préparée au sein du Centre de Recherche sur les Très Basses Températures
- CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -

Ce travail a été réalisé au CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRES BASSES TEMPERATURES du CNRS à Grenoble. Je remercie Messieurs J. FLOUQUET et P. MONCEAU, directeurs du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Madame M. HERVIEU, Messieurs D. FRUCHART, C. JANOT et M. MAREZIO ont acceptés de juger cette thèse. J'ai été particulièrement sensible à l'intéret qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur R. TOURNIER. Il m'a proposé un sujet particulièrement intéressant, tant par son originalité que par la diversité des problèmes qu'il m'a permis d'aborder ; il a su constamment m'encourager et me soutenir dans mon travail.

P. LEJAY a guidé mes premiers pas dans la chimie des supraconducteurs à haute T_c . A. SULPICE m'a introduit dans le monde des mesures d'aimantation. Il m'ont apporté une aide très précieuse tout au long de ce travail.

J'ai particulièrement apprécié de collaborer avec B. GIORDANENGO pour l'étude des composés de bismuth et avec M. INGOLD pour l'étude de la texture des échantillons au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble.

La compétence et la disponibilité de l'équipe technique du CRTBT et des Services Techniques Centraux du CNRS, et en particulier celles de G. BATTUZ, M. ROBERT et J. PILON, ont été décisives dans la réalisation du dispositif expérimental.

Au cours de cette thèse, j'ai bénéficié d'un cofinancement industriel dans le cadre d'un "Groupement Scientifique" réunissant le Laboratoire de Chimie du Solide à Bordeaux, le CRISMAT à Caen, le Laboratoire de Cristallographie et le CRTBT à Grenoble, ainsi que les Centres de Recherches de Rhone Poulenc à Aubervillier et d'Alcatel Alsthom à Marcoussis. Les échanges que nous avons pu avoir dans ce cadre ont été particulièrement enrichissants. Je tiens à remercier en particulier A. FEVRIER, d'Alcatel Alsthom Recherche, qui a suivi mon travail avec beaucoup d'intérêt.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	11
I- LIMITATIONS DU COURANT CRITIQUE DE TRANSPORT	13
I-1 Structures de basse dimensionalité	15
1-1 <i>Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	15
1-2 <i>Les composés de la famille Bi-Sr-Ca-Cu-O</i>	18
I-2 Anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques	20
2-1 <i>Observations expérimentales de l'anisotropie</i>	20
a) <i>Aimantation</i>	
b) <i>Magnétorésistance</i>	
c) <i>Densités de courant critique</i>	
2-2 <i>Modèles 3D anisotropes</i>	25
a) <i>Extension de la théorie de Ginzburg-Landau</i>	
b) <i>Extension du modèle de l'état critique</i>	
I-3 Comportement de type "jonction faible"	28
3-1 <i>Comportement d'un joint de grain individuel</i>	29
3-2 <i>Comportement macroscopique</i>	31
I-4 Conclusions	32
II - TEXTURATION D'$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ A PARTIR D'UNE PHASE LIQUIDE PAR LA VOIE DES GRADIENTS THERMIQUES	35
II-1 Méthode générale	37
1-1 <i>Equilibres liquide-solide dans le système Y-Ba-Cu-O</i>	37
1-2 <i>Méthodes de texturation proposées à travers la littérature</i>	42
1-3 <i>Microstructure</i>	44
1-4 <i>Performances</i>	46
II-2 Nouvelle voie pour la texturation d'$YBa_2Cu_3O_7$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe	48
2-1 <i>Introduction</i>	48
2-2 <i>Description du procédé</i>	49
2-3 <i>Premiers résultats</i>	50
II-3 Caractérisation d'échantillons par mesures d'aimantation	53
3-1 <i>Introduction</i>	53
3-2 <i>Description de l'échantillon P20-3</i>	55
3-3 <i>Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température</i>	57
3-4 <i>Interprétations</i>	62
a) <i>Evaluation des courants critiques</i>	

	<i>b) Effet de pic</i>	
II-4	Conclusions	67
III	- TEXTURATION DES COMPOSES $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR SOLIDIFICATION SOUS CHAMP MAGNETIQUE	69
III-1	Orientation des cristallites sous champ magnétique	71
	<i>1-1 Présentation des mécanismes</i>	71
	<i>1-2 Propriétés magnétiques des composés $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$</i>	74
	<i>a) Le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$</i>	
	<i>b) Les composés $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$</i>	
	<i>1-3 Application des mécanismes aux composés $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$</i>	82
III-2	Dispositif expérimental	84
	<i>2-1 Bobine supraconductrice</i>	84
	<i>2-2 Cryostat</i>	85
	<i>2-3 Four</i>	88
III-3	Orientation de cristallites d'$R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans l'argent liquide à 1020°C	93
	<i>3-1 Procédure expérimentale</i>	93
	<i>3-2 Caractérisation des échantillons</i>	95
	<i>3-3 Conclusions</i>	101
III-4	Synthèse et texturation d'$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous champ magnétique	102
	<i>4-1 Mise en évidence d'un effet du champ magnétique</i>	102
	<i>a) Préparation et synthèse des échantillons</i>	
	<i>b) Microstructure</i>	
	<i>c) Figures de pôle</i>	
	<i>d) Mesures d'aimantation</i>	
	<i>4-2 Influence des conditions expérimentales</i>	116
	<i>a) Intensité du champ magnétique</i>	
	<i>b) Température de traitement thermique</i>	
	<i>c) Etude de l'intervalle de température au cours duquel est appliqué le champ magnétique</i>	
	<i>4-3 Densités de courant critique de transport</i>	123
III-5	Conclusions	125

IV - SYNTHÈSE DE LA PHASE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ - MISE EN EVIDENCE D'UNE LIGNE D'IRREVERSIBILITE	127
IV-1 Introduction	129
IV-2 Synthèse de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	129
2-1 Préparation des échantillons	129
2-2 Caractérisation des échantillons	130
- Diagrammes de diffraction X	
- Mesures d'aimantation	
2-3 Résultats préliminaires	134
2-4 Introduction d'oxyde de plomb	137
2-5 Traitements thermiques	137
2-6 Recuits sous atmosphère d'oxygène	143
2-7 Synthèse à partir de Ca_2PbO_4	144
IV-3 La ligne d'irréversibilité du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	145
IV-4 Conclusions	154
IV-5 Publication <i>"The "irreversibility line" of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: a possible breakdown of an intrinsic proximity effect"</i>	157
P. de Rango, B. Giordanengo, R. Tournier, A. Sulpice, J. Chaussy, G. Deutscher, J.L. Genicon, P. Lejay, R. Retoux and B. Raveau.	
J. Phys. France 50 (1989) 2857-2868.	
 V- CONCLUSION	 159
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 163
 PUBLICATIONS	 169
1- <i>"New superconducting oxides in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system : magnetic measurements and structural determination"</i>	
P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenevas, B. Giordanengo, M. Godinho, A.W. Hewat, E. A. Hewat, J. L. Hodeau, P. Lejay, M. Marezio, P. de Rango, A.M. Spieser, A. Sulpice, J. L. Tholence, R. Tournier and D. Tranqui.	
Journal de physique, Colloque C8, 49, Décembre 1988.	

- 2- *"Superconductivity up to 110 K in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ compounds"*
 P. Lejay, P. de Rango, A. Sulpice, B. Giordanengo, R. Tournier, R. Retoux,
 S. Deslandes, C. Michel, M. Hervieu and B. Raveau.
 Revue. Phys. Appl. **24** (1989) 485-488.

- 3- *"Amorphous Bi₂Pb_{0,6}Sr₂Ca₂Cu₃O_x obtained by melt-spinning and its
 superconductivity after crystallisation"*
 R. Yavari, P. de Rango and A. Sulpice.
 Revue. Phys. Appl. **25** (1990) 9-12.

- 4- *"The irreversibility line of Bi_{2-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O₁₀ : the breakdown of an
 intrinsic proximity effect"*
 P. de Rango, B. Giordanengo, J. L. Genicon, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier.
 Physica B **165&166** (1990) 1141-1142

- 5- *"The "irreversibility line" viewed as a phase transition : thermodynamic
 properties"*
 R. Tournier, B. Giordanengo, P. de Rango, A. Sulpice.
 Physica B **165&166**,1115-1116 (1990)

- 6- *"Nouvelle voie pour la texturation de TRBaCuO à partir d'une phase liquide"*
 P. Lejay, P. de Rango, A. Sulpice, R. Tournier
 J. Phys. III France **1** (1992)

- 7- *"Production of bulk oriented YBCO ceramics from a crystallites suspension at
 room temperature"*
 M. Lees, P. de Rango, B. Giordanengo, T. Fournier, P. Lejay, R. Tournier.
 International Conference from Modern Superconductivity Towards
 Applications, Grenoble les 15 & 16 octobre 1990.
 (Ed. IITT International, 49-54)

- 8- *"Exploration of the effect of a magnetic field on the orientation of REBaCuO
 crystallites at high temperature"*
 P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice and R. Tournier
 International Conference from Modern Superconductivity Towards
 Applications, Grenoble les 15 & 16 octobre 1990.
 (Ed. IITT International, 21-26)

- 9 - *"Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field"*
P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold P. Germi, M. Pernet.
Nature **349**, 770-772, (1991)
- 10 - *"Electromagnetic behaviour of bulk textured YBaCuO"*
V. Winter, P. Herrmann, C. Agnoux, A. Leriche, M. Mautref, F. Grivon, A. Février and P. de Rango
Twelfth International Conference on Magnet Technology - 23-28 june 1991
Leningrad, URSS
- 11 - *"Properties of Magnetically Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}"*
M. Lees, D. Bourgault, D. Braithwaite, P. de Rango, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier
International Conference from Modern Superconductivity Towards Applications, Paris les 7 & 8 Octobre 1991.(Ed. IITT International, 209)
- 12 - *"A study of the use of a magnetic field to control the microstructure of the high temperature superconducting oxide YBa₂Cu₃O_{7-δ}"*
M. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier
A paraître dans Philosophical Magazine
- 13- *"Transport properties of magnetically textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}"*
M. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, D. Braithwaite, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier.
A paraître dans Physica C

La découverte de la supraconductivité en dessous de 35 K dans le composé $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [I-1], par K.A. Müller et G. Bednorz en 1986 a stimulé un large effort de recherche dans le monde entier. En très peu de temps, plusieurs autres composés supraconducteurs ayant des températures critiques élevées étaient découverts, notamment : début 87, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T_c = 93$ K) par M. K. Wu et C.W. Chu [I-2], quelques mois plus tard, la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($T_c = 20$ K) par l'équipe de B. Raveau [I-3], ensuite le système BiSrCaCuO ($T_c = 80$ K et 110 K) par l'équipe de H. Maeda [I-4], enfin le système TlBaCaCuO ($T_c \leq 125$ K) par celle de Scheng [I-5 et 6].

Cependant, l'origine de la supraconductivité dans ces composés est encore mal comprise, et les propriétés supraconductrices des matériaux massifs, notamment leur densité de courant critique à la température de l'azote liquide, encore insuffisantes pour permettre des applications industrielles en électrotechnique. L'équipe dirigé par R. Tournier travaille dans le double but d'avancer la compréhension des propriétés des supraconducteurs à haute T_c et d'améliorer leurs performances.

Au vu des premiers résultats parus dans la littérature sur le sujet, il nous est apparu très tôt qu'il était nécessaire de texturer les échantillons, c'est à dire d'introduire au cours de leur élaboration une orientation cristallographique préférentielle, pour améliorer leurs performances.

R. Tournier a proposé d'utiliser l'anisotropie de susceptibilité paramagnétique de ces matériaux pour les texturer à partir de l'état liquide par solidification sous champ magnétique. J'ai été chargée de concevoir et de mettre au point le dispositif de texturation sous champ, de vérifier qu'il existe effectivement une anisotropie résiduelle de susceptibilité magnétique à haute température, et de montrer qu'il est possible d'obtenir par cette méthode des échantillons massifs texturés à forte densité de courant critique.

Pendant la mise au point du dispositif expérimental, j'ai cherché à maîtriser les méthodes de texturation présentées dans la littérature, par la voie des gradients thermiques. Parallèlement, je me suis consacrée à la synthèse de composés de bismuth, et plus particulièrement de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, supraconductrice jusqu'à 110 K. Ce travail a permis à B. Giordanengo de débiter l'étude de la ligne d'irréversibilité sur des échantillons polycristallins du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Ce travail s'inscrit

dans le cadre de sa thèse, sur le diagramme de phase magnétique et l'anisotropie des composés $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ et $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$.

Au cours de mon travail, j'ai été confronté à des problèmes très divers, touchant aux techniques de synthèse des matériaux, aux méthodes de caractérisation des échantillons et à l'interprétation des résultats des expériences : je me suis initiée aux mesures d'aimantation et de résistivité dans différents appareils existant au laboratoire ; je me suis intéressée également à l'étude de la microstructure des matériaux au microscope électronique à balayage avec T. Fournier et à la technique des figures de pôle qui a été mise en oeuvre sur nos échantillons par M. Ingold au cours de sa thèse, au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble.

Cette thèse a été préparée dans le cadre du Groupement Scientifique "Supraconducteur à haute T_c - Applications en courant fort". Ce Groupement, constitué en 1987, réunit des laboratoires publics (le CRISMAT de Caen, le LCS de Bordeaux, le CRTBT et le Laboratoire de Cristallographie de Grenoble), et industriels (le Centre de Recherche d'Alcatel Alsthom à Marcoussis et le Centre de Recherche de Rhône-Poulenc à Aubervillier). A ce titre, j'ai été amenée à travailler plus particulièrement avec le groupe d'A. Février, à Alcatel Alsthom Recherche.

J'ai profité également de l'appui apporté parallèlement par Merlin Gérin, Framatome, le Ministère de la Recherche et de la Technologie et de la DRET à l'activité supraconducteurs haute T_c , et d'une collaboration très active avec B. Giordanengo pour l'étude des échantillons de $BiSrCaCuO$, et avec M. Lees et D. Bourgault qui développent actuellement au CRTBT, dans le cadre des contrats industriels, le procédé de texturation par solidification sous champ magnétique présenté dans ce mémoire.

CHAPITRE I

LIMITATIONS DU COURANT CRITIQUE DE TRANSPORT



I-1 Structures de basse dimensionnalité

1-1 Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

La structure du composé $YBa_2Cu_3O_7$ dérive directement de celle de la pérovskite ABO_3 , les sites A étant occupés par l'yttrium et le barium suivant la séquence Y-Ba-Ba-Y, et les sites B par le cuivre. Elle se caractérise par l'absence d'une partie des atomes d'oxygène dans les couches d'octaèdres placées entre deux couches de barium (Figure I-1a). Les lacunes sont ordonnées de sorte que les atomes de cuivre Cu1 se trouvent en coordination carrée, créant ainsi des "chaînes CuO_2 " parallèles à la direction b. La symétrie de cette phase est orthorhombique (groupe d'espace Pmmm), et la maille élémentaire a pour paramètres $a = 3,8206 \text{ \AA}$, $b = 3,8851 \text{ \AA}$ et $c = 11,6757 \text{ \AA}$ [I-7 et 8].

Sous l'effet de l'élévation de la température, la phase $YBa_2Cu_3O_7$ perd de l'oxygène : la stoechiométrie des composés intermédiaires $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ est comprise entre $YBa_2Cu_3O_7$ et $YBa_2Cu_3O_6$ ($0 < \delta < 1$).

La structure de la phase $YBa_2Cu_3O_6$ se différencie de celle de la phase $YBa_2Cu_3O_7$ par l'absence des atomes d'oxygène O_4 dans les plans de l'atome Cu1 (Figure I-1b). La symétrie est quadratique, (groupe d'espace P/4mmm), et la maille élémentaire de paramètres $a = 3,8715 \text{ \AA}$ et $c = 11,738(2) \text{ \AA}$.

La transition orthorhombique/quadratique apparaît, sous pression atmosphérique d'oxygène, vers 600°C [I-9]. Cette transition est réversible, mais sa cinétique lente impose de refroidir très lentement les échantillons sous balayage d'oxygène pour former la phase $YBa_2Cu_3O_7$.

Les propriétés du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sont étroitement liées à la stoechiométrie en oxygène δ : lorsque $\delta = 0$, le composé est métallique et supraconducteur ; lorsque $\delta = 1$, le composé est semi-conducteur et antiferromagnétique. La variation de la température critique en fonction de δ fait apparaître deux plateaux (Figure I-2) : l'un à 93 K, correspond à la phase $YBa_2Cu_3O_7$, l'autre vers 60 K, correspond à $0,4 < \delta < 0,56$. Ce dernier est lié à l'apparition de surstructures par mise en ordre à courte ou à longue distance des chaînes CuO_2 [I-10].

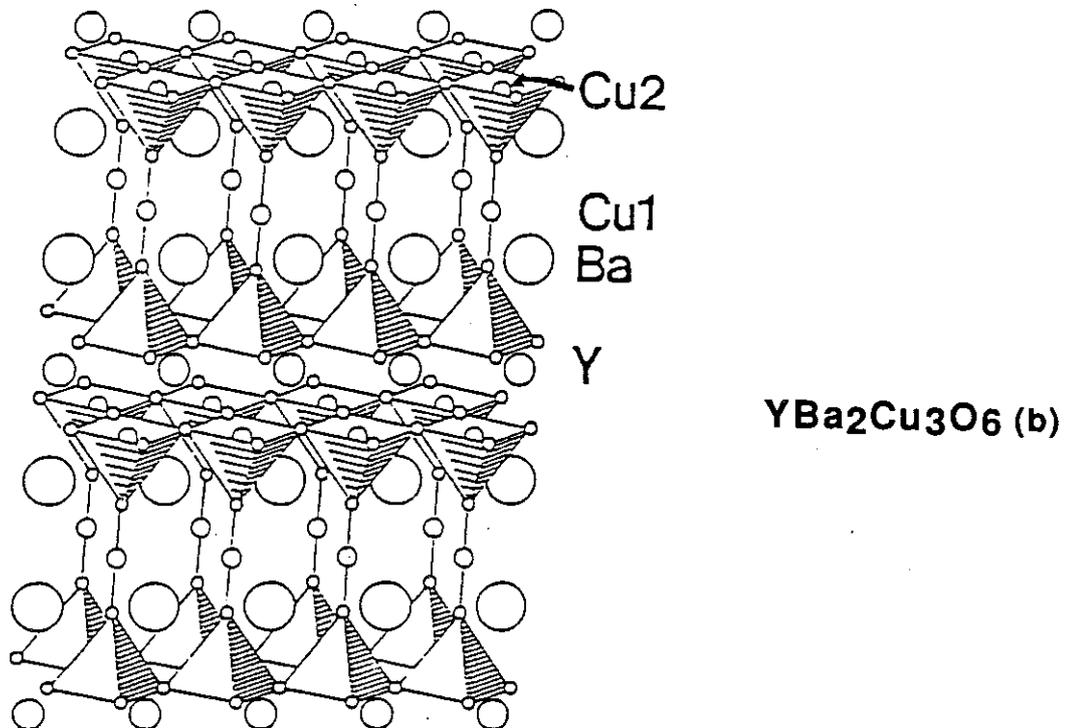
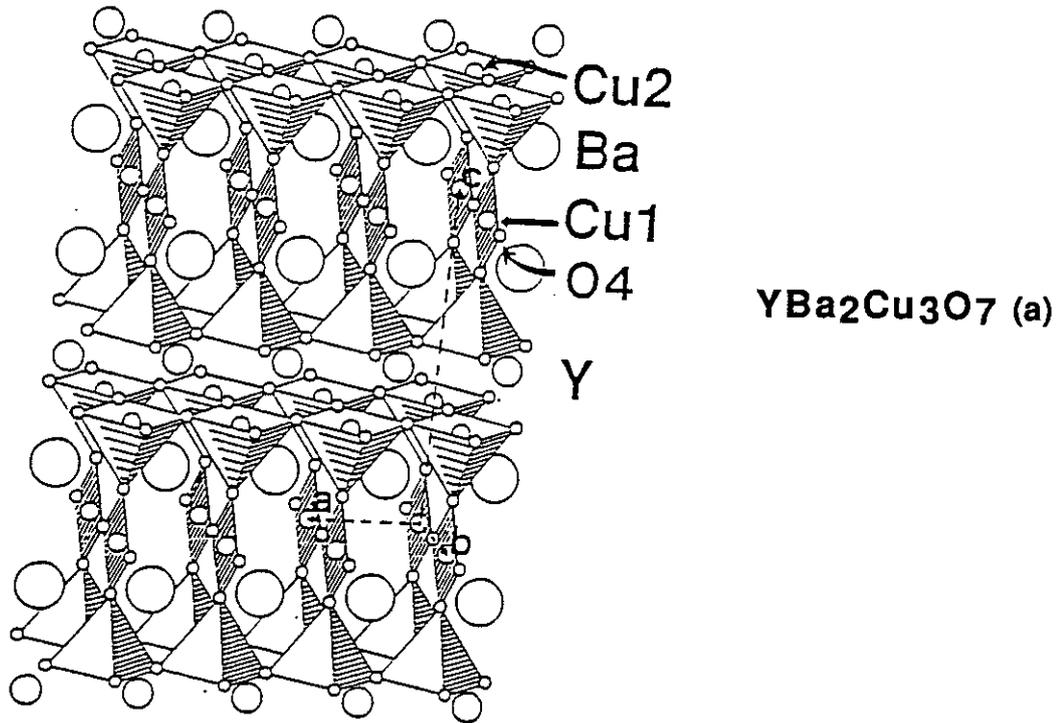


Figure I-1 Structures cristallographiques des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (Laboratoire de Cristallographie de Grenoble [I-7 et 8])

La comparaison de la variation de la T_c et de la valence formelle des cuivres avec δ (Figure I-2) [I-10], montre que les propriétés supraconductrices sont étroitement liées à la valence des atomes Cu2 et que la supraconductivité est essentiellement localisée dans les plans contenant ces atomes.

Au cours de la prise d'oxygène par le composé quadratique, la nucléation de la phase orthorhombique a lieu indifféremment suivant les directions a ou b. On observe ainsi des microdomaines orientés aléatoirement dans deux directions orthogonales et la formation de macles liée à la nécessité de relaxer les contraintes locales.

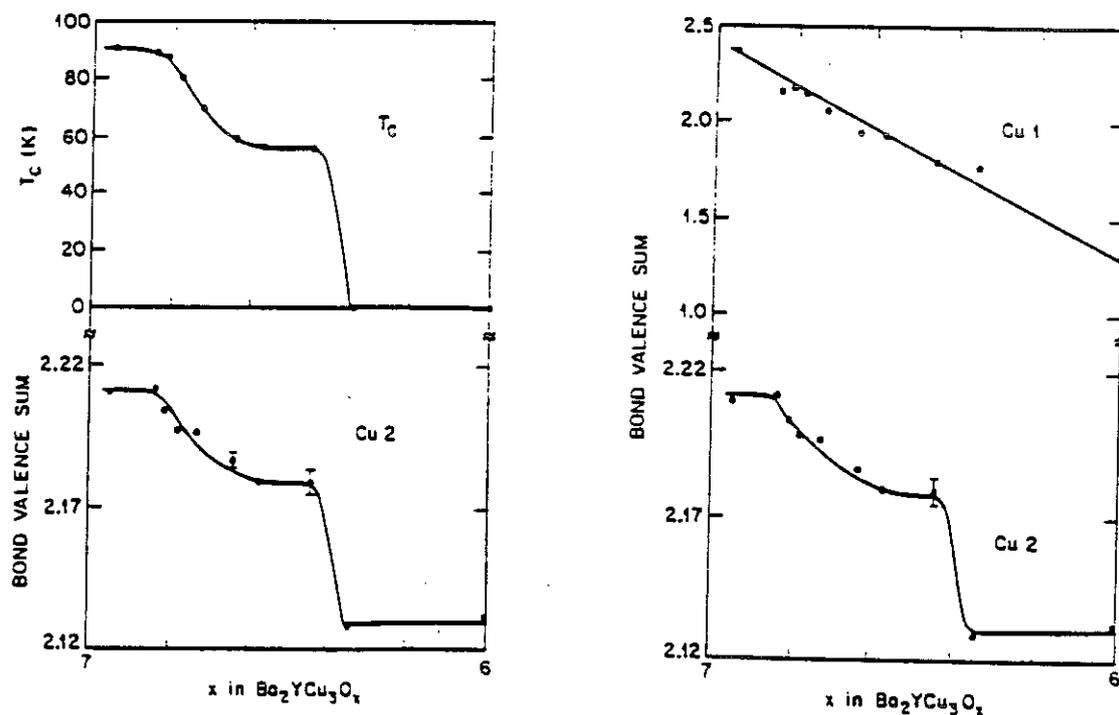
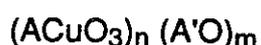


Figure I-2 Evolution de la température critique de la phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et de la valence formelle des atomes Cu1 et Cu2 en fonction du taux d'oxygène δ , d'après R.J. Cava et al. [I-10]

1-2 Les composés de la famille Bi-Sr-Ca-Cu-O

Sur le plan structural, les composés du système Bi-Sr-Ca-Cu-O appartiennent à une même famille que ceux du thallium [I-5 et 6]. Il s'agit d'oxydes de cuivre à valence mixte dont la structure dérive directement de celle de la pérovskite par intercroissance de feuillets de type NaCl, et dont la formulation générale s'écrit [I-11] :



Trois phases supraconductrices ont été identifiées dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O. Ces phases correspondent au terme $m = 3$ de la formulation générale, c'est à dire à l'intercroissance d'une triple couche de type NaCl composée d'atomes de bismuth et de strontium et d'une simple, d'une double ou d'une triple couche pérovskite, composée d'atomes de cuivre et de calcium :

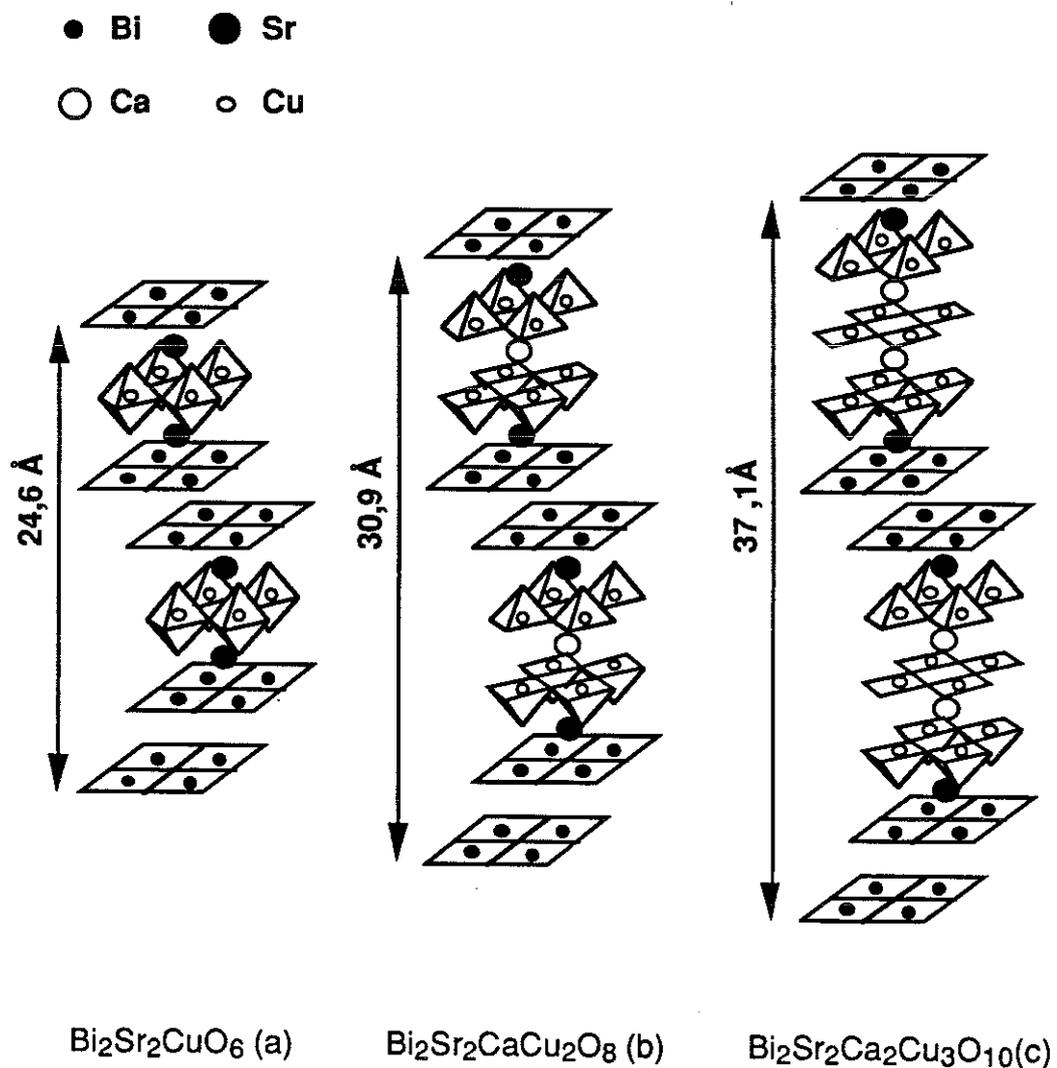
- le terme $n = 1$ ($Bi_2Sr_2CuO_6$, noté "2201") correspond à une simple couche pérovskite formée d'octaèdres CuO_6 , (Figures I-3a). Ce composé a été découvert par l'équipe de B. Raveau [I-3] et possède une température critique inférieure ou égale à 20 K. La symétrie est orthorhombique, et la maille élémentaire de paramètres $a = 5,371(2)$ Å, $b = 5,372(2)$ Å et $c = 24,59(1)$ Å [I-3].

- le terme $n = 2$ ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, noté "2212") correspond à une double couche pérovskite formée de pyramides CuO_5 dont la cohésion est assurée par un plan d'ions calcium, (Figure I-3b). Maeda et al. ont découvert ce composé en introduisant du calcium dans le système précédent [I-4]. Sa température critique est de l'ordre de 85 K. La symétrie est orthorhombique, et la maille élémentaire de paramètres $a = 5,4095(4)$ Å, $b = 5,4202(4)$ Å et $c = 30,9297(25)$ Å [I-12].

- le terme $n = 3$ ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, noté "2223") correspond à une triple couche pérovskite formée d'un plan carré CuO_4 encadré par deux couches pyramidales CuO_5 dont la cohésion est assurée par deux plans d'ions calcium (Figure I-3c). Cette phase, dont la température critique est de 110 K, s'est révélée particulièrement difficile à isoler. Elle a été identifiée pour

la première fois avec certitude par l'équipe de J.M. Tarascon. Les paramètres de maille correspondent à $a \approx b \approx 5,39 \text{ \AA}$ et $c = 37,1 \text{ \AA}$ [I-13].

Les composés du système Bi-Sr-Ca-Cu-O présentent de nombreux défauts structuraux, tels que des défauts d'intercroissance liés à la facilité d'adaptation des structures les unes par rapport aux autres, et des phénomènes de modulation, provenant d'une déformation régulière de la structure.



Figures I-3a, b et c Structures des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$
(Laboratoire de Cristallographie de Grenoble)

I-2 Anisotropie des propriétés supraconductrices intrinsèques

Les composés présentés ci-dessus, comme la majorité des composés supraconducteur à haute T_c , se caractérisent par une structure de basse dimensionalité, qu'on peut se représenter comme un empilement de feuillets constitués d'un ou de plusieurs plans d'oxyde de cuivre. Cette anisotropie structurale induit une anisotropie des propriétés supraconductrices, que des mesures sur monocristaux et couches minces ont permis de mettre très tôt en évidence.

2-1 Observations expérimentales de l'anisotropie

- Aimantation

L'anisotropie des propriétés supraconductrices a été mise en évidence pour la première fois, par des mesures d'aimantation effectuées sur des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par T. D. Dinger et al. [I-15] : les Figures 4a et b montrent qu'on observe une anisotropie de l'ordre d'un facteur 20 sur la largeur des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K, selon que le champ magnétique est appliqué suivant l'axe c ou suivant les plans (a,b). Cette anisotropie de l'aimantation provient en partie du fait que le monocristal mesuré n'est pas cubique ($V = 300 \times 300 \times 180 \mu\text{m}^3$), mais montre surtout que les courants critiques développés suivant les plans (a,b) sont plus élevés que ceux circulant suivant l'axe c.

Les valeurs des densités de courants critiques J_c^{ab} et J_c^c circulant respectivement dans les plans (a,b) et suivant l'axe c, ont été déterminées à partir du modèle de l'état critique ("Modèle de Bean", paragraphe I-3) : à 4,2 K, J_c^{ab} est de l'ordre de $3,2 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ et J_c^c de l'ordre de $1,6 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$ [I-15].

- Magnétorésistance

O. Laborde et al. ont mesurés la magnétorésistance d'un monocristal de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ suivant les plans (a,b), en fonction de la direction dans laquelle est appliquée le champ magnétique par rapport à ces plans (Figure I-5) [I-16] : la résistivité est minimum lorsque le champ est parallèle aux plans et augmente progressivement lorsqu'une composante de champ

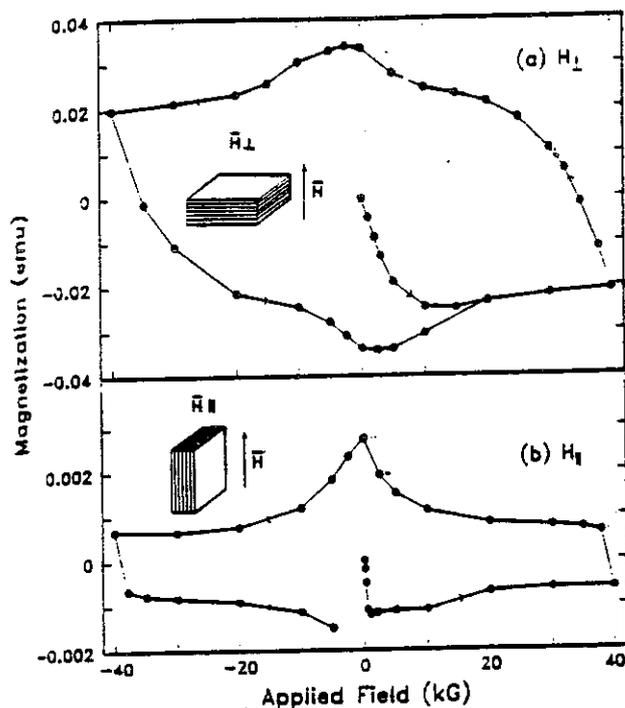


Figure I-4 Cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K par T.D. Dinger et al. sur un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de $300 \times 300 \times 180 \mu\text{m}^3$, en appliquant le champ magnétique perpendiculairement (4a) et parallèlement (4b) aux plans (a,b) [I-15]

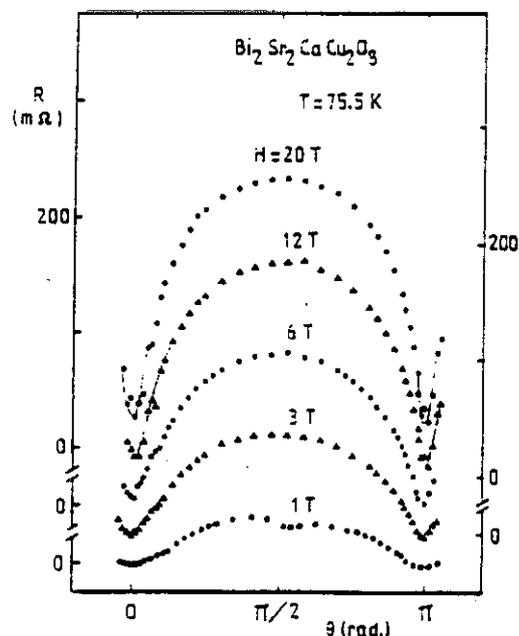


Figure I-5 Magnéto-résistance d'un monocristal de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ mesurée à 75,5 K suivant les plans (a,b), en fonction de l'angle θ entre la direction du champ magnétique appliqué et les plans (a,b), par O. Laborde et al. [I-16]

apparaît suivant l'axe c . Les valeurs de champ critique H_{c2} déduites de ces mesures font apparaître une anisotropie correspondant à un rapport H_{c2}^{ab} / H_{c2}^c de l'ordre de 20.

- *Densités de courant critique*

L'anisotropie cristalline des supraconducteurs à haute température critique induit une anisotropie importante des densités de courant critique : les mesures d'aimantation présentées ci-dessus montrent que les courants développés parallèlement aux plans d'oxyde de cuivre (j_c^{ab}) sont supérieurs à ceux développés perpendiculairement (j_c^c).

De plus, l'évolution de la densité de courant critique j_c^{ab} avec le champ magnétique dépend de la direction suivant laquelle est appliqué ce champ :

- les mesures effectuées par L. Schultz et al. [I-17] sur des couches minces de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ montrent que J_c^{ab} n'est pratiquement pas affecté par un champ magnétique de 7 teslas dirigé suivant les plans (a,b) (Figure I-6). Par contre, une décroissance importante est observée lorsque le champ est parallèle à l'axe c . A haute température, l'anisotropie devient particulièrement importante.

- sur des couches minces d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, les densités de courant critique mesurées dans les plans (a,b) en fonction de l'angle θ entre l'axe c et le champ magnétique appliqué conservent des valeurs très élevées lorsque $H // (a,b)$, (de l'ordre de $5 \cdot 10^7 \text{A/cm}^2$ à 4,2 K et de $5 \cdot 10^6 \text{A/cm}^2$ à 77 K), mais présentent une décroissance rapide lorsqu'une composante de champ apparaît suivant l'axe c (Figure I-7) [I-18].

D'après M. Tachiki et al. [I-19], ce comportement serait dû à un phénomène de pinning intrinsèque à la structure, lié à la modulation du paramètre d'ordre supraconducteur le long de l'axe c : lorsque le champ magnétique est parallèle aux plans d'oxyde de cuivre, les vortex seraient piégés dans les couches faiblement supraconductrices, situées entre ces plans.

Cette interprétation permettrait d'expliquer que les courants critiques mesurés à 4,2 K sur des rubans texturés de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ sont très peu dépendants du champ magnétique, même jusqu'à 25 T (Figure I-8) [I-20]. On remarquera que les performances de ces rubans dépassent largement celles des meilleurs matériaux commerciaux Nb_3Sn .

Un piégeage par les plans de macle a été mis en évidence récemment par le groupe de Grabtree [I-21]. Il prend place pour des champs magnétiques quasiment parallèles aux plans de macle, pour un angle critique de quelques degrés. Cet effet avait été prévu par D. Feinberg et C. Villard [I-22]

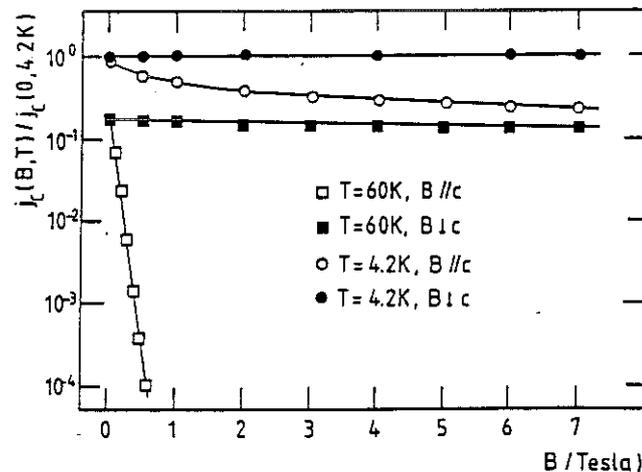


Figure I-6 Densité de courant critique de transport mesurée par L. Schultz et al. [I-17] sur une couche mince de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe c

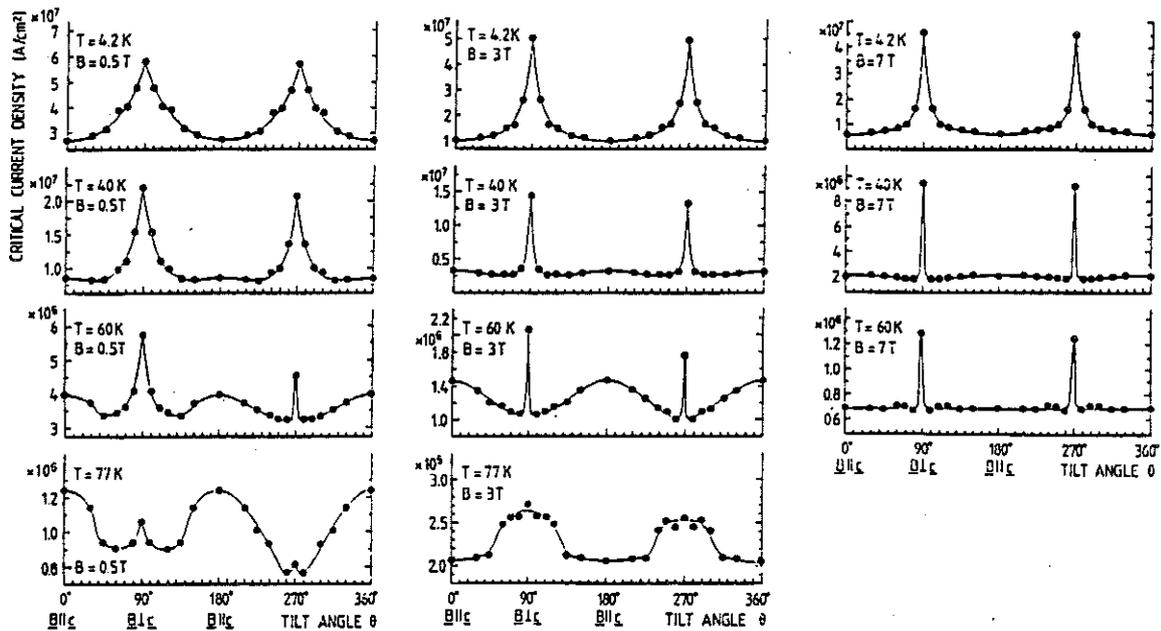


Figure I-7 Densités de courant critique de transport mesurées par B. Roas et al. sur une couche mince monocristalline d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, en fonction de l'angle θ entre la direction du champ magnétique appliqué H et la direction des plans (a,b) , à différentes températures et pour différentes intensités de champ magnétique [I-18]

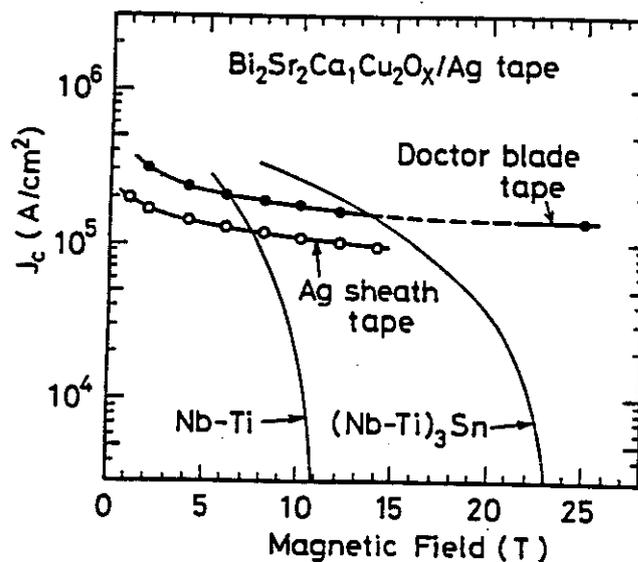


Figure I-8 Densité de courant critique mesurées à 4,2 K par H. Kumakura et al. [I-20], sur des rubans texturés de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$

2-2 Modèles 3D anisotropes

- Extension de la théorie phénoménologique de Ginzburg-Landau.

Un modèle adapté à la description des propriétés supraconductrices des matériaux lamellaires a été proposé en 1971 par W. E. Lawrence et S. Doniach [I-23]. Les auteurs supposent que les couches supraconductrices sont couplées par effet Josephson, ce qui les conduit à modifier les équations de Ginzburg-Landau [I-24], qu'ils traitent ensuite dans le cadre d'une variation lente du paramètre d'ordre supraconducteur, à l'échelle de la distance interplans. L'anisotropie est décrite par un modèle de masses effectives (m et M) intervenant dans le terme de couplage Josephson.

J. R. Clem a repris récemment ce modèle de masses effectives d'un point de vue purement phénoménologique, afin d'introduire, dans le cadre des supraconducteurs à haute T_c , la distinction entre les axes a et b [I-25]. Dans un repère dont les axes coïncident avec les axes cristallographiques, le tenseur de masses effectives s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} m_a & 0 & 0 \\ 0 & m_b & 0 \\ 0 & 0 & m_c \end{pmatrix}$$

Les coefficients m_i sont normalisés ($m_a \cdot m_b \cdot m_c = 1$) et conduisent aux relations suivantes :

$$\begin{cases} \lambda_i = \lambda \cdot \sqrt{m_i} \\ \xi_i = \xi / \sqrt{m_i} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} H_{c1}^i = (\phi_0 / 4\pi \lambda_j \lambda_k) \ln \kappa_i \\ H_{c2}^i = \phi_0 / 2\pi \xi_j \xi_k \end{cases}$$

où la profondeur de pénétration λ et la longueur de cohérence ξ sont définies par $\lambda = (\lambda_a \lambda_b \lambda_c)^{1/3}$ et $\xi = (\xi_a \xi_b \xi_c)^{1/3}$, et permettent de retrouver les expressions usuelles du champ critique thermodynamique H_c et du paramètre de Ginzburg-Landau κ .

ξ_i caractérise la variation spatiale du paramètre d'ordre suivant cette direction. λ_i par contre est la profondeur de pénétration de l'induction magnétique dans un plan perpendiculaire à i , l'indice i se justifiant par le fait

que la décroissance de l'induction dans ce plan est gouvernée par les courants circulants dans la direction i .

Dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, les profondeurs de pénétration correspondraient approximativement aux ratios $\lambda_a / \lambda_b / \lambda_c = 1,2 / 1,5 / 5,5$, ce qui conduit à $m_a = 0,4$, $m_b = 0,3$ et $m_c = 8,8$ [I-26]. Qualitativement, les profondeurs de pénétration λ_a et λ_b sont beaucoup plus faibles que λ_c parce que les courants d'écrantage dans les plans CuO_2 circulent plus facilement que suivant l'axe c . Le fait que λ_b soit légèrement plus faible que λ_a indiquerait que les courants circulent plus facilement le long des chaînes CuO_2 (direction b), que perpendiculairement (direction a).

Toutefois, l'anisotropie des propriétés supraconductrices dans le plan (a,b) n'est pas confirmée par un travail récent de G. W. Crabtree sur des cristaux démaclés, malgré l'observation d'une anisotropie dans l'état normal [I-27]. Ce comportement indique que ces chaînes ne participent pas à la supraconductivité.

De nombreuses équipes se sont attachées à déterminer, par diverses méthodes expérimentales, les valeurs des champs critiques H_{c1} et H_{c2} , afin d'en déduire, entre autre, les valeurs de λ et ξ . Nous avons retenu l'étude menée par l'équipe d'Argonne sur des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, à partir de mesures d'aimantation [I-28 et 29], et dont nous avons rassemblé les résultats dans le tableau ci-dessous. Ces résultats conduisent à un rapport de masses effectives m_c/m_a de l'ordre de 30 et sont donc en parfait accord avec les expériences de décoration citées précédemment. Le modèle de masses effectives, qui décrit une supraconductivité homogène anisotrope, semble bien adapté à la description des propriétés d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Des mesures de couple magnétique sur des monocristaux de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [I-30] ont montré que l'anisotropie de ce type de matériaux était beaucoup plus importante que celle d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, avec un rapport de masses effectives de l'ordre de 3000.

Toutefois, le modèle proposé par W. E. Lawrence et S. Doniach [I-23] n'est valable que lorsque la longueur de cohérence ξ est grande devant la distance interplans. Les composés de bismuth et de thallium se caractérisent par une longueur de cohérence du même ordre de grandeur que la distance

interplans. Nous montrerons au cours de l'étude de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Chapitre IV), qu'il est nécessaire de faire appel à un modèle de super-réseau, pour décrire correctement le comportement de ces composés.

	H // c	H // (a,b)
H_{c1}	690±50 G	120±10 G
λ_{ab}		950 Å
λ_c		7800 Å
H_{c2}/dT	- 1,9 T/K	- 10,5 T/K
H_{c2}	122 T	674 T
ξ_{ab}		16,4 Å
ξ_c		3,0 Å
κ	52 - 60	350 - 410
H_c		1,4 T
m_c/m_a		30
m_b/m_a		1,2

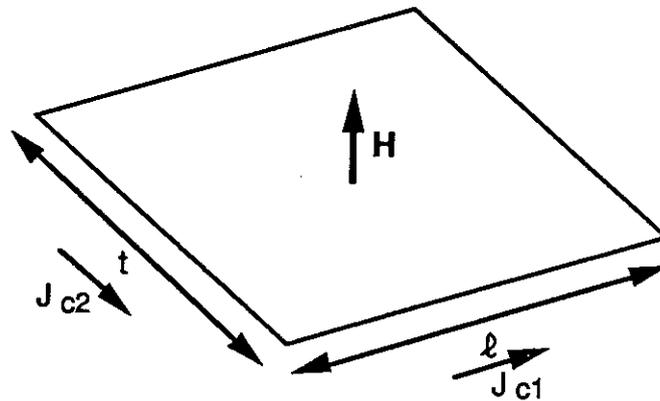
Tableau I-1 Valeurs de champs critiques et de λ et ξ déterminées sur un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à partir de mesures d'aimantation, par A. Umezawa et al. [I-29 et 30]

- Extension du modèle de l'état critique

E. M. Gyorgy et al. ont repris le modèle de l'état critique proposé en 1964 par C. P. Bean [I-31], de manière à prendre en compte l'anisotropie des densités de courant critique et la géométrie de l'échantillon, dans l'analyse de l'aimantation d'un monocristal ou d'un échantillon texturé [I-32]. En considérant un échantillon parallélépipédique placé dans un champ magnétique \vec{H} perpendiculaire à une surface de dimensions ℓ par t , et en notant J_{c1} et J_{c2} les densités de courant critique circulant respectivement suivant les directions ℓ et t , il est nécessaire de distinguer deux cas, selon que J_{c1} / J_{c2} est inférieur ou supérieur à ℓ / t :

$$\Delta M = \frac{J_{c1} \cdot t}{2} \left(1 - \frac{t}{3 \cdot \ell} \cdot \frac{J_{c1}}{J_{c2}} \right) \quad \text{pour} \quad \frac{J_{c1}}{J_{c2}} < \frac{\ell}{t}$$

$$\text{et} \quad \Delta M = \frac{J_{c2} \cdot \ell}{2} \left(1 - \frac{\ell}{3 \cdot t} \cdot \frac{J_{c2}}{J_{c1}} \right) \quad \text{pour} \quad \frac{J_{c1}}{J_{c2}} > \frac{\ell}{t}$$



A partir de mesures d'aimantation effectuées sur un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ en fonction de l'angle entre \vec{H} et l'axe c , les auteurs de ce modèle obtiennent un rapport J_c^{ab}/J_c^c de l'ordre de 30, à 30 K et sous 0,9 T.

Nous venons de montrer que ces matériaux se caractérisent par une anisotropie importante de leur propriétés supraconductrices. Du fait de cette anisotropie, on aura intérêt à induire une orientation préférentielle de l'axe c au cours de l'élaboration. Cette texture permettra de faire circuler les supercourants suivant les plans (a,b) et également d'appliquer le champ magnétique dans la direction où le pinning est le plus efficace.

I-3 Comportement de type "Jonction faible"

Les résultats présentés ci-dessus montrent que les densités de courant critique intrinsèques des matériaux supraconducteurs à haute T_c mesurés sur des monocristaux et des couches minces sont très élevées. Or, les mesures de transport sur des échantillons polycristallins élaborés par frittage donnent

des valeurs beaucoup plus faibles : les densités obtenues à 77 K sont inférieures à quelques 10^3 A/cm² et présentent une décroissance rapide en faible champ magnétique, caractéristique d'un comportement de type jonction faible. Cela peut s'expliquer par le fait que ces échantillons sont des céramiques constituées d'une juxtaposition de grains dont la cohésion est plus ou moins bien assurée au cours du frittage. De plus, chaque grain peut être constitué d'un ensemble de cristallites monocristallines. Ils nous faut donc essayer de différencier les propriétés internes aux grains de celles dues aux jonctions entre ces grains.

3-1 Comportement d'un joint de grain individuel

D. Dimos et al. [I-33] ont étudié les propriétés du joint existant entre deux grains monocristallins en fonction de la désorientation entre ces grains. Pour cela, ils ont déposés sur des substrats de SrTiO₃ des couches épitaxiées d'YBa₂Cu₃O₇ constituées de deux monocristaux. Ils ont réalisés ainsi trois séries d'échantillons, chaque série présentant un type particulier de désorientation des deux monocristaux (Figure I-9). Dans chaque cas, ils ont comparés le courant critique mesuré à travers le joint à celui mesuré sur le même échantillon pour chaque monocristal.

La figure I-10 reprend l'ensemble de leurs résultats et montre que l'évolution du courant critique avec la désorientation de deux grains adjacents ne dépend pas de la nature de la désorientation, mais de l'angle entre les axes cristallographiques. Entre 0° et 5°, le courant intergrains reste du même ordre de grandeur que le courant intragrain et est pratiquement indépendant du champ magnétique. Entre 5° et 10°, on observe une décroissance rapide du courant critique et une forte dépendance en champ magnétique, caractéristique d'un comportement de type jonction faible. Au delà de 20°, le courant évolue peu et ne représente plus que le cinquantième de la valeur intragrain. D'après les auteurs, ce comportement serait corrélé aux défauts structuraux inhérents à la présence du joint et présenterait donc un caractère intrinsèque.

Ces travaux indiquent que même dans le cas le plus défavorable, c'est à dire celui où la désorientation entre grains adjacents est maximale, on devrait encore obtenir des densités de courant critique de l'ordre de 10^5 A/cm² à 4,2 K et quelques 10^4 A/cm² à 77 K.

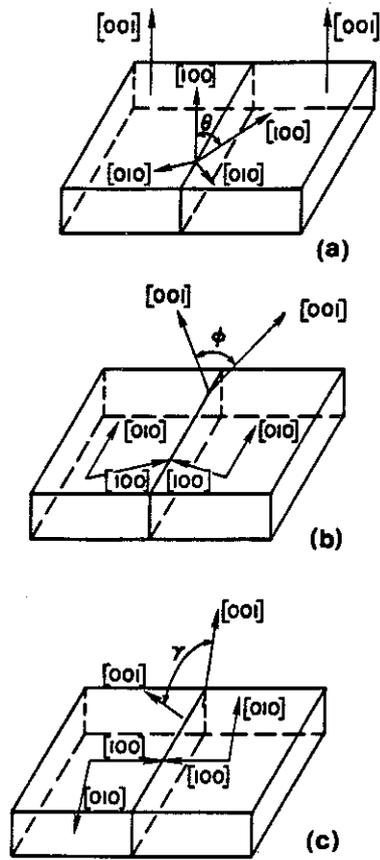


Figure I-9 Principaux types de désorientation observés entre grains adjacents [I-33]

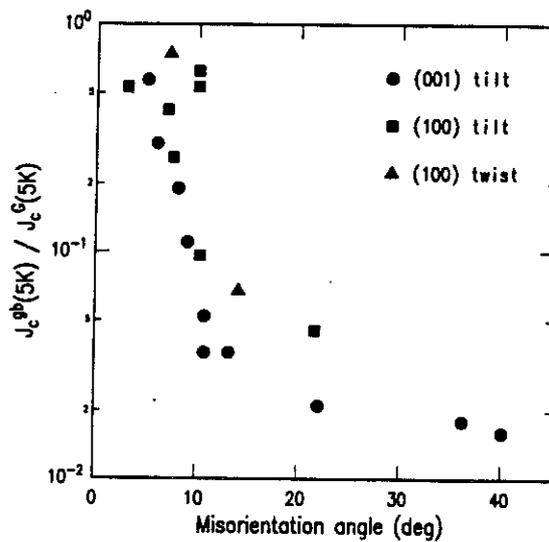


Figure I-10 Evolution du courant critique avec l'angle de désorientation [I-33]

3-2 Comportement macroscopique

Les valeurs mesurées sur les échantillons macroscopiques sont inférieures aux valeurs citées ci-dessus. A la limitation plus ou moins intrinsèque de courant critique mise en évidence sur un joint "propre" d'une épaisseur de l'ordre de 10\AA , s'ajoutent des limitations liées à la présence de microfissures, de phases secondaires localisées aux joints de grains, ainsi que des limitations intragrain telles que des macles ou des inhomogénéités de composition.

Plusieurs auteurs, dont Peterson et Ekin ou A. Février, ont cherché à modéliser le comportement d'un échantillon polycristallin par un réseau de jonctions Josephson orientées aléatoirement [I-34]. Leur approche permet de prévoir qualitativement le comportement en champ magnétique d'un conducteur anisotrope. Le calcul indique que pour obtenir des valeurs importantes de J_c dans un conducteur massif, il est nécessaire que les cristallites soient totalement orientées ou, si elles ne le sont que par rapport à l'axe c , il sera nécessaire d'augmenter les surfaces de transfert, en induisant une anisotropie de forme des cristallites.

En effet, la densité de courant critique de joint de grain ne constitue pas nécessairement une limite supérieure : avec des cristallites de forme allongée, de longueur L et de section d^2 où $L \gg d$ (Figure I-11), la densité apparente de transport peut être augmentée d'un facteur voisin de $(L/2d)$ par rapport à la densité de courant critique de joint de grain. Les échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ texturés suivant l'axe c à partir de l'état liquide, présentent une microstructure lamellaire, avec des cristallites dont les dimensions sont typiquement de 1mm de long et de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, ce qui correspond à un facteur $L/2d$ de 50.

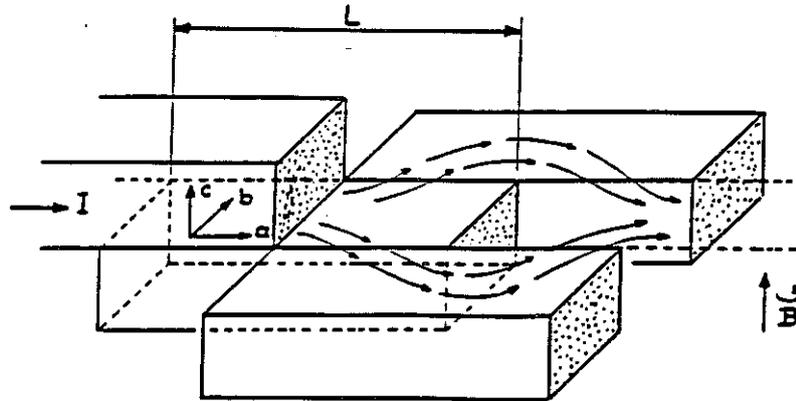


Figure I-11 Des cristallites de forme allongées permettent d'augmenter les surfaces de transfert [I-34]

I-4 Conclusions

Les réflexions menées sur l'utilisation des matériaux supraconducteurs à la température de l'azote liquide, font apparaître différents seuils de densité de courant critique de transport qu'il faudrait atteindre sur des conducteurs massifs, pour qu'elle présente un intérêt en électrotechnique (typiquement de l'ordre de quelques 10^4 A/cm^2 sous différentes intensités de champ magnétique) [I-34]. Les densités mesurées à 77 K sur les couches minces et les monocristaux sont bien supérieures à ces valeurs. Par contre, les densités mesurées sur des céramiques frittées restent très faibles.

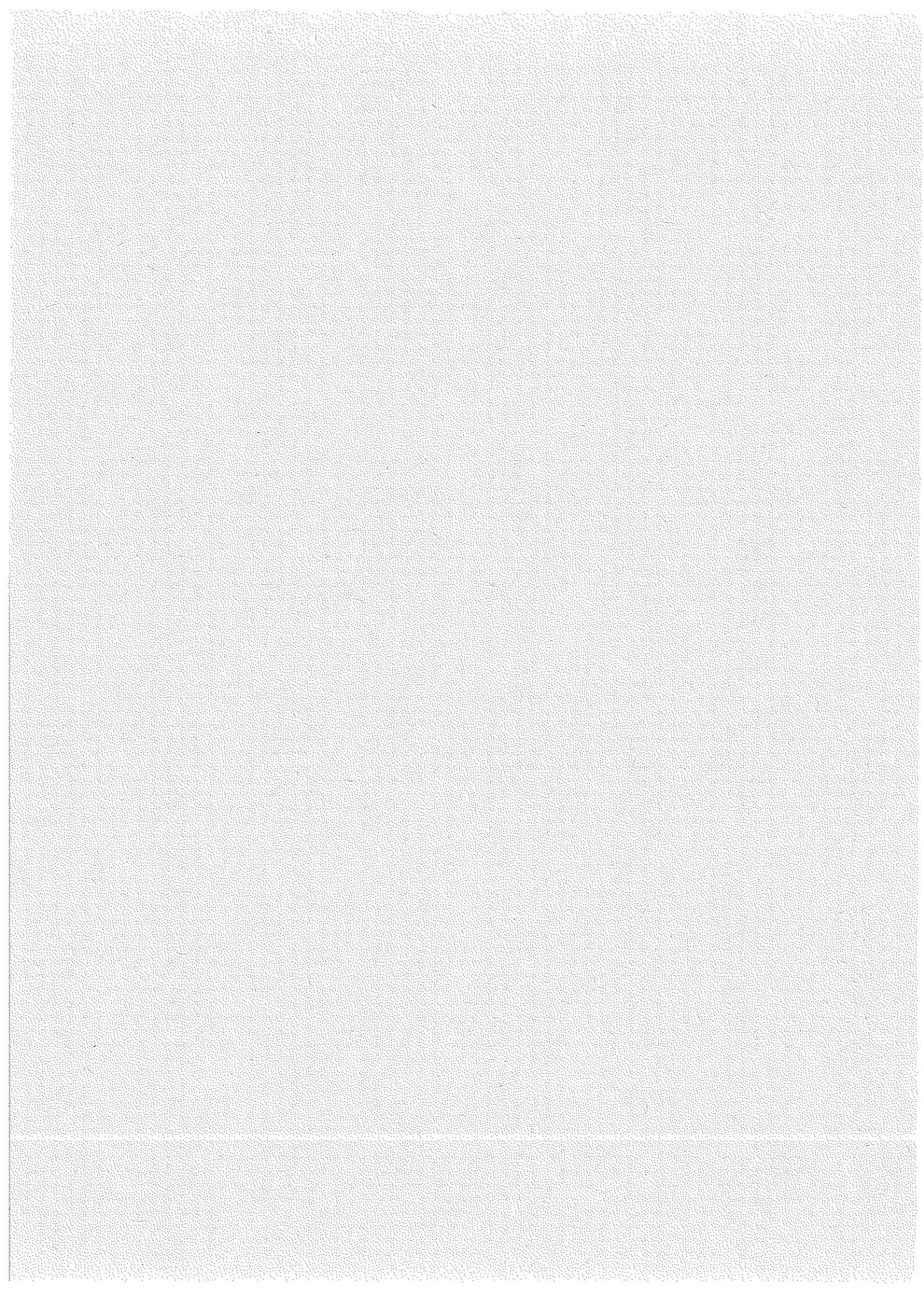
Les matériaux supraconducteurs à haute T_c se caractérisent par une structure de basse dimensionalité. Cette structure conduit à une anisotropie importante des propriétés supraconductrices. Pour améliorer les densités de courant critique, on aura donc intérêt à texturer ces matériaux suivant l'axe c au cours de leur élaboration. Cette texture permettra de faire circuler les supercourants suivant les plans (a,b) et également d'appliquer le champ magnétique dans la direction où le pinning est le plus efficace.

Les mesures de transport effectuées au niveau d'un joint de grain ont mis en évidence une chute de J_c importante quand la désorientation entre les grains devient supérieure à quelques 5° , y compris lorsque les axes c des deux grains adjacents sont parallèles. Cette chute de J_c semble corrélée aux défauts structuraux inhérents à la présence du joint et présenterait donc un caractère intrinsèque. La modélisation du comportement d'un matériau polycristallin par un réseau de jonctions Josephson orientées aléatoirement confirme la nécessité de texturer les échantillons pour obtenir des valeurs importantes de J_c dans un conducteur massif.

Par contre, on remarquera que quelque soit le type de désorientation entre grains adjacents, un angle de l'ordre de 5° n'affectent pas considérablement les densités de courant critique intergrains. Il ne sera donc pas nécessaire de réaliser une texture "parfaite" pour obtenir des densités de courant critique élevées.

CHAPITRE II

TEXTURATION D' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ A PARTIR D'UNE PHASE
LIQUIDE PAR LA VOIE DES GRADIENTS THERMIQUES



L'analyse des limitations responsables des faibles densités de courants critiques de transport mesurées sur les céramiques (Chapitre I), a fait ressortir la nécessité de texturer les matériaux pour obtenir des conducteurs à fortes densités de courant.

Au laboratoire, nous avons montré dès 1987, qu'une étape en phase liquide permettait d'améliorer considérablement les propriétés supraconductrices de transport du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [II-11]. Le contrôle de la texturation par l'application d'un champ magnétique a immédiatement été envisagé. Ce choix a cependant nécessité l'installation d'un dispositif expérimental complexe. Pendant le temps nécessaire à la mise au point de ce dispositif, nous avons tenté d'acquérir une bonne maîtrise de la texturation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par la voie des gradients thermiques. Ce travail nous a permis de développer une procédure expérimentale appliquée par la suite à la texturation par le champ magnétique.

Nous avons également participé, dans le cadre du "Groupement Scientifique", à l'étude d'un échantillon texturé par la voie des gradients thermiques, aux Laboratoires d'Alcatel Alsthom Recherche. Des mesures d'aimantation ont été effectuées en fonction de la température et de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

II-1-Méthode générale

1-1 Equilibres liquide-solide dans le système Y-Ba-Cu-O

Le système Y-Ba-Cu-O est généralement abordé sous la forme d'un système ternaire ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_x$). La figure II-1 reproduit une première ébauche du diagramme de phase proposé par R.S. Roth et al. [II-1]. Un domaine d'équilibre entre le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et une phase liquide a été mis en évidence. Le diagramme pseudo-binaire présenté Figure II-2 correspond à une coupe du diagramme ternaire suivant l'axe $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5\text{-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Nous y avons reporté les températures de liquidus et de solidus déterminées sous air entre ces composés par T. Aselage et al. [II-2].

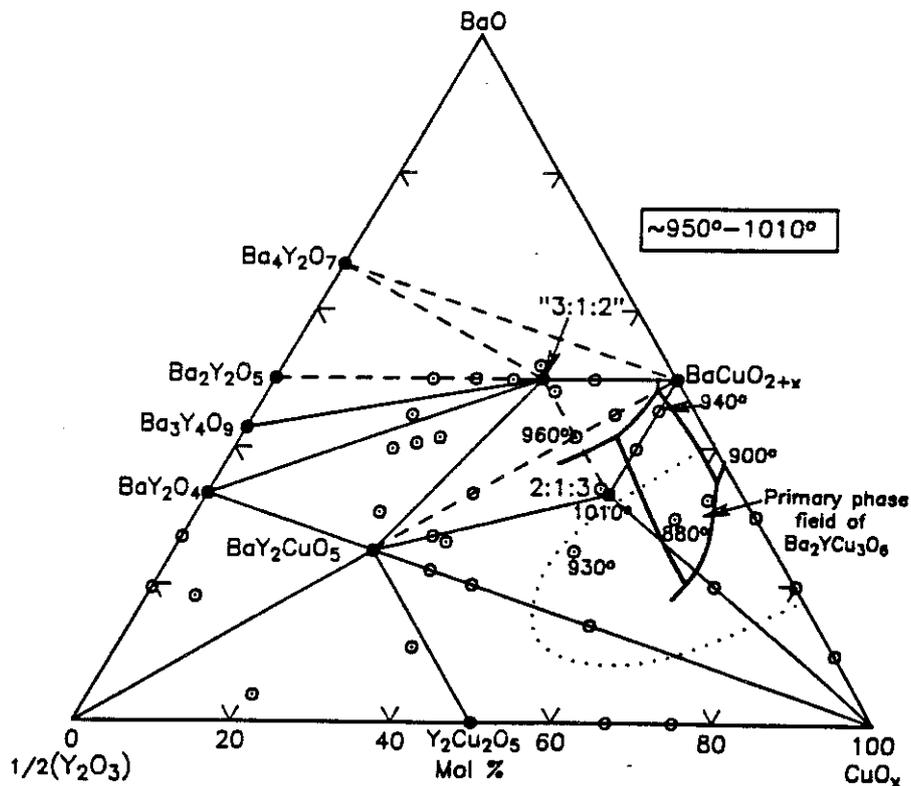


Figure II-1 Diagramme de phase du ternaire Y_2O_3 -BaO- CuO_x proposé par R.S. Roth et al. [II-1]. Les températures de solidus reportées ci-dessus ont été déterminées sous air. Un équilibre entre la phase $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ et le liquide a été mis en évidence.

La fusion du composé $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ est non congruente. Une première décomposition péritectique se produit sous air à une température T_{P1} de l'ordre de $1015^\circ C$ et conduit à la coexistence de la phase Y_2BaCuO_5 et d'un liquide riche en baryum et en cuivre :



Au cours du refroidissement, Y_2BaCuO_5 et le liquide se recombinent pour former $YBa_2Cu_3O_{7.8}$. Dans les conditions d'équilibre, cette réaction devrait être complète et conduire à la formation de la phase $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ pure. Cependant, la cinétique lente de cette transformation conduit, lors du refroidissement, au piégeage de particules d' Y_2BaCuO_5 dans la matrice

solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ceci entraîne l'appauvrissement du liquide en yttrium au cours du refroidissement, et a pour conséquence qu'une phase liquide persiste jusque vers 900°C . Il s'ensuit un prolongement du processus de solidification hors équilibre, nettement en-dessous de la température de réaction péritectique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et la formation des phases secondaires BaCuO_2 et CuO .

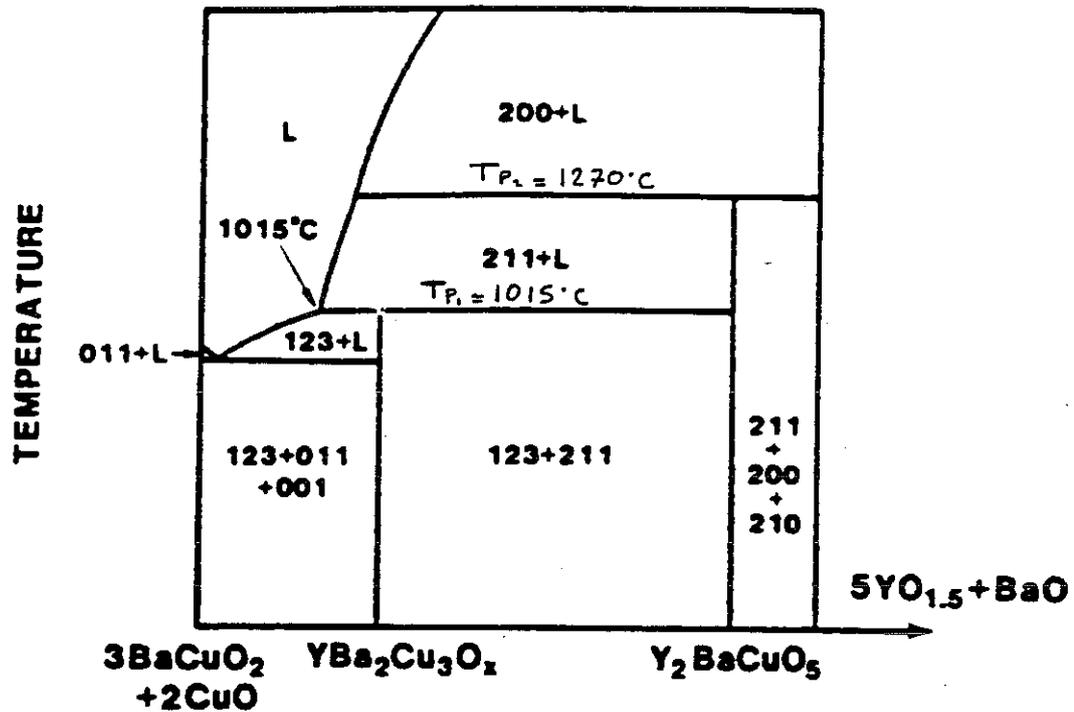


Figure II-2 Diagramme pseudo-binaire suivant l'axe Y_2BaCuO_5 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mettant en évidence les transformations péritectiques P_1 et P_2 . Les températures reportées ont été déterminées sous pression atmosphérique d'air, par T. Aselage et al. [II-2].

La persistance d'une phase liquide nettement en dessous de T_{p1} est illustrée par une mesure de susceptibilité magnétique que nous avons effectuée sur un échantillon fritté d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Figure II-3). Cette expérience a été réalisée en collaboration avec M. Lees, à l'aide d'un magnétomètre haute température (1200°C) mis au point au laboratoire par E. Beaugnon [II-3].

L'échantillon a préalablement été recuit à 800°C sous balayage d'argon, afin de stabiliser la phase quadratique en O_6 et de limiter ainsi les

problèmes d'interprétation liés à la perte ou à la prise d'oxygène au cours du cycle thermique. (Un spectre de diffraction X a permis de confirmer la présence de la phase quadratique pure.)

Au cours de la montée en température (100°C/h), on observe une décroissance de la susceptibilité liée à la présence d'une faible proportion de phases secondaires paramagnétiques (BaCuO_2 et CuO). Lorsqu'on atteint la température de décomposition péritectique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, on forme une proportion importante de BaCuO_2 et CuO qui s'accompagne d'une augmentation rapide de la susceptibilité.

Après un palier de 30 mn à 1060°C, l'échantillon est refroidi à 100°C/h. La formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ s'accompagne d'une chute de susceptibilité liée à la consommation des phases BaCuO_2 et CuO . La courbe obtenue révèle l'existence d'une hystérésis importante, qui montre que la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se poursuit jusque vers 910°C lorsqu'on refroidit depuis l'état liquide.

Au cours du refroidissement, on observe également une chute brutale de la susceptibilité à 825°C. Cette transition, qui n'apparaît pas au cours de la montée en température, pourrait être liée à la solidification de l'eutectique $\text{BaCuO}_2/\text{CuO}$. Sous oxygène, la température de solidification de cet eutectique est de l'ordre de 880°C, mais nous avons constaté que sous une atmosphère pauvre en oxygène, il était possible d'abaisser cette température.

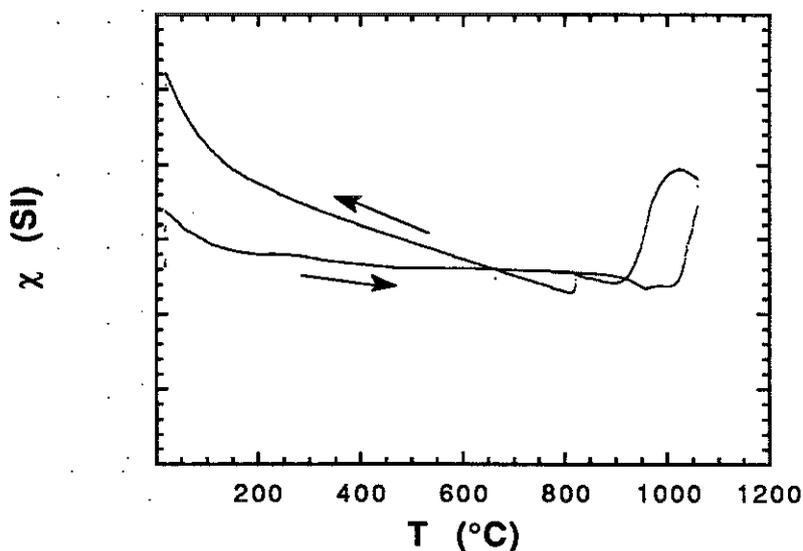
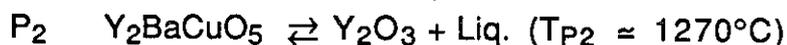


Figure II-3 Susceptibilité magnétique mesurée sur un échantillon d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ fritté. Cette mesure a été effectuée sous atmosphère d'air confiné. L'hystérésis observée illustre la persistance d'une phase liquide jusque vers 910°C après un passage dans l'état liquide, au dessus de la température de décomposition péritectique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La phase Y_2BaCuO_5 présente également une fusion non congruente. La température de décomposition péritectique T_{P2} est de l'ordre de 1270°C . Au-dessus de cette température, il y a coexistence de particules d' Y_2O_3 solides et d'un liquide :



La température au-delà de laquelle on observe la fusion complète du matériau pour une stoechiométrie correspondant à 123 n'a pas été déterminée avec exactitude. Murakami et al. indiquent la présence de particules d' Y_2O_3 dans des échantillons trempés depuis 1450°C , mais sans pouvoir préciser si cette phase existe effectivement sous forme solide à cette température où bien s'il s'agit d'une recristallisation spontanée au cours du refroidissement [II-4].

Les diagrammes proposés par R.S. Roth et T. Aselage montrent clairement l'existence d'une région d'équilibre entre le composé 123 et une phase liquide, pour des compositions riches en BaCuO_2 et CuO (Fig. II-1 et II-2). Cette région est utilisée comme pseudo-flux pour la croissance des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [II-5]. Elle pourrait être utilisée pour la mise au point d'une technique de croissance par solidification dirigée. Cependant, ce domaine éloigné de la stoechiométrie 123 conduit à la formation d'une proportion importante de phases secondaires et il est apparu plus intéressant de se placer à la composition 123, malgré les traitements thermiques très longs qu'entraîne la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par réaction péritectique.

Les valeurs reportées sur la figure II-2 correspondent à des températures d'équilibres observées sous air, alors que nos traitements thermiques de texturation sont effectués sous oxygène pur. Dans ces conditions, le diagramme de phase est décalé vers des températures plus élevées. En particulier, la réaction péritectique $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} \rightleftharpoons \text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{Liq.}$ se produit sous oxygène pur vers 1040°C .

1-2 Méthodes de texturation proposées à travers la littérature

Les principales voies de texturation en phase liquide proposées dans la littérature sont basées sur le procédé MTG (Melt Textured Growth) proposé par Jin et al. [II-6].

Le produit de départ est un fritté du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Le cycle thermique, schématisé Figure II-4, comporte trois étapes importantes :

La première consiste à éliminer totalement la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Dans la mesure où la cinétique de décomposition de cette phase est lente, une surchauffe jusqu'à des températures comprises entre 1100° et 1200°C est nécessaire pour y parvenir. Un cycle thermique rapide évite une réaction trop forte entre le liquide et le creuset.

La seconde étape consiste à recristalliser le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en contrôlant l'orientation. On procède pour cela à un refroidissement très lent de l'échantillon depuis la température de transformation péritectique T_{P1} , en présence d'un gradient thermique.

Ce gradient thermique est généralement créé dans l'échantillon en utilisant le gradient naturel du four, mais il est également possible d'employer un dispositif comprenant plusieurs enroulements chauffants, contrôlés indépendamment les uns des autres. Jin et al. [II-6] ont imposé dans leur four un gradient thermique de $50^{\circ}/\text{cm}$, mais des études ultérieures ont montré qu'un gradient de 10 à $20^{\circ}/\text{cm}$ était suffisant pour induire une solidification directionnelle [II-8].

Le refroidissement lent est généralement poursuivi jusqu'à des températures comprises entre 900°C et 950°C , un liquide coexistant avec le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ jusqu'à ces températures. Salama et al. [II-7] ont étudié différentes vitesses de refroidissement et montré que $20^{\circ}/\text{h}$ représentait une valeur maximum pour former la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Des échantillons de meilleure qualité sont obtenus pour des refroidissements encore plus lents, de l'ordre de $1^{\circ}/\text{h}$.

La troisième étape consiste à réoxygéner le composé, soit en effectuant un palier en température, soit en refroidissant très lentement l'échantillon, sous balayage d'oxygène, au voisinage de la transition quadratique/orthorhombique. C'est cette dernière solution que nous avons adoptée. Au cours du refroidissement très lent, l'oxygénation de l'échantillon suit de cette manière la courbe d'équilibre $\text{O}_{6+x}(T)$ [II-10].

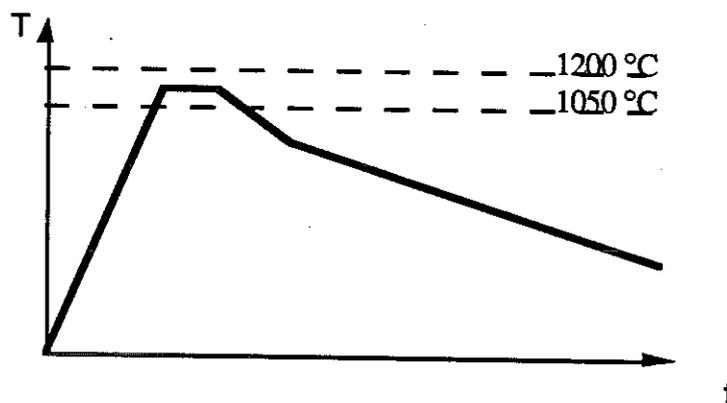


Figure II-4 Traitement thermique de texturation proposé par S. Jin et al. [II-6]

1-3 Microstructure

L'élaboration de céramiques par frittage conduit à une microstructure granulaire et poreuse. Les grains sont orientés aléatoirement et leur taille est de l'ordre de 10 μm . La densité est souvent inférieure à la densité théorique. Après une étape en phase liquide, la microstructure observée est radicalement différente :

- Morphologie lamellaire

En l'absence d'un gradient thermique imposé volontairement, Salama et al. [II-7] obtiennent des grains de quelques millimètres à 1 centimètre de long, constitués chacun d'un ensemble de plaquettes parallèles entre elles. Ces plaquettes correspondent aux plans (a,b) et leur épaisseur est de l'ordre de 10 μm (Figure II-5).

Cette morphologie lamellaire est similaire à celle observée au cours de la solidification du liquide dans des matériaux possédant une anisotropie de vitesse de croissance cristalline. Elle indique que la croissance d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est plus rapide suivant les plans (a,b) que suivant l'axe c.

- Croissance des plans (a,b) parallèlement à l'axe du gradient thermique

Dans l'expérience décrite par Salama et al., les gradients thermiques développés à l'intérieur de l'échantillon sont insuffisants pour induire une solidification directionnelle. Chaque grain est constitué d'un ensemble de plaquettes parallèles entre elles, mais par contre, l'orientation des grains les uns par rapport aux autres reste aléatoire [II-7].

Lorsque le gradient thermique créé dans l'échantillon est suffisant, l'anisotropie de la vitesse de croissance permet de favoriser la croissance des plans (a,b) parallèlement à l'axe du gradient. Dans le cas d'une assemblée de grains orientés, on s'attend donc à obtenir une distribution aléatoire des axes c dans le plan perpendiculaire à l'axe du gradient.

Si tous les auteurs confirment l'orientation des plans (a,b) parallèlement à l'axe du gradient, des précisions concernant l'orientation de l'axe c

dans le plan perpendiculaire sont rares et semblent contradictoires : Murakami et al. indiquent clairement observer une rotation de l'axe c dans le plan perpendiculaire à l'axe de croissance [II-8]. Meng et al. obtiennent par contre un alignement parfait des plans (a,b) parallèlement au gradient, avec tous les plans parallèles entre eux dans tout l'échantillon, grâce à une technique de déplacement de l'échantillon dans un gradient thermique [II-9]. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'un autre mécanisme, permettant de fixer l'axe c, entre en jeu dans leur procédé (effet induit par le support, épitaxie entre plaquettes...). Mais il se peut également qu'il s'agisse d'un problème d'échelle, tous les auteurs n'examinant pas des échantillons de même dimension.

- *Présence de phases secondaires*

La formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par réaction entre particules d' Y_2BaCuO_5 et le liquide est incomplète. Elle conduit à l'inclusion de phase Y_2BaCuO_5 sous forme de précipités de quelques microns dispersés dans une matrice de phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Figure II-5).

On observe également la présence des phases secondaires BaCuO_2 et CuO solidifiées aux joints de grains, lorsque la vitesse de refroidissement au voisinage de la température de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est supérieure à quelques degrés par heure.

Le procédé QMG ("Quench Melt Growth") développé par M. Murakami [II-8] vise à supprimer ces phases secondaires. Le traitement thermique est présenté figure II-6. Une trempe depuis 1450°C conserve dans l'état solide des précipités d'oxyde d'yttrium distribués régulièrement dans une phase liquide solidifiée. En réchauffant l'échantillon jusqu'à $1100^\circ\text{-}1200^\circ\text{C}$, la phase Y_2BaCuO_5 est formée par réaction péritectique entre Y_2O_3 et le liquide. Cela permet d'obtenir une dispersion fine et homogène des particules d' Y_2BaCuO_5 en équilibre avec le liquide et favorise, au refroidissement, la formation d'une plus grande proportion d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les échantillons obtenus possèdent peu ou pas de phases BaCuO_2 et CuO , et les précipités de phase verte Y_2BaCuO_5 ont des dimensions inférieures à $0,5 \mu\text{m}$.

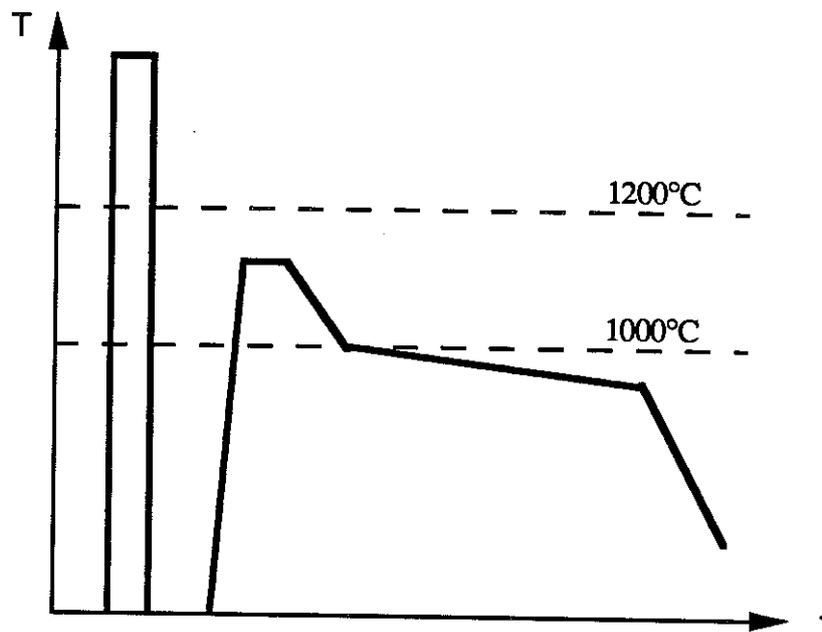
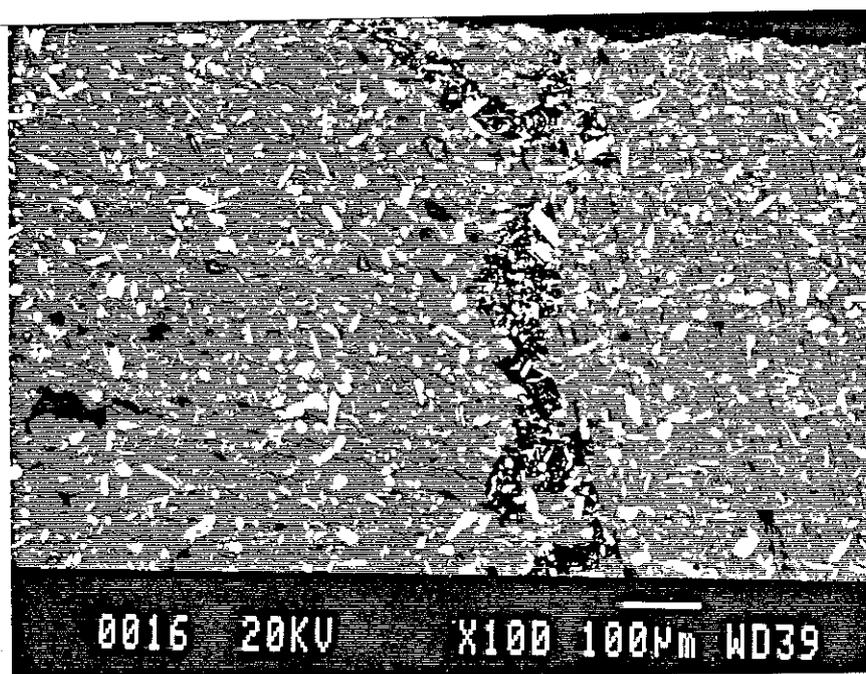
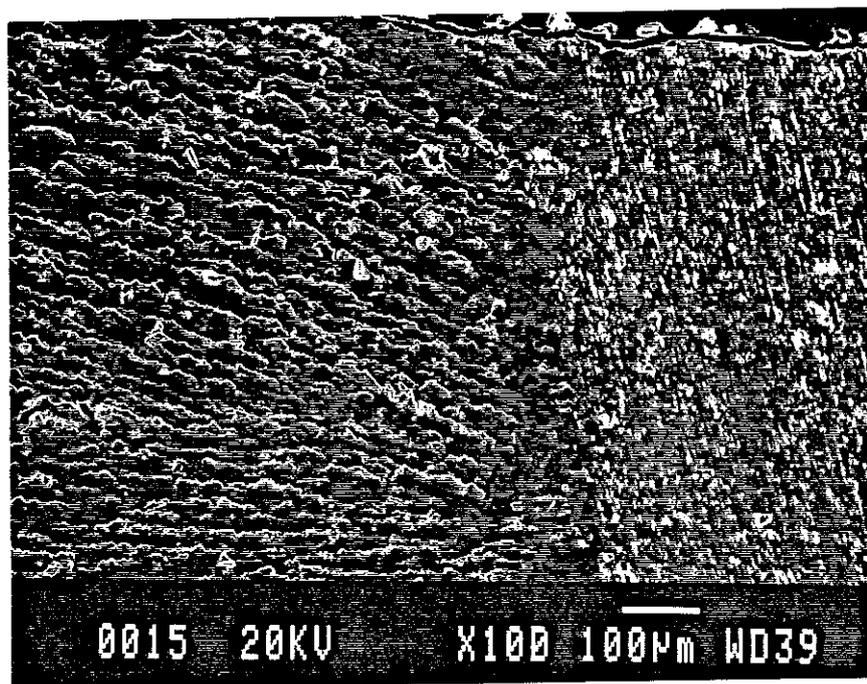


Figure II-6 Cycle thermique proposé par M. Murakami [II-8]. La première étape, suivie d'une trempe, favorise une meilleure dispersion des particules d' Y_2BaCuO_5 au sein du liquide

1-4 Performances

Dès les premiers essais, des progrès spectaculaires sur les propriétés supraconductrices ont été constatés par rapport aux résultats obtenus sur les céramiques frittées. Jin et al. [II-6] ont en effet reporté des j_c de transport de $17\,000\text{ A/cm}^2$ à 77 K et surtout une faible dépendance en champ magnétique de ces courants ($4\,000\text{ A/cm}^2$ sous 1 Tesla à 77 K).

Il semble que par rapport aux échantillons frittés, le nombre de jonctions faibles ait été réduit, au moins pour des courants développés dans les plans (a,b). M. Murakami et al. ont confirmé ce point en montrant que l'aimantation mesurée est proportionnelle au diamètre de l'échantillon lorsque le champ est appliqué parallèlement à l'axe c [II-8]. Cette aimantation correspond donc à des courants macroscopiques circulant dans tout l'échantillon et non plus à des courants confinés à l'intérieur des grains, comme dans les matériaux frittés.



Figures II-5 Microstructure observée en microscopie à balayage sur l'un de nos échantillons élaborés par MTG. L'image obtenue en électrons secondaires (Figure II-5a), met en évidence la morphologie lamellaire. L'image obtenue en électrons rétrodiffusés (Figure II-5b), permet de distinguer la présence de précipités de phase verte Y_2BaCuO_5 (taches claires) et de $BaCuO_2$ au niveau d'un joint de grain (en sombre).

Les améliorations apportées au procédé proposé par Jin et al. [II-6] ont permis d'obtenir récemment des courants de transport de 30 000 A/cm² sous 1 Tesla à 77 K [II-10]. Ces résultats, s'ils étaient reproductibles à plus grande échelle, permettraient d'envisager avec optimisme certaines applications industrielles de ce matériau.

II-2 - Nouvelle voie pour la texturation d'YBaCuO à partir d'une phase liquide sans surchauffe.

2-1 Introduction

Jin et al. ont montré la nécessité d'effectuer une surchauffe entre 1100° et 1200°C pour éliminer les germes d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} et aboutir à une microstructure texturée. Ceci est vraisemblablement lié à une cinétique de décomposition lente d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} au voisinage de la température de réaction péritectique (1040°C sous oxygène).

Cependant, un échantillon d'YBa₂Cu₃O_{7-δ} préparé au laboratoire à partir d'un mélange d'Y₂O₃, BaCO₃ et CuO pré-réagi 12 heures à 875°C avait permis d'obtenir dès 1987 des résultats expérimentaux comparables à ceux des échantillons texturés, en effectuant sous oxygène une étape de 2 heures à 1050°C suivi d'un refroidissement lent. La transition résistive était brutale et l'aimantation irréversible très élevée [II-11].

La préparation de cet échantillon nous a permis de mettre en évidence qu'une courte étape à 1050°C pouvait être suffisante pour décomposer le composé YBa₂Cu₃O_{7-δ} et former une phase liquide, alors qu'il est théoriquement nécessaire de se placer hors composition stoechiométrique 123, dans une région du diagramme de phase comprise entre les composés Y₂BaCuO₅, BaCuO₂ et CuO, pour obtenir un équilibre liquide-solide dès 880°C (Voir figure II-1).

L'analyse par diffraction X d'un second échantillon a montré qu'un recuit de 12 heures à 875°C n'était pas suffisant pour former le composé YBa₂Cu₃O_{7-δ} pur. On obtient un mélange des phases Y₂BaCuO₅, YBa₂Cu₃O_{7-δ}, BaCuO₂ et CuO. En conservant une composition globale Y + 2Ba + 3Cu, il est alors possible d'obtenir temporairement une phase

liquide à basse température à cause de la forte variation locale de composition dans les échantillons.

Ces résultats nous ont amené à proposer par la suite un précurseur permettant d'obtenir la texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en se limitant à des températures plus modérées. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet par Alcatel Alsthom Recherche et d'une publication jointe en annexe.

2-2 Description du procédé

Le procédé repose sur la préparation d'un précurseur à partir des phases Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 et CuO . Ces composés sont élaborés sous forme de poudres, par réaction à l'état solide, puis mélangés dans des proportions permettant de conserver la composition globale Y-2Ba-3Cu ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$). Le traitement de texturation est appliqué directement au mélange compacté.

La figure II-7 décrit le cycle thermique utilisé. Un chauffage rapide d'environ $200^\circ\text{C}/\text{h}$ permet de limiter considérablement la formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans l'état solide. A partir de ce mélange, une fusion partielle est possible dès les basses températures (880°C). Néanmoins, dans le but d'augmenter la proportion de phase liquide et surtout d'éviter la formation de la phase 123 avant l'établissement d'un gradient de température homogène, il est indispensable d'atteindre le domaine d'équilibre entre Y_2BaCuO_5 et le liquide. Sous oxygène, une température de 1050°C est nécessaire.

Le procédé permet d'accéder rapidement et sans surchauffe à l'équilibre entre Y_2BaCuO_5 et le liquide. Il évite la croissance de larges précipités d' Y_2BaCuO_5 observée par Murakami après un passage prolongé dans la région $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{liq.}$ du diagramme de phase [II-8] et favorise donc la réaction péritectique de formation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. L'objectif recherché est le même que celui obtenu par le procédé QMG préconisé par M. Murakami, mais, parce qu'elle ne met pas en oeuvre de trempe, cette technique sera plus facilement applicable à des échantillons de gros volume. En évitant une surchauffe prolongée de l'échantillon, on limite également les réactions entre le liquide et le support ou le creuset.

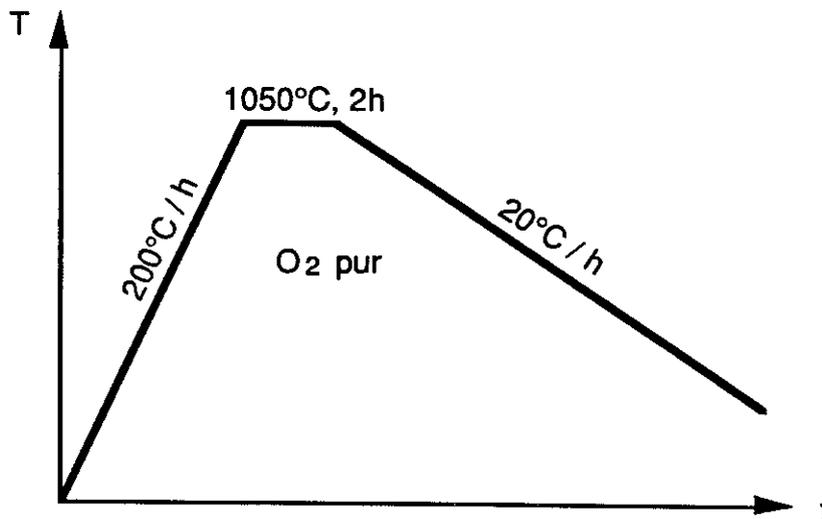


Figure II-7 Cycle thermique appliqué au précurseur $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3\text{BaCuO}_2 + 2\text{CuO}$, compacté sous forme de pastille

2-3 Premiers résultats

Un premier échantillon a été obtenu en appliquant le traitement thermique décrit par la figure II-7. Le creuset a été placé au centre d'un four vertical, dans la région homogène en température.

La figure II-8 montre une coupe horizontale de l'échantillon, suivant l'épaisseur de la pastille. La dimension des grains atteint plusieurs millimètres. Quelques-uns des grains constituant l'échantillon ont été prélevés mécaniquement. Ils présentent des faces plates et brillantes.

La figure II-9-a représente le diagramme de Laüé obtenu pour un grain dont l'une des faces planes est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X. La face plane correspond aux plans (a,b), l'axe c de la maille orthorhombique (visible par le dédoublement des tâches) étant ici parallèle à l'axe du faisceau de rayons X. Un film identique est obtenu pour une rotation de 180° du grain par rapport à l'axe du faisceau de rayons X. La figure II-9-b correspond au diagramme de diffraction de ce même grain, tourné cette fois

de 90° par rapport à la position précédente. Les directions [h00] et [0k0] sont cette fois nettement visibles. Ces clichés de rayons X prouvent que les cristallites constituant le grain présentent toute la même orientation cristallographique.

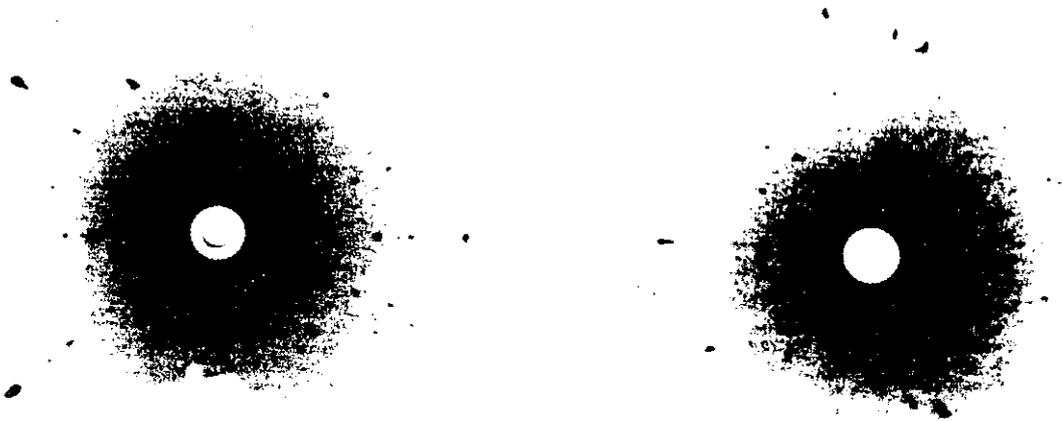
L'analyse au microscope électronique à balayage montre la présence des phases Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ et CuO . La quantité totale de phases secondaires est estimée par analyse d'image à 15 %. Les inclusions de phase Y_2BaCuO_5 sont dispersées dans la matrice $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Les phases $BaCuO_2$ et CuO semblent avoir été repoussées aux joints de grains, vers le centre de l'échantillon.

Sur la coupe transverse de l'échantillon (Figure II-8), on distingue clairement un pavage concentrique de l'échantillon, similaire à l'effet lingot observé lorsque la germination est initiée à la surface de l'échantillon et se propage de la périphérie vers le coeur. Lorsque l'échantillon est placé dans une région homogène en température, les faibles gradients thermiques radiaux imposés par l'échantillon lui même, pour évacuer la chaleur de solidification, sont suffisants pour imposer une solidification directionnelle.

Nous venons de montrer qu'en utilisant un précurseur exempt de phase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, il n'est pas nécessaire, pour texturer ce composé dans l'état liquide, d'atteindre les températures très élevées préconisées à travers la littérature (de l'ordre de 1400°C). Une température de 1050°C est suffisante. Le procédé mis au point sera appliqué par la suite, pour la texturation sous champ magnétique (Chapitre III). L'intérêt qu'offre cette voie a été confirmée récemment par l'équipe de Zhao [II-12].



Figure II-8 Coupe d'une pastille obtenue après le traitement thermique décrit figure 6. On distingue un pavage concentrique caractéristique de l'effet lingot.



Figures II-9 Diagrammes de Laüe.

- a) La surface plane et brillante d'un grain est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X.
- b) Le même grain a subi une rotation de 90° par rapport à l'axe du faisceau de rayons X.

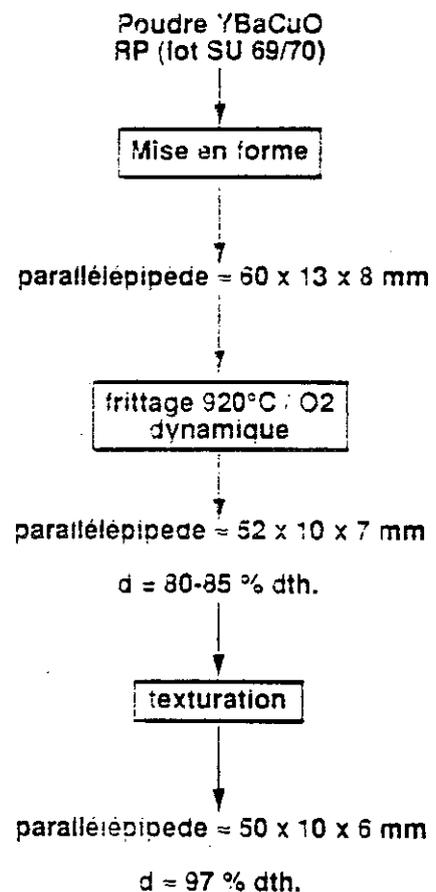
II-3 - Caractérisation d'échantillons par mesures d'aimantation

3-1 Introduction

L'étude d'un même lot d'échantillons a été menée par différents partenaires du Groupement Scientifique, afin d'aboutir à une vision aussi complète que possible de ce type de matériaux et notamment tenter d'établir des liaisons entre microstructure et propriétés supraconductrices.

Ces échantillons ont été préparés à Alcatel Alsthom Recherche dans le groupe de A. Wicker, par F. Grivon. Ils sont obtenus par voie liquide à partir de céramiques frittées, suivant la procédure décrite par les figures II-10 et II-11. Des substrats en Y_2O_3 frittés ont été utilisés au cours du cycle de texturation, afin d'éviter tout risque de contamination. Aucun gradient thermique n'a été imposé au cours de la solidification. Les seuls gradients thermiques sont ceux induits par l'échantillon lui-même au cours de son refroidissement.

Figure II-10 Préparation de l'échantillon P20. (Les références des échantillons sont celles adoptées par Alcatel Alsthom Recherche)



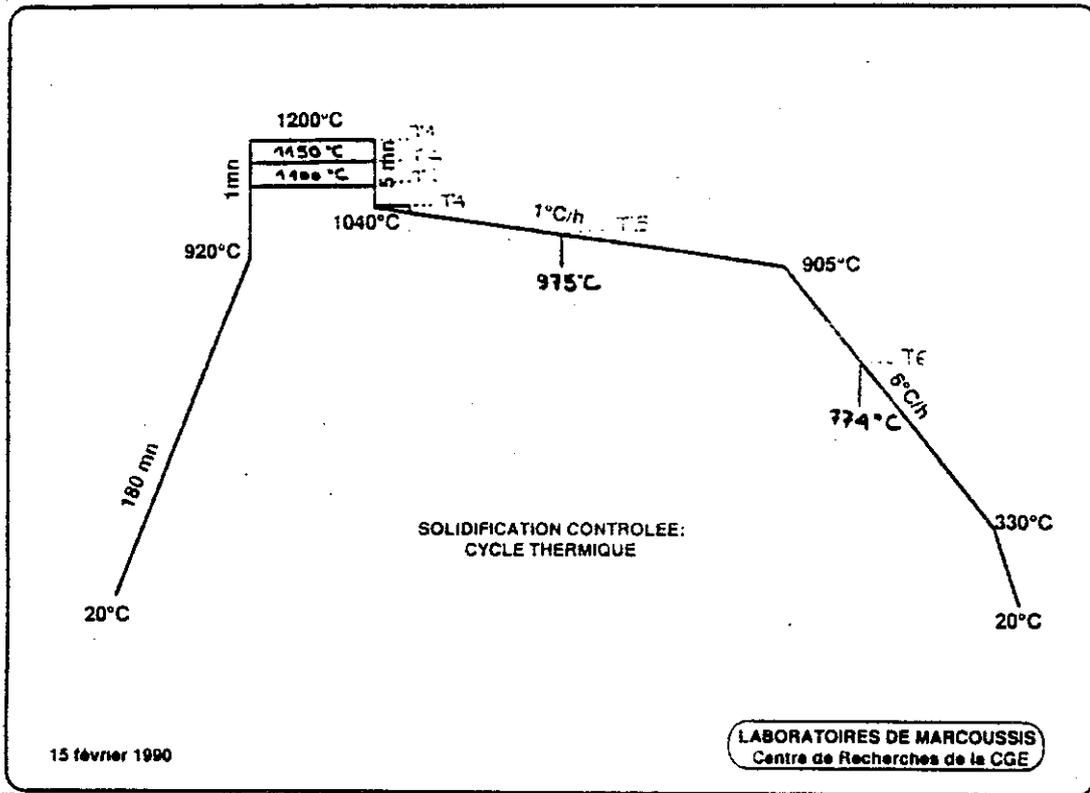


Figure II-11 Traitement thermique adopté lors de la texturation de l'échantillon P20. Aucun gradient thermique n'est appliqué au cours de ce cycle.

La figure II-12b décrit l'orientation des cristallites observée à la surface de l'échantillon P20. Cette orientation correspond à un empilement de plaquettes parfaitement parallèles entre elles dans tout l'échantillon.

Une densité de courant de transport de $18\,000\text{ A/cm}^2$ à 77 K a été mesurée sur l'échantillon P20.

Nous avons participé à cette étude en effectuant des mesures d'aimantation en fonction de la température et de l'orientation de l'échantillon par rapport au champ magnétique.

3-2 Description de l'échantillon P 20.3

L'échantillon qui nous a été fourni a été prélevé dans l'échantillon P20. Cet échantillon, référencé P20.3, se présente sous la forme d'une barrette de $1 \times 2,1 \times 8 \text{ mm}^3$ (figure II-12a). Cette barrette a été découpée parallèlement aux plaquettes telles qu'elles apparaissent sur le dessus de l'échantillon P20 (Figure II-12b).

Les axes X, Y et Z sont les axes perpendiculaires aux plans de coupe. L'axe Z de la barrette est parallèle aux plans (a,b). Par contre, les axes X et Y ne coïncident pas avec les axes cristallographiques. Selon les stries apparentes sur les faces verticales de l'échantillon P20, il semble que l'axe c présente une désorientation comprise entre 16° et 25° par rapport à l'un des axes X ou Y.

La barrette P20.3 est précisément celle dans laquelle a été mesurée la densité de courant de transport $J_{ct} = 18\,000 \text{ A/cm}^2$ à 77 K. Le courant ayant été injecté suivant l'axe Z, cette valeur correspond à un courant circulant dans les plans (a,b). L'évolution de j_{ct} en champ magnétique est présentée Figure II-13.

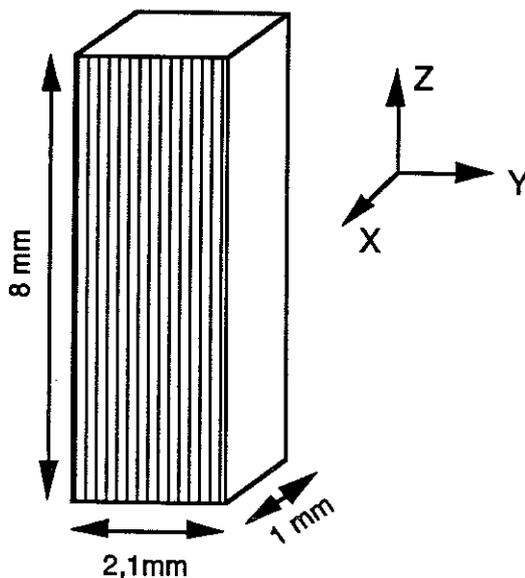


Figure II-12a Plan de coupe de l'échantillon P20.3. L'axe Z est parallèle aux plans (a,b)

Figure II-12b Orientation observée en surface sur l'échantillon P20. Le barreau P20.3 a été découpé parallèlement aux stries apparentes sur le dessus de l'échantillon

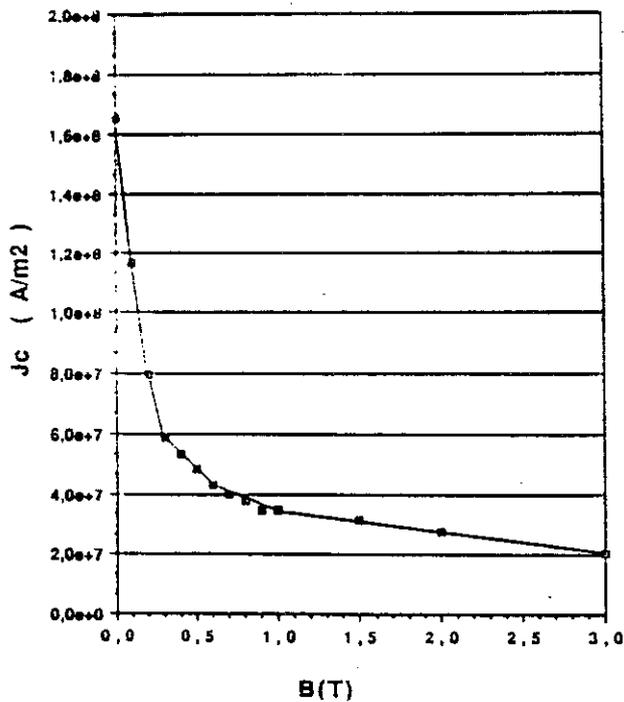
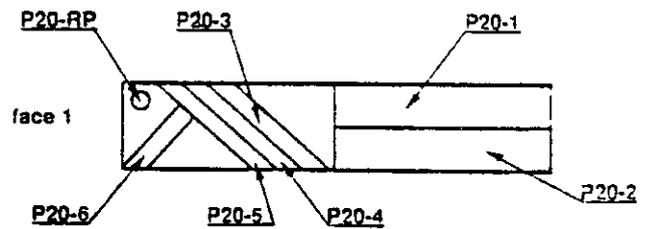
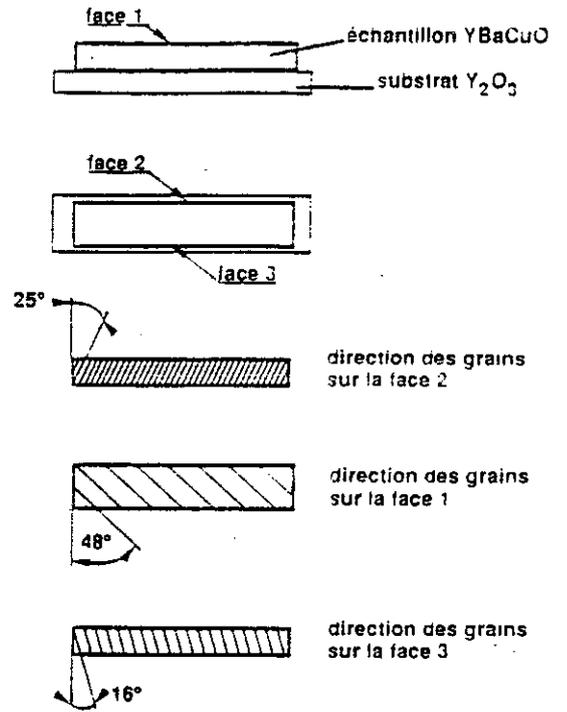


Figure II-13 Courant critique de transport mesuré à 77 K sur l'échantillon P20.3, à Alcatel Alsthom Recherche

3-3 Evolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température

L'évolution des cycles d'hystérésis en fonction de la température a été étudiée pour différentes orientations du champ magnétique par rapport à l'échantillon ($\vec{H} // X, Y$ et Z).

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à extraction équipé d'une bobine supraconductrice atteignant 8 Tesla et d'un calorimètre fonctionnant entre 4,2 K et 120 K. Les courbes présentées ont été tracées après soustraction du signal mesuré à vide pour chaque température. L'aimantation est reportée en fonction du champ interne ($\mu_0 H_i = \mu_0 (H_a + nM)$). Les coefficients de champ démagnétisant ont été déterminés à partir des pentes mesurées à faible champ : $n_x = 0,32$; $n_y = 0,66$ et $n_z = 0,08$. Dans le cas d'un ellipsoïde, on s'attend à ce que la somme de ces 3 coefficients soit égale à 1. Nous obtenons $n_x + n_y + n_z = 1,06$. L'écart observé est faible, compte tenu de l'erreur introduite par la mesure de la densité réelle de l'échantillon, qui intervient dans le calcul. Cet écart peut également s'expliquer en partie par le fait que l'échantillon n'est pas un ellipsoïde, mais un parallélépipède.

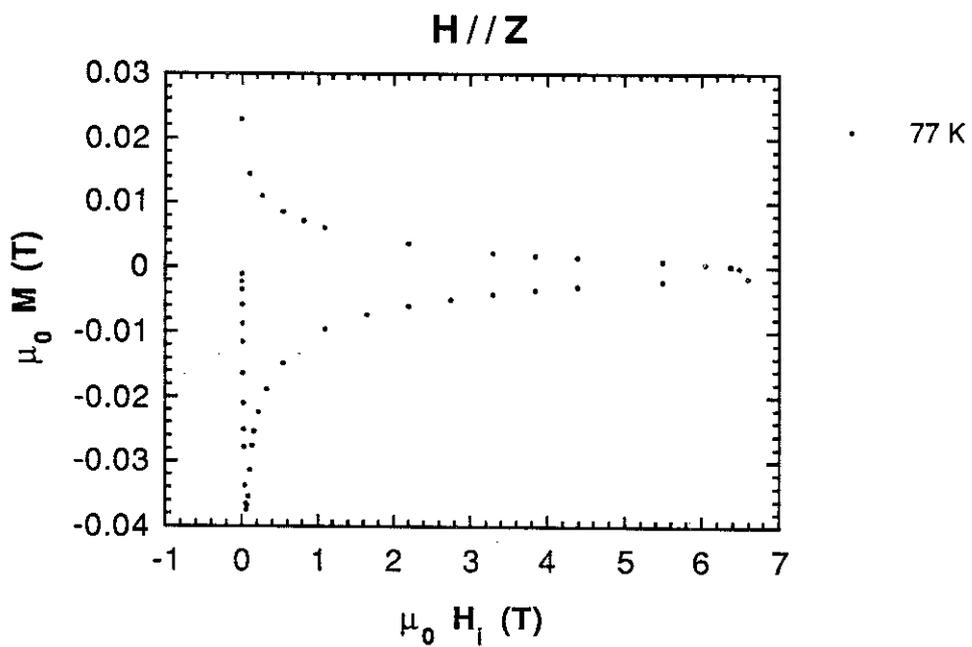
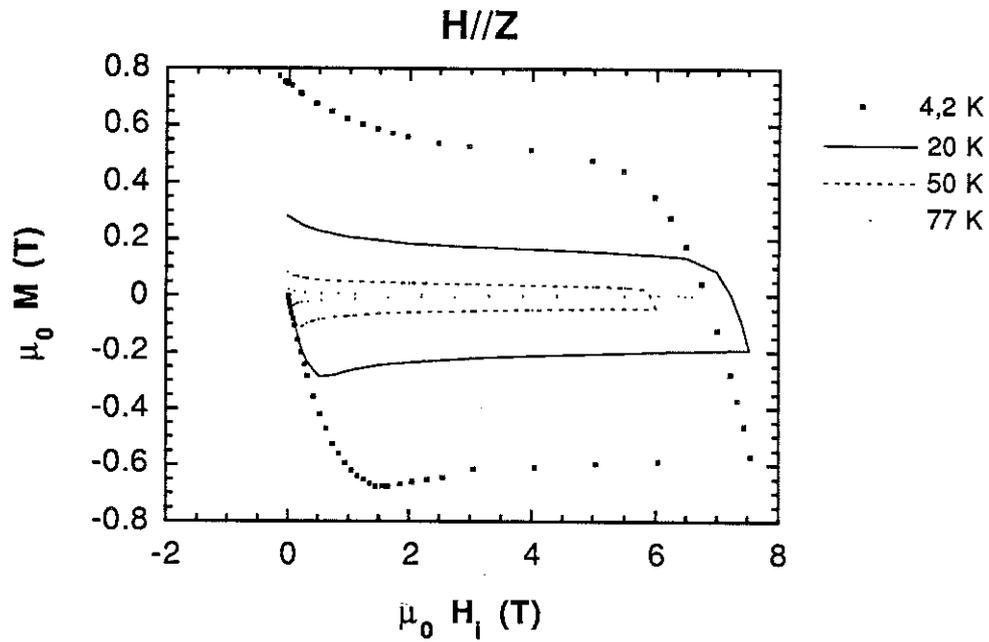
a) Orientation $\vec{H} // Z$

Cette orientation correspond à l'application d'un champ magnétique parallèlement aux plans (a, b). Si un courant macroscopique est induit dans l'échantillon, il circule donc transversalement aux plaquettes, en franchissant les joints de grains les séparant.

Les cycles d'hystérésis obtenus pour différentes températures sont présentés figure II-14. Il n'apparaît aucune anomalie particulière. La largeur des cycles diminue progressivement avec la température. On remarquera qu'à 77 K, l'aimantation est encore parfaitement irréversible à 6 Tesla.

b) Orientation $\vec{H} // Y$

L'aimantation observée à 4,2 K est considérable (Figure II-15). Elle atteint en effet 4 Tesla, soit un facteur 6 par rapport à l'orientation précédente, et la pénétration complète est à peine atteinte à 8 Tesla. Ce matériau



Figures II-14 Cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures, le champ magnétique étant appliqué parallèlement à la direction Z

constituerait donc un excellent écran permanent, à condition toutefois que l'évolution de l'aimantation dans le temps soit négligeable.

Par contre, la décroissance de l'aimantation avec la température est relativement rapide et les courbes laissent apparaître des anomalies dans une large gamme de températures :

- la courbe à 20 K présente une diminution importante de l'aimantation entre 5 et 6 Tesla. Dans la mesure où cette évolution est observée à la montée et à la descente en champ magnétique, il est peu probable qu'il s'agisse d'un saut de flux (Figure II-15a),

- au voisinage de 40-50 K, on observe, après avoir dépassé le premier pic d'aimantation, un élargissement des cycles avec le champ magnétique. Le cycle à 50 K est présenté figure II-15b. Il semble qu'un second maximum soit atteint vers 7 Tesla.

L'aimantation devient réversible au-delà d'un champ relativement faible. La figure II-15c montre qu'à 77 K, l'aimantation devient réversible au-delà de 4,5 Tesla, alors que pour l'orientation précédente elle était encore parfaitement irréversible à 6 Tesla.

c) Orientation $\vec{H} // X$

Les cycles obtenus suivant cette orientation sont regroupés sur la figure II-16. On remarque la présence de sauts de flux à 4,2 K. Le fait qu'ils n'apparaissent que dans cette direction pourrait indiquer soit que les courants développés sont plus élevés, soit que l'échelle à laquelle circulent les courants critiques est plus grande.

Par contre, le facteur 2 observé sur l'aimantation rémanente à 4,2 K par rapport à l'orientation $\vec{H} // Y$ ne semble pas significatif puisqu'un facteur 2 est également observé entre les dimensions suivant les axes X et Y.

Enfin, l'évolution des cycles avec la température est similaire à celle observée pour $\vec{H} // Y$, bien que les anomalies remarquées apparaissent moins nettement.

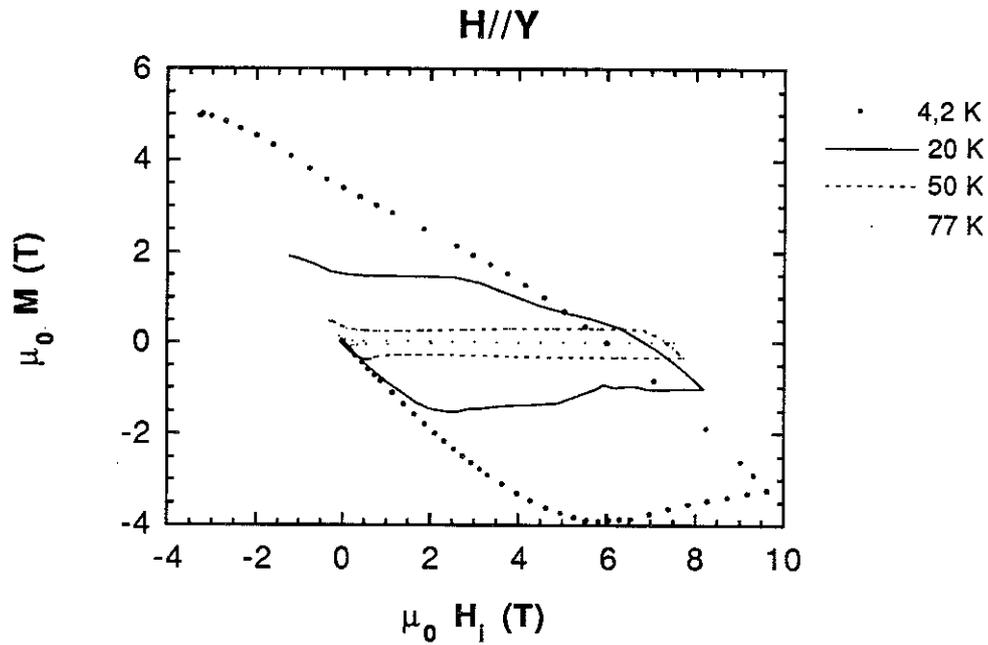


Figure II-15a Cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction Y

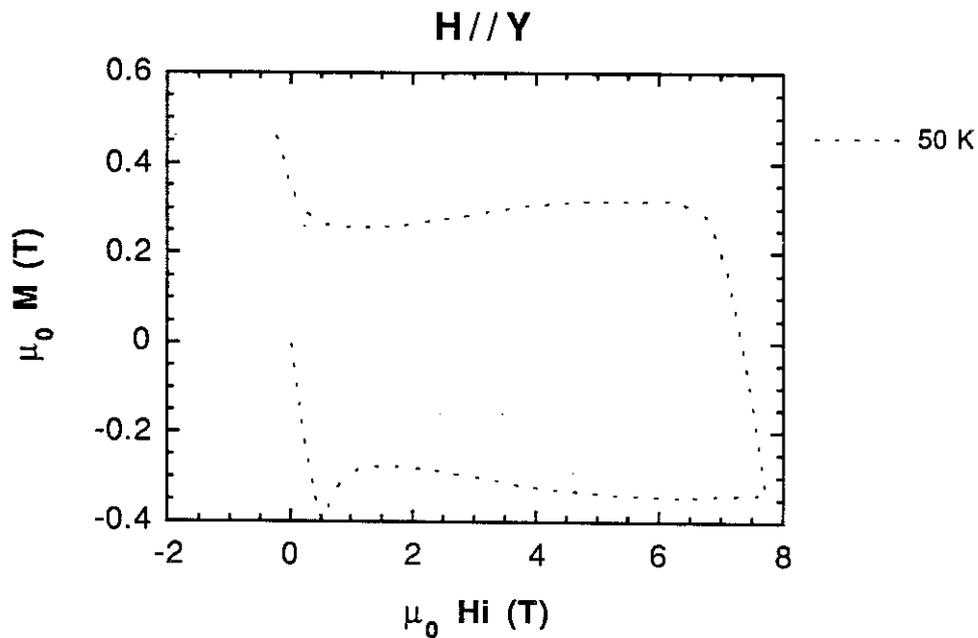
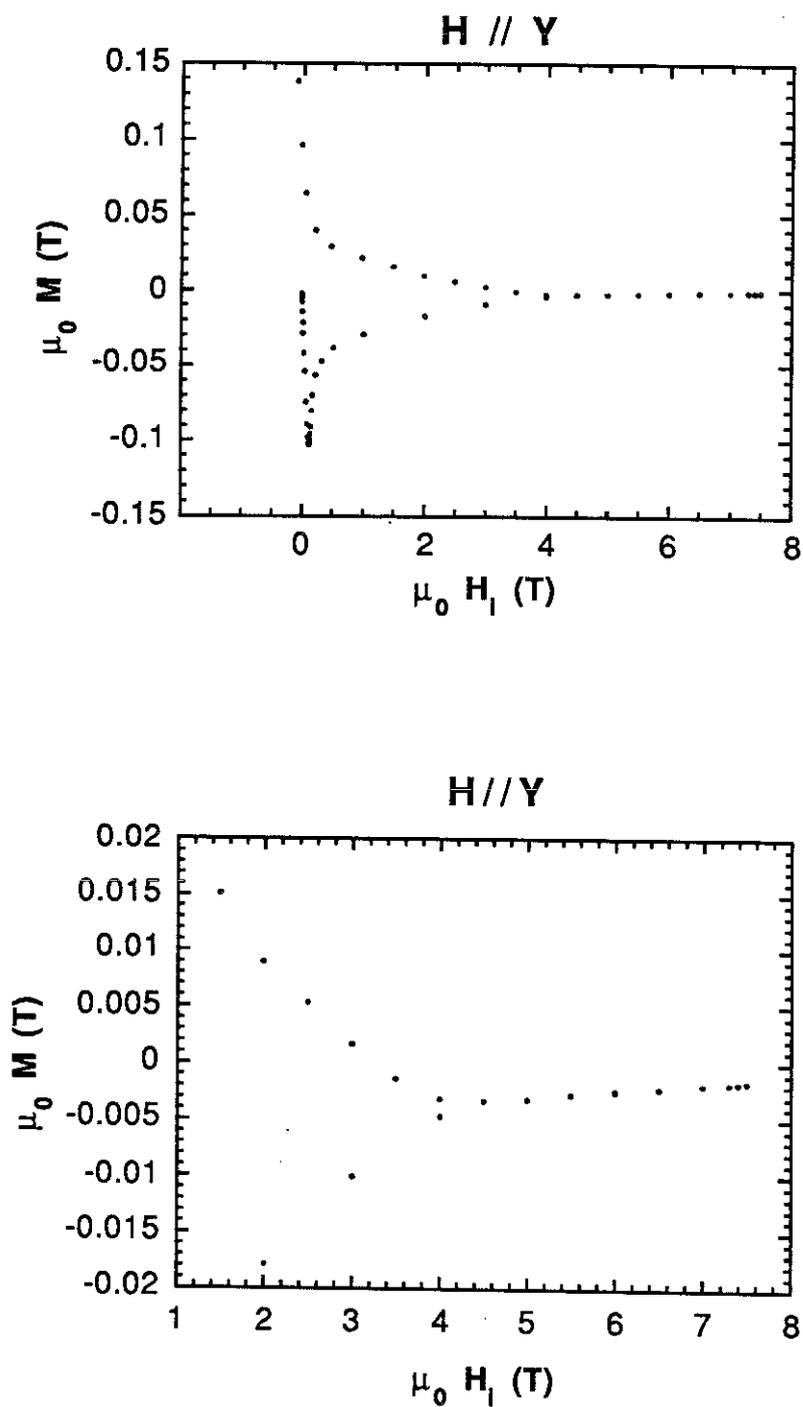
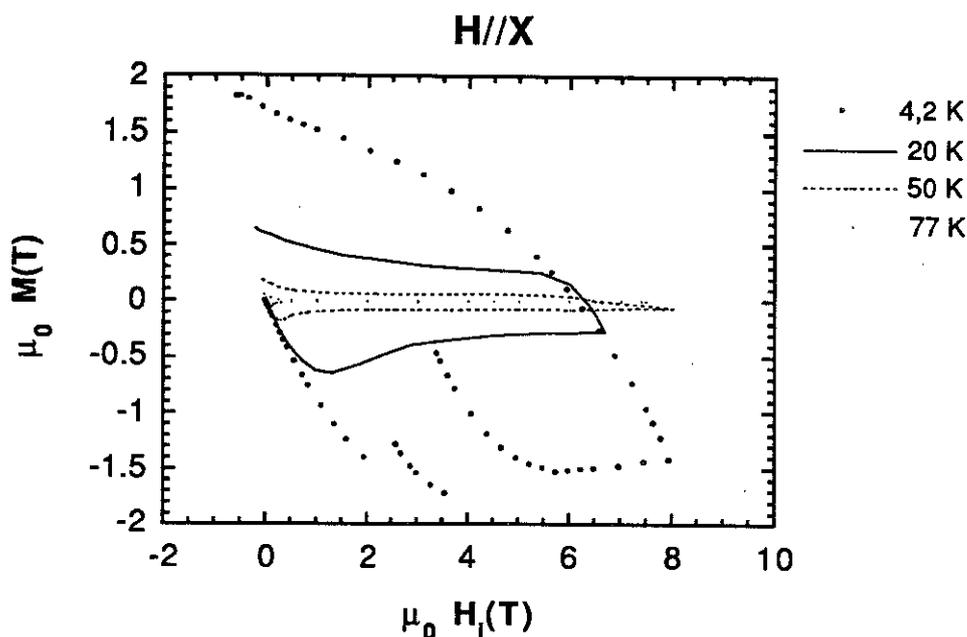


Figure II-15b Cycle d'hystérésis mesuré à 50 K lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction Y



Figures II-15c Cycle d'hystérésis mesuré à 77 K lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction Y. (Les deux figures correspondent à la même courbe tracée à des échelles différentes)



Figures II-16 Cycles d'hystérésis mesurés à différentes températures lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à la direction X.

3-4 Interprétations

L'interprétation des résultats est relativement délicate : d'une part l'axe c n'a pas été repéré (la coupe de l'échantillon ayant dégradé la surface de la barrette, les rayons X se sont révélés inefficaces) ; d'autre part, l'échantillon n'étant pas cubique, l'anisotropie observée entre les différentes orientations est en partie liée à un effet de forme. Enfin, la mesure d'échantillons de dimensions différentes aurait permis de trancher sans ambiguïté entre courants macroscopiques et courants intragrain, mais elle n'a pas été possible compte tenu de la nécessité de conserver l'échantillon intact pour d'éventuelles mesures ultérieures.

a) Evaluation des courants critiques

L'évaluation des courants critiques de transport circulant dans l'échantillon a été entreprise à partir du modèle de l'état critique étendu au cas d'un matériau anisotrope [I-32]. Ce modèle permet d'exprimer la largeur

du cycle d'hystérésis en fonction des densités de courant critique (j_{c1} et j_{c2}) et des dimensions de l'échantillon (ℓ et t), perpendiculairement au champ magnétique:

$$\Delta M = \frac{j_{c1} \cdot t}{2} \left(1 - \frac{t}{3 \cdot \ell} \cdot \frac{j_{c1}}{j_{c2}} \right) \quad \text{si} \quad \frac{j_{c1}}{j_{c2}} < \frac{\ell}{t}$$

$$\text{et} \quad \Delta M = \frac{j_{c2} \cdot \ell}{2} \left(1 - \frac{\ell}{3 \cdot t} \cdot \frac{j_{c2}}{j_{c1}} \right) \quad \text{si} \quad \frac{j_{c1}}{j_{c2}} > \frac{\ell}{t}$$

Les aimantations rémanentes mesurées à 4,2 K et à 77 K lorsque le champ magnétique est appliqué respectivement suivant les directions X, Y, et Z sont rassemblées dans le tableau ci-dessous. Par la suite, ces valeurs seront notées M_{rem}^X , M_{rem}^Y et M_{rem}^Z .

		$\mu_0 M_{\text{rem}} \text{ (T)}$	$M_{\text{rem}} \text{ (uem/cm}^3\text{)}$
T = 4,2 K	$\vec{H} // X$	1,68	134
	$\vec{H} // Y$	3,21	255
	$\vec{H} // Z$	0,72	574
T = 77 K	$\vec{H} // X$	0,060	47,9
	$\vec{H} // Y$	0,096	76,6
	$\vec{H} // Z$	0,022	17,9

Une interprétation cohérente de ces valeurs est obtenue en admettant que l'axe cristallographique c coïncide avec l'axe X de l'échantillon.

Lorsque $\vec{H} // X$,

$$\begin{cases} j_{c1} = j_c^{ab} \text{ et } \ell = Y \\ j_{c2} = j_c^{ab} \text{ et } t = Z \end{cases}$$

$$\text{d'où } \frac{j_{c1}}{j_{c2}} = 1 > \frac{\ell}{t} = \frac{Y}{Z} \quad \text{et} \quad 2 M_{\text{rem}}^X = \frac{J_c^{\text{ab}} \cdot Y}{2} \left(1 - \frac{Y}{3Z} \right)$$

A partir de l'aimantation rémanente mesurée pour un champ magnétique parallèle à X, on déduit, en posant $\Delta M = 2 M_{\text{rem}}$, la valeur de J_c^{ab} :

$$\begin{cases} j_c^{\text{ab}} = 560\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 4,2 \text{ K} \\ j_c^{\text{ab}} = 20\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 77 \text{ K} \end{cases}$$

Lorsque $\vec{H} // Z$,

$$\begin{cases} j_{c1} = j_c^c \text{ et } \ell = X \\ j_{c2} = j_c^{\text{ab}} \text{ et } t = Y \end{cases}$$

$$\text{d'où } \frac{j_{c1}}{j_{c2}} < 1 < \frac{\ell}{t} = \frac{X}{Y} \quad \text{et} \quad 2 M_{\text{rem}}^Z = \frac{J_c^c \cdot Y}{2} \left(1 - \frac{Y}{3Z} \cdot \frac{j_c^c}{j_c^{\text{ab}}} \right)$$

On en déduit la valeur de J_c^c :

$$\begin{cases} j_c^c = 250\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 4,2 \text{ K} \\ j_c^c = 8\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 77 \text{ K} \end{cases}$$

L'interprétation que nous venons de mener semble tout à fait cohérente :

- d'une part, à 77 K, nous aboutissons à $j_c^{\text{ab}} = 20\,000 \text{ A/cm}^2$. Cette valeur est très proche de celle obtenue en champ propre par mesure de transport, sur le même barreau, à Alcatel Alsthom Recherche ($18\,000 \text{ A/cm}^2$).

- d'autre part, les valeurs de j_c^{ab} et j_c^c obtenues à partir des aimantations rémanentes M_{rem}^X et M_{rem}^Z permettent de retrouver l'aimantation M_{rem}^Y mesurée lorsque le champ magnétique est appliqué suivant la 3ème direction, à 4,2 K comme à 77 K.

$$\vec{H} // Y \Rightarrow \begin{cases} j_{c1} = j_c^c \text{ et } \ell = X \\ j_{c2} = j_c^{ab} \text{ et } t = Z \end{cases}$$

$$\frac{j_{c1}}{j_{c2}} \approx 1/2 > \frac{\ell}{t} = \frac{X}{Z} \Rightarrow 2 M_{rem}^Y = \frac{j_c^{ab} \cdot X}{2} \left(1 - \frac{X}{3Z} \cdot \frac{j_c^{ab}}{j_c^c} \right)$$

Le calcul de M_{rem}^Y à partir des valeurs de j_c^{ab} et j_c^c obtenues précédemment conduit au résultat suivant :

$$\begin{cases} M_{rem}^Y = 2,94 \text{ T à } 4,2 \text{ K} \\ M_{rem}^Y = 102 \text{ mT à } 77 \text{ K} \end{cases}$$

ce qui, comparé aux valeurs expérimentales, représente des écarts de 8,4% et 5,9% (Voir tableau II -1).

Cette interprétation semble indiquer que l'axe cristallographique c est effectivement proche de la direction X. Le même raisonnement développé en supposant que l'axe c est parallèle à Y ne permet pas d'aboutir à une solution. Cependant, compte tenu des observations effectuées en microscopie sur l'échantillon P20, il est vraisemblable qu'un angle de l'ordre de 15° existe entre la direction X et l'axe c.

D'autre part, le modèle de l'état critique suppose que l'aimantation mesurée correspond à des courants macroscopiques, induits à l'échelle de l'échantillon. Les résultats obtenus tendraient donc à indiquer qu'à 4,2 K comme à 77 K, les courants développés sont des courants macroscopiques, et non des boucles de courant confinées à l'intérieur de petits domaines dont l'échelle serait, par exemple, de la cristallite.

Une étude menée ultérieurement par V. Winter [1-13] sur un échantillon élaboré de façon similaire (échantillon P30), montre que dans des champs magnétiques compris entre 0,5 T et 1,5 T, l'aimantation est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon lorsque $\vec{H} // c$. Cette étude confirme donc que les courants critiques développés suivant les plans (a,b) sont des courants macroscopiques, peu affectés par des champs magnétiques de l'ordre du tesla.

Par contre, lorsque $\vec{H} // (a,b)$, l'aimantation mesurée sur cet échantillon P30 est indépendante de son épaisseur et l'interprétation des résultats montre que les courants critiques macroscopiques sont inférieurs à $2 \cdot 10^3 \text{A/mm}^2$ (publication n°10, jointe en annexe).

L'observation en microscopie électronique à balayage d'échantillons texturés montre qu'ils sont constitués d'un empilement de plaquettes d'une épaisseur de l'ordre de $10 \mu\text{m}$, coïncidant avec les plans (a,b) (Figure II-5). Il est donc vraisemblable que l'aimantation mesurée sur l'échantillon P30, lorsque $\vec{H} // (a,b)$ correspond essentiellement à des courants développés à l'intérieur de chaque plaquette.

La nature des jonctions entre plaquettes reste à déterminer. Toutefois, si on admet qu'il s'agit de jonctions de type Josephson, le courant critique de jonction entre plaquettes devrait décroître très rapidement à faible champ magnétique, expliquant ainsi que nous observions à faible champ un courant critique macroscopique circulant perpendiculairement aux plaquettes, tandis que les résultats obtenus sur l'échantillon P30 sous des champs de l'ordre du tesla correspondent à un comportement découplé.

b) "Effet de pic"

Un second maximum d'aimantation très élargi est observé sur les cycles $M(H)$ pour $\vec{H} // X$ et $\vec{H} // Y$, c'est-à-dire lorsqu'il existe une composante de champ suivant l'axe c et pour des températures de l'ordre de 40-50 K (figure II-15). Cet effet a également été observé sur des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe c [II-14].

Il s'agit d'un phénomène connu en supraconductivité "basse température" sous le nom "d'effet de pic" et généralement attribué à un effet de pinning résonnant. Cet effet a par exemple été observé expérimentalement pour une répartition ordonnée de précipités dans une matrice NbTi [II-15]. La présence d'un réseau de défauts périodiques conduit à un ajustement du réseau de vortex sur ce réseau de défauts chaque fois que l'induction correspond à $\ell = n \cdot a$ (ℓ étant la maille du réseau de défauts et a celle du réseau de vortex). Ce phénomène est facilement identifiable, les densités de flux auxquelles apparaissent les pics étant indépendantes de la température.

Dans le cas présent et en admettant que le réseau de vortex est triangulaire isotrope, $a = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}}$ conduirait à une distance entre défauts de l'ordre de 160 Å.

Toutefois, l'existence d'un second maximum d'aimantation a déjà été observée sans qu'existe pour autant un réseau de défauts périodiques. Diverses explications ont été proposées. Elles conduisent généralement à l'observation d'un pic non plus pour une densité de flux constante, mais pour une densité de flux réduite (B/B_{c2}) constante lorsque T varie [II-16].

Seule une étude de l'évolution du pic en fonction de la température permettrait de trancher en faveur de l'une ou l'autre des interprétations. Elle n'a pas été possible dans le cas présent, d'une part parce que le pic observé est peu prononcé et très élargi, d'autre part parce qu'il se situe au voisinage de 6 T, c'est-à-dire près du maximum de champ magnétique accessible expérimentalement.

II-4- Conclusions

Nous avons très tôt mis en évidence le bénéfice d'un passage par l'état liquide et montré qu'il n'était pas nécessaire d'atteindre 1400°C pour maîtriser la texturation du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: en utilisant un précurseur exempt de phase 123, des températures de l'ordre de 1050°C sont suffisantes.

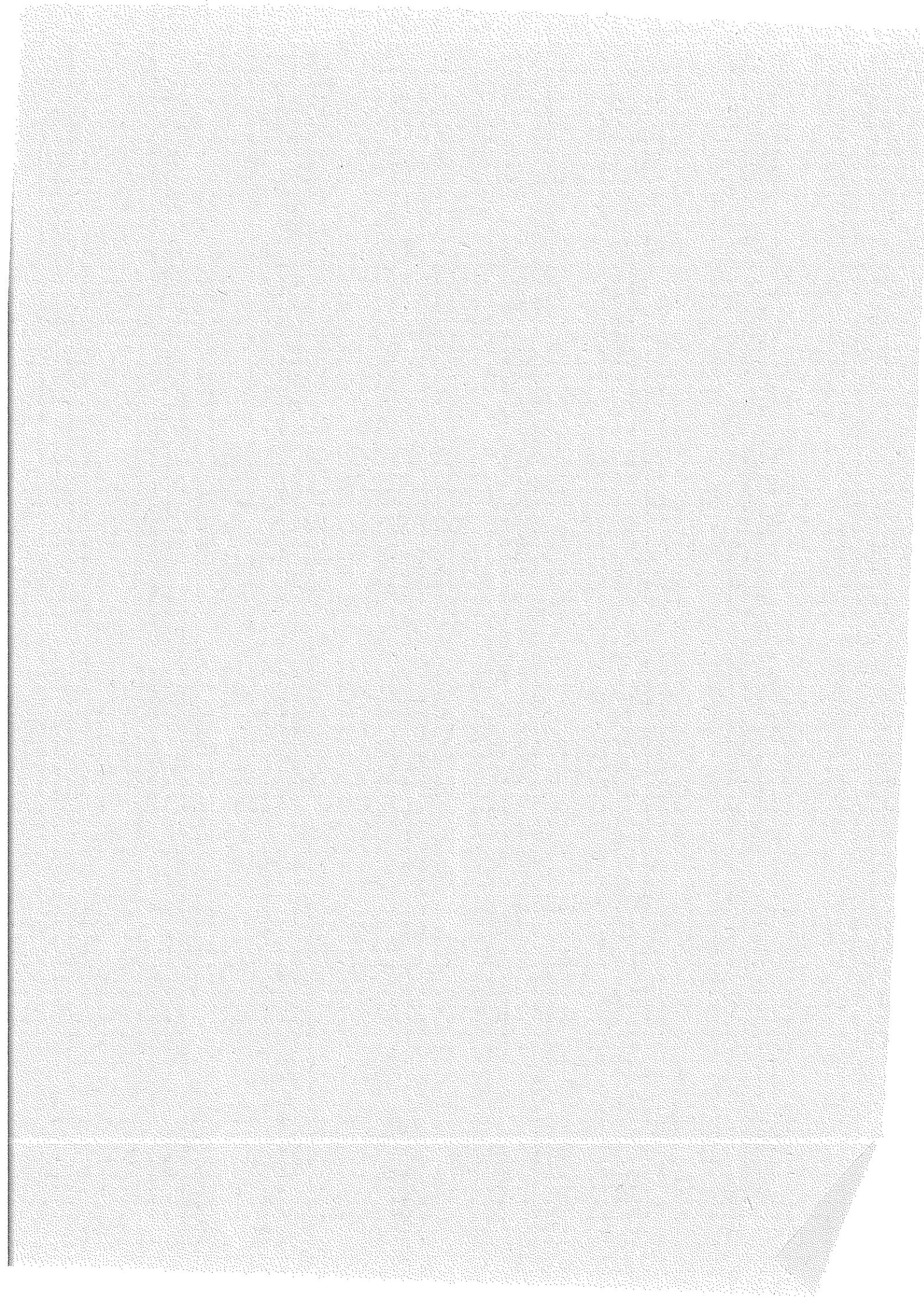
La mesure de la susceptibilité magnétique au cours d'un cycle thermique montre qu'après passage par l'état liquide, la formation d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se poursuit jusque vers 910°C et qu'une phase liquide coexiste jusque vers 825°C.

Les mesures d'aimantation effectuées sur un échantillon fourni par Alcatel Alsthom Recherche nous ont permis de retrouver la valeur mesurée sur ce même échantillon en courant de transport suivant les plans (a,b). Ces mesures montrent que des courants macroscopiques circulent suivant les 3 directions. Néanmoins, les résultats obtenus sur un échantillon élaboré de manière similaire indiquent que sur cet échantillon, le couplage entre les feuillets est détruit dans un champ magnétique de l'ordre du Tesla.

Nous n'avons pas cherché à développer au laboratoire une technique de solidification directionnelle contrôlée par le biais des gradients thermiques. Une telle méthode ne permet pas, à priori, de contrôler l'orientation de l'axe c dans le plan perpendiculaire à l'axe du gradient. De plus, l'effet lingot que nous observons montre que les gradients induits au cours du refroidissement sont suffisants pour imposer une direction préférentielle de croissance et risque donc de perturber une croissance imposée par un gradient extérieur.

CHAPITRE III

TEXTURATION DES COMPOSES $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PAR
SOLIDIFICATION SOUS CHAMP MAGNETIQUE.



L'application d'un champ magnétique statique en vue d'influencer la microstructure des matériaux est déjà utilisée en métallurgie, dans quelques domaines bien particuliers : au cours de l'élaboration de monocristaux d'AsGa, le champ magnétique permet de bloquer les courants de convection dans le liquide conducteur et donc de réduire les fluctuations thermiques [III-1] ; dans les matériaux ferromagnétiques doux, un champ magnétique de l'ordre de 5mT appliqué au cours d'un recuit en phase solide est suffisant pour influencer la diffusion des atomes et induire un "ordre directionnel" [III-2].

Le champ magnétique a également été employé, à titre expérimental, pour orienter des précipités en équilibre avec un liquide eutectique, dans des systèmes binaires tels que Al-Ni, Cd-Zn, Bi-Mn ou Al-Cu [III-3], mais ne semble pas avoir déjà été utilisé pour texturer des matériaux monophasés où bien une matrice contenant des précipités.

Après avoir analysé les mécanismes d'orientation de particules sous champ magnétique, nous montrerons qu'en tirant profit de l'anisotropie de susceptibilité d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans l'état paramagnétique à haute température, il est possible d'élaborer des échantillons massifs texturés par solidification sous champ magnétique.

III-1 Orientation de cristallites sous champ magnétique

1-1 Présentation des mécanismes

La possibilité, pour une particule en suspension dans un liquide et soumise à l'action d'un champ magnétique extérieur, de s'orienter dans une direction privilégiée dépendra :

- des propriétés magnétiques de la particule,
- de l'homogénéité du champ magnétique appliqué,
- de la température.

Le moment mécanique total des forces d'origine magnétique agissant sur une particule s'écrit [III-3] :

$$K = \mu_0 \int_V \vec{M} \wedge \vec{H}.dV + \mu_0 \int_V \vec{r} \wedge \vec{M}.\nabla\vec{H}.dr^3$$

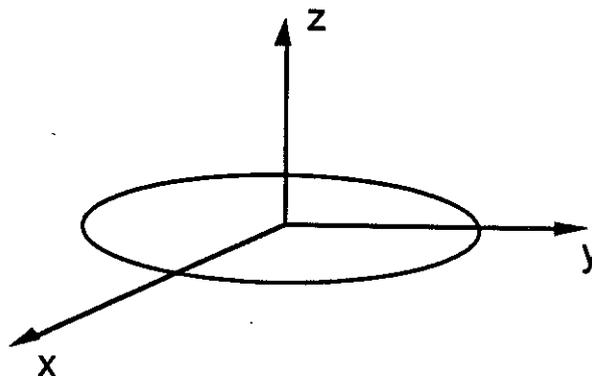
où \vec{M} est l'aimantation par unité de volume,
 \vec{H} est le champ magnétique appliqué,
 \vec{r} est le vecteur polaire, et
 V est le volume total de la particule.

L'effet d'un champ magnétique peut se décomposer en trois types d'actions :

- l'action d'un champ magnétique homogène sur une particule isotrope (effet de forme lié au champ démagnétisant),
- l'action d'un champ magnétique homogène sur une particule possédant une anisotropie de susceptibilité,
- l'action d'un champ magnétique inhomogène sur une particule isotrope.

Le dernier point ne sera pas abordé, l'action d'un champ magnétique inhomogène sur l'orientation des particules étant négligeable dans notre configuration expérimentale.

Afin d'évaluer le sens du moment résultant des deux premiers effets, on assimile la particule à un ellipsoïde de révolution d'axe z.



Lorsque le champ magnétique extérieur \vec{H} est homogène, le champ démagnétisant, \vec{H}_{dem} , à l'intérieur de l'ellipsoïde est uniforme. L'aimantation \vec{M} est donc également uniforme et le moment des forces associées à l'ellipsoïde s'écrit [III-4] :

$$K = \mu_0 \int_V \vec{M} \wedge \vec{H} \cdot dV = \mu_0 V (\vec{M} \wedge \vec{H})$$

Soient x , y et z les axes principaux de l'ellipsoïde, χ_x , χ_y et χ_z , les susceptibilités magnétiques de la particule suivant ces axes et n_x , n_y et n_z les coefficients de champ démagnétisant :

$$\vec{H}_{\text{dem}} = - \begin{bmatrix} n_x & 0 & 0 \\ 0 & n_y & 0 \\ 0 & 0 & n_z \end{bmatrix} \cdot \vec{M} \quad \text{avec } n_x + n_y + n_z = 1$$

et

$$\vec{M} = \begin{bmatrix} \chi_x & 0 & 0 \\ 0 & \chi_y & 0 \\ 0 & 0 & \chi_z \end{bmatrix} \cdot (\vec{H} + \vec{H}_{\text{dem}})$$

d'où :

$$\vec{M} = \left(\frac{\chi_x \cdot H_x}{1 + n_x \chi_x}, \frac{\chi_y \cdot H_y}{1 + n_y \chi_y}, \frac{\chi_z \cdot H_z}{1 + n_z \chi_z} \right)$$

Soit α l'angle entre le champ magnétique extérieur \vec{H} et l'axe de révolution z , (\vec{H} étant appliqué dans le plan (y,z))

$$K = \frac{\mu_0}{2} \left(\frac{\chi_y}{1 + n_y \chi_y} - \frac{\chi_z}{1 + n_z \chi_z} \right) H^2 V \sin 2\alpha \cdot \vec{x}$$

La susceptibilité associée à un état paramagnétique ou diamagnétique est très faible ($|\chi| \ll 1$). K se décompose alors sous la forme d'une somme de deux termes K_f et K_a correspondant respectivement à l'effet de forme que l'on obtiendrait pour un matériau de susceptibilité isotrope et à l'effet

d'anisotropie de susceptibilité que l'obtiendrait en l'absence d'effet de forme, c'est à dire dans le cas d'une sphère :

lorsque $|\chi| \ll 1$, et en posant $n = n_z$, $K \approx K_f + K_a$

$$\text{avec } \begin{cases} K_f = -\mu_0 \frac{\chi_y \cdot \chi_z}{4} (1-3n) \cdot H^2 V \sin 2\alpha \cdot \vec{x} \\ K_a = -\mu_0 \frac{(\chi_z - \chi_y)}{2} H^2 V \sin 2\alpha \cdot \vec{x} \end{cases}$$

Le moment K_f , lié à l'effet de forme de la particule, tend à aligner l'axe de plus grande dimension parallèlement à \vec{H} , qu'il s'agisse d'un matériau paramagnétique ou diamagnétique (K_f est indépendant du signe de χ).

Par contre, le moment K_a tend à aligner l'axe de plus grande susceptibilité absolue parallèlement à \vec{H} dans le cas d'un matériau paramagnétique et perpendiculairement à \vec{H} dans le cas d'un diamagnétique, c'est à dire l'axe de plus grande susceptibilité algébrique parallèlement à \vec{H} .

L'énergie magnétique associée à l'effet de forme s'écrit $\Delta E = \mu_0 (1-3n)\chi^2 VH^2 / 4$ et celle associée à l'anisotropie de susceptibilité s'écrit $\Delta E = \mu_0 \Delta\chi VH^2 / 2$.

1-2 Propriétés magnétiques des composés $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

a) Le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

L'yttrium n'étant pas un élément magnétique, les propriétés magnétiques du composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sont essentiellement associées aux plans Cu-O.

En dessous de la température critique $T_c = 93$ K, $YBa_2Cu_3O_7$ est supraconducteur. Lorsque le taux d'oxygène diminue, le composé évolue vers un comportement semi-conducteur et antiferromagnétique [III-5] (figure III-1).

La structure magnétique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ a été déterminée aux neutrons : aucun moment localisé n'est observé sur les sites $\text{Cu}(1)$. Un moment magnétique de l'ordre de $0,6 \mu_B$ aligné parallèlement aux plans CuO_2 est observé sur chaque site $\text{Cu}(2)$. La température de Néel est de l'ordre de 420 K [III-5].

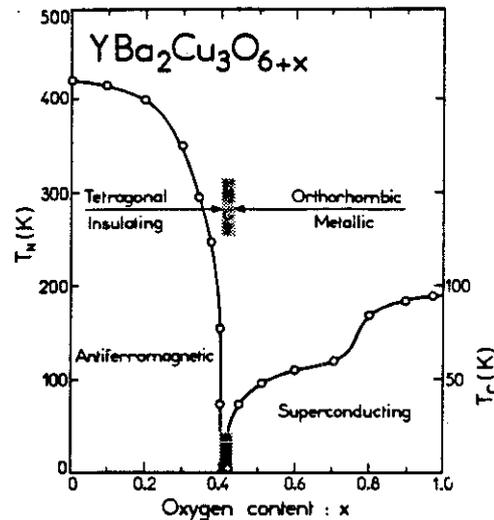


Figure III-1 Diagramme de phase magnétique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ reporté par J. Rossa-Mignot et al. [III-5]. Le composé s'ordonne antiferromagnétiquement pour une stoechiométrie en oxygène inférieure à 6,4. Il est supraconducteur pour des valeurs supérieures à 6,4.

Au-dessus de 100 K, les mesures de susceptibilité magnétique du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ font généralement apparaître la superposition de deux termes [III-6] (Figure III-2) :

- un terme χ_0 constant ou peu dépendant de la température,
- un terme en C/T ou $C/T-\theta$.

Le terme χ_0 a été analysé comme résultant de la superposition d'une contribution diamagnétique associée aux électrons de cœur, d'une contribution paramagnétique de Van Vleck et d'une contribution paramagnétique de Pauli associée aux électrons de conduction [III-7].

Le terme en C/T a été supprimé dans certains échantillons [III-8]. Il semble lié à la présence de phases secondaires telles que BaCuO_2 qui présente un comportement de type Curie, avec un moment magnétique de $0,74 \mu_B$ par atome de cuivre à 300 K [III-9].

La structure anisotrope de ce composé induit une anisotropie des propriétés magnétiques. Dans un repère dont les axes coïncident avec les axes cristallographiques a , b et c , la susceptibilité s'exprime sous forme d'un tenseur :

$$X = \begin{bmatrix} \chi_a & 0 & 0 \\ 0 & \chi_b & 0 \\ 0 & 0 & \chi_c \end{bmatrix}$$

Une anisotropie de la susceptibilité magnétique a d'abord été observée sur des monocristaux maclés : au voisinage de la température ambiante, les susceptibilités mesurées sont de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-5}$ pour χ_{ab} et de $5,2 \cdot 10^{-5}$ pour χ_c [III-6]. La variation de l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$ en fonction de la température a été mesurée jusqu'à 400 K par M. Miljak et al. [III-10] (Figure III-3). Cette anisotropie est positive ($\chi_c > \chi_{ab}$), de l'ordre de $1,6 \cdot 10^{-5}$, et pratiquement indépendante de la température dans l'intervalle de température mesuré (100 K - 400 K).

Plus récemment, une anisotropie des propriétés physiques a été mise en évidence dans l'état normal, entre les directions a et b , par G. W. Crabtree et al., sur des monocristaux démaclés [I-27].

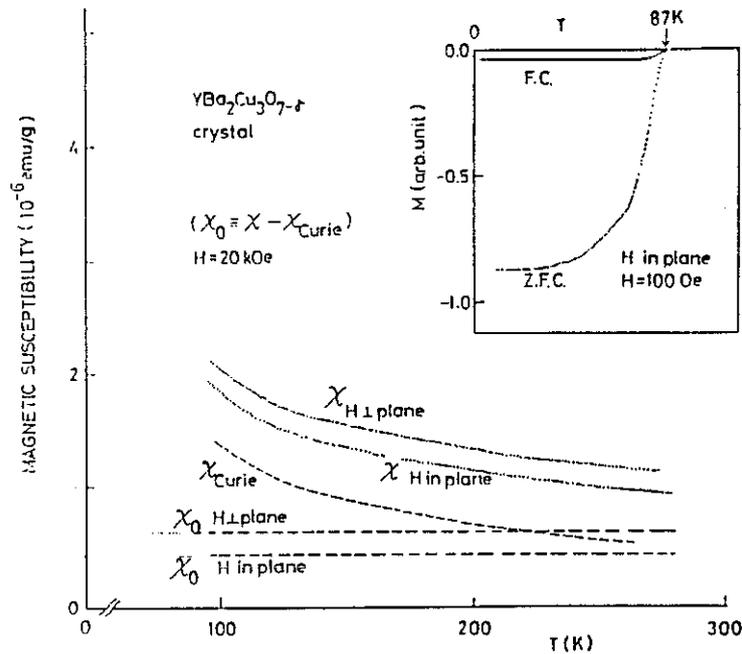


Figure III-2 Dépendance en température de la susceptibilité magnétique d'un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mesurée parallèlement et perpendiculairement au plan (a,b), par K. Fukuda et al. [III-6] On observe la superposition d'un terme en C/T et d'un terme χ_0 indépendant de la température

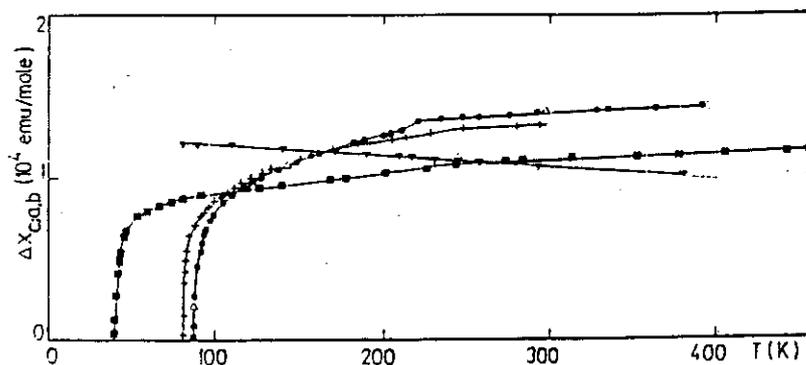


Figure III-3 Dépendance en température de l'anisotropie de susceptibilité $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$, mesurée par M. Miljak et al. [III-10] pour différents échantillons, dont un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (■) et un monocristal d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (▼).

Notre objectif étant de texturer le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par l'application d'un champ magnétique en phase liquide, ce sont essentiellement les propriétés magnétiques à très haute température (au voisinage de 1000°C) qui nous intéressent, et plus particulièrement celles du composé déficitaire en oxygène, puisqu'on se situe au-dessus de la température de transition orthorhombique-quadratique. Cependant, aucune mesure de l'anisotropie de susceptibilité du composé déficitaire en oxygène ne semble avoir été effectuée à haute température.

Des propriétés magnétiques similaires à celles d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont observées sur des composés du type $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ ou Bi-Sr-Ca-Cu-O . F. Fukuda et al. ont mesuré sur un monocristal de $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ une anisotropie $\Delta\chi \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ [III-6], et Onada et al. ont mesuré sur un monocristal de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ une anisotropie $\Delta\chi \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$ [III-11]. Les susceptibilités mesurées reflèteraient donc essentiellement les propriétés magnétiques des plans CuO_2 que tous ces composés ont en commun.

b) Les composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($R = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm}$ ou Yb)

Il est possible de substituer à l'yttrium n'importe quelle terre rare R (à l'exception du cérium, du praséodyme et du terbium), sans que les propriétés supraconductrices soient détruites.

La susceptibilité des composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est généralement très grande devant celle mesurée pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Les propriétés magnétiques de ces composés sont essentiellement dues à la présence de terres rares magnétiques. Les substitutions de l'yttrium ont été largement étudiées [III-12,13]. Les composés sont généralement classés en deux catégories :

- les terres rares pour lesquelles la susceptibilité est parfaitement décrite par une loi de type Curie-Weiss ($\text{Gd, Dy, Ho, Er, Tm}$) ; les moments effectifs mesurés sont alors très proches de ceux déterminés par les règles de Hund pour l'ion trivalent libre (Tableau III-1),

- les terres rares pour lesquelles la susceptibilité ne suit pas une loi de Curie-Weiss (Nd, Sm, Eu, Yb). Pour le samarium et l'euprimum, un bon accord avec les valeurs expérimentales est obtenu par une approche de type Van Vleck appliquée à l'ion libre R^{3+} [III-13]. Par contre, les cas du néodyme et de l'ytterbium sont plus complexes (tableau III-2). Les déviations observées sont généralement attribuées à des effets de champ cristallin [III-12].

R	Theoretical μ_{eff} (μ_B) of R^{3+} Ion (Hund's Rules)	Present Data. μ_{eff} (μ_B)			Experimental Data of $RBa_2Cu_3O_{7-x}$							
		As Measured		θ (K)	Reference 2		Reference 3		Reference 4		Reference 5	
		μ_{eff} (μ_B)	Correction		μ_{eff} (μ_B)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)
Gd	7.94	7.77	7.72	0	8.05	0	7.75	-2	7.97	-4.8	7.42	+4
Dy	10.63	10.75	10.71	-16	8.89	-27	10.45	-7	10.56	-8.4	9.66	-7
Ho	10.60	10.61	10.57	-18	11.87	-17	10.48	-16	10.62	-8.9	10.04	-12
Er	9.59	9.69	9.65	-20	10.88	-12	9.93	-15	9.52	-8.8	9.45	-29
Tm	7.57	7.78	7.73	-38	10.48	-37	7.53	-35	—	—	7.61	-40

R	Theoretical μ_{eff} (μ_B)		Experimental μ_{eff} (μ_B)	
	of R^{3+} Ion	of $RBa_2Cu_3O_{7-x}$	As Measured	With Correction*
Nd	3.62	3.68	4.54	4.45
Sm	0.84	1.55 ($\sigma = 33$) 1.65 ($\sigma = 34$)	1.84	1.60
Eu	0.00	3.40 ($\sigma = 33$) 3.51 ($\sigma = 34$)	3.66	3.53

*The corrections were made by considering the χ -value of YBCO as the basis.

Tableau III-1 et III-2 Comparaison des moments effectifs théoriques associés aux ions R^{3+} et des moments mesurés expérimentalement pour les composés $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, par H.L. Luo et al. [III-13].

Les mesures d'aimantation effectuées sur monocristaux ont montré que l'anisotropie de susceptibilité pouvait être importante. Le composé $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conduit à une anisotropie $\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab}$ négative, de l'ordre de $-4,3 \cdot 10^{-3}$ à 80 K [III-16]. Par contre, le composé $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conduit à une anisotropie $\Delta\chi$ positive [III-17] (Figures III-4 et III-5).

Cette anisotropie de susceptibilité est associée à l'anisotropie du champ cristallin sur le site de la terre rare. D'après Livingston et al. [III-18], le signe de $\Delta\chi$ est corrélé au signe du facteur de Steven α_J et conduit à $\chi_c > \chi_{ab}$ lorsque $R = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}$ ou Ho et à $\chi_c < \chi_{ab}$ lorsque $R = \text{Eu}, \text{Er}, \text{Tm}$ ou Yb .

Les mesures expérimentales de l'anisotropie de susceptibilité magnétique des composés $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ restent peu nombreuses et à notre connaissance, aucun résultat concernant l'évolution de $\Delta\chi$ avec la température n'a été reporté.

Par contre, un calcul théorique développé dans un cadre général par P. Boutron a permis d'exprimer l'anisotropie de la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal de terre rare en fonction des paramètres de l'environnement cristallin [III-19]. Les variations de susceptibilité observées en fonction de la température pour le terbium, le dysprosium, l'holmium ou l'erbium sont conformes à cette théorie : les grandeurs $\frac{1}{\chi_{//}}$ et $\frac{1}{\chi_{\perp}}$ varient linéairement avec la température et les pentes correspondantes présentent un angle très faible entre elles ($|\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}}|$ décroît très lentement quand la température croît).

En admettant que $|\frac{1}{\chi_{//}} - \frac{1}{\chi_{\perp}}|$ soit constant, on aboutit à une évolution de $\Delta\chi$ en $1/T^2$ pour les composés de terres rares fortement magnétiques, présentant un comportement de type Curie-Weiss. Dans le cas d' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, une extrapolation à partir des valeurs mesurées aux basses températures conduirait à une anisotropie d'environ $-1,6 \cdot 10^{-5}$ à 1300 K, soit l'ordre de grandeur de l'anisotropie associée aux plans CuO_2 à température ambiante.

Un calcul mené par J.D. Livingston et al. dans le cadre de la théorie de Van Vleck conduit également à une évolution de $\Delta\chi$ en $1/T^2$ à haute température pour le composé $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [III-18].

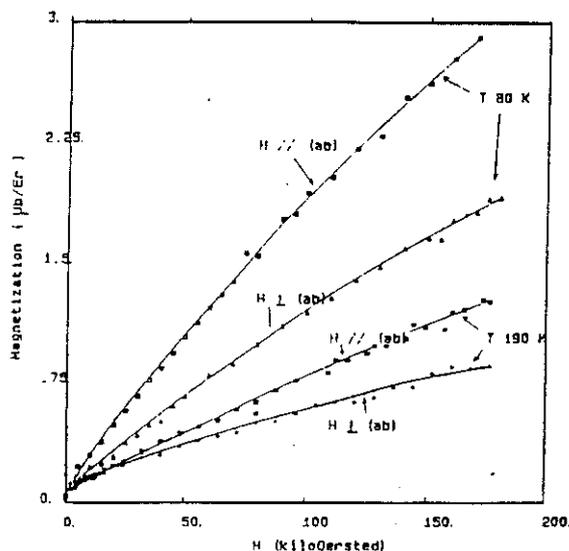
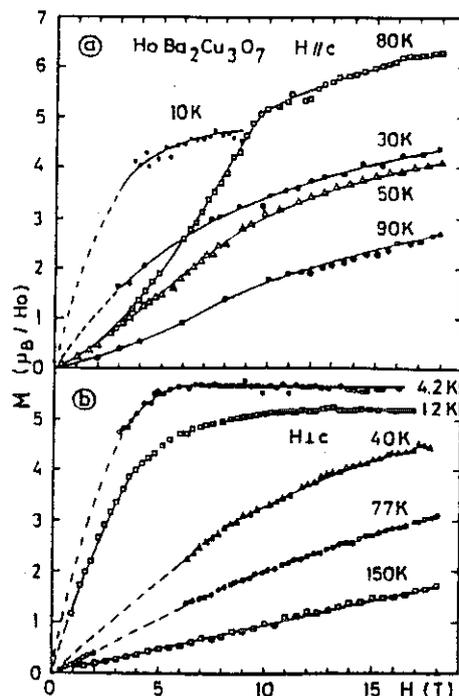


Figure III-4 Dépendance en champ magnétique de la contribution paramagnétique de l'aimantation d'un cristal d' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux plans (a,b). Les mesures ont été effectuées à 80 K et à 190 K, par M. Guillot et al. [III-16]. En dessous de T_c , la contribution paramagnétique est évaluée à partir de l'aimantation mesurée à la montée (M^+) et à la descente en champ magnétique (M^-) :

$$M = (M^+ + M^-)/2$$

Figure III-5 Dépendance en champ magnétique de la contribution paramagnétique de l'aimantation d'un cristal d' $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, selon l'orientation du champ magnétique par rapport aux plans (a,b). Les mesures ont été effectuées à différentes températures, par J.L. Tholence et al. [III-17].



1-3 Application des mécanismes aux composés $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Afin de prévoir le sens de l'orientation induite par le champ magnétique sur des particules d' $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en suspension dans un liquide, on a admis que ces particules sont monocristallines et qu'elles se présentent sous forme de plaquettes coïncidant avec les plans (a,b).

En ce qui concerne le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et les composés $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour lesquels $\chi_c > \chi_{ab}$: K_f (effet de forme) tend à aligner les plaquettes parallèlement au champ magnétique, tandis que K_a (anisotropie de susceptibilité) tend à les aligner perpendiculairement au champ. Le sens de l'orientation dépendra donc du rapport K_f/K_a .

$$K_f/K_a = \frac{\chi_{ab} \cdot \chi_c}{2(\chi_c - \chi_{ab})} \cdot (1-3n)$$

Une majoration de K_f est obtenue en assimilant les particules à des ellipsoïdes infiniment plats ($n = 1$).

Dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, le calcul conduit à un rapport K_f/K_a de l'ordre de $1/10\,000$. L'effet associé à la forme de la particule sera donc toujours négligeable devant l'effet induit par l'anisotropie de la susceptibilité, et l'application d'un champ magnétique conduira à un alignement de l'axe c des cristallites suivant \vec{H} .

Dans le cas de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, la susceptibilité à température ambiante est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-3}$ [III-18]. L'ion Gd^{3+} possédant une symétrie sphérique ($L = 0$), l'anisotropie de susceptibilité associée à ce composé devrait refléter uniquement les propriétés associées aux plans CuO_2 et donc être du même ordre de grandeur que celle d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Le calcul de K_f et K_a conduit alors, en posant $n = 1$, à des valeurs du même ordre de grandeur. Compte tenu des incertitudes sur les valeurs de χ et de $\Delta\chi$, il est impossible de prévoir le sens de l'orientation induite. Cependant, en orientant des particules de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans une colle époxy, Livingston et al. ont observé l'alignement des plans (a,b) parallèlement au champ magnétique [III-18]. Cela indique que l'effet de forme peut devenir prédominant dans ce composé, du moins à température ambiante. Par contre, il est possible qu'au delà d'une certaine température, on observe une inversion du sens de

l'orientation. En effet, la susceptibilité associée à $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ suit une loi de type Curie [III-12], et conduit à une décroissance du moment K_f en $1/T^2$, alors que le moment K_a varie comme $\Delta\chi_{\text{CuO}_2}$ qui paraît peu dépendant de la température.

A l'exception du gadolinium, toutes les terres rares dont le signe du facteur de Steven correspond à $\chi_c > \chi_{ab}$ (Nd, Sm, Dy et Ho) conduisent à l'alignement de l'axe c parallèlement à H dans une colle époxy [III-19]. Cela indique que les effets liés à la forme des cristallites sont négligeables pour ces composés, et confirme que $\chi_c > \chi_{ab}$.

En ce qui concerne les composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour lesquels $\chi_c < \chi_{ab}$, les moments K_f et K_a tendent tous les deux à orienter les plaquettes parallèlement au champ magnétique. L'orientation de poudres dans une colle a permis de confirmer l'alignement des plans (a,b) parallèlement à H lorsque R = Eu, Er, Tm et Yb. Cependant, une anisotropie $\chi_c - \chi_{ab} < 0$ résulte de la superposition de deux contributions $\Delta\chi_R$ et $\Delta\chi_{\text{CuO}_2}$ de signes opposés. Lorsque la susceptibilité varie en $1/T$, la décroissance de $\Delta\chi_R$ en $1/T^2$ pourrait conduire à un changement de signe de l'anisotropie totale et donc à une inversion de l'orientation au-delà d'une certaine température.

Pour induire une orientation par le champ magnétique à haute température, les cristallites devront atteindre une taille suffisante pour que leur énergie d'anisotropie magnétique ($\Delta E_a = -\mu_0 \Delta\chi V H^2/2$) soit grande devant l'agitation thermique $k_B T$. En admettant qu'on conserve une anisotropie du même ordre de grandeur que celle mesurée à température ambiante pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\epsilon}$, des particules de $1\mu\text{m}^3$ conduisent à un rapport $\Delta E/k_B T$ de l'ordre de 5000, à 1500 K et sous un champ magnétique de 5 T. En principe, une texturation par le champ magnétique devrait donc être possible, à condition toutefois qu'une anisotropie subsiste au voisinage de la température de décomposition péritectique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_{p1} \approx 1040^\circ\text{C}$).

Dans la pratique, les interactions mécaniques entre germes, les interactions avec les bords du creuset, la viscosité du liquide, les mouvements de convection dans le flux, ainsi que les gradients thermiques pourraient limiter l'effet du champ magnétique.

Dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et plus généralement de tous les composés pour lesquels $\chi_c > \chi_{ab}$, la texturation par solidification sous champ magnétique serait particulièrement intéressante parce qu'elle permettrait de contrôler l'orientation non plus des plans (a,b) mais de l'axe c. On obtiendrait un empilement des plaquettes parallèles entre elles dans tout l'échantillon, alors que l'application d'un gradient thermique ne permet pas de contrôler la rotation des axes c dans le plan perpendiculaire à l'axe du gradient thermique.

III-2-Dispositif expérimental

Notre objectif est d'effectuer des traitements thermiques de plusieurs jours sous atmosphère contrôlée, à des températures pouvant atteindre 1200°C et sous champ magnétique intense. Le choix d'une bobine supraconductrice fonctionnant à la température de l'hélium liquide a été retenu. Cela a entraîné la conception d'un cryostat annulaire et impliqué certaines contraintes quant à la réalisation du four, ce dernier devant s'insérer à l'intérieur de la bobine maintenue à 4,2 K.

2-1 Bobine supraconductrice

La bobine, réalisée par Cryogenics Consultant Ltd. , a été roulée à partir de brins multifilamentaires NbTi, puis imprégnée. De géométrie cylindrique, elle est destinée à être montée en position verticale. Un plan de cette bobine est présenté figure III-6. Le diamètre intérieur est de 120 mm.

Les caractéristiques de la bobine sont les suivantes :

Champ maximum à 4,2 K $B_{\text{max}} = 8,4 \text{ T}$

Self $L = 19,6 \text{ H}$

Ratio champ/courant $B/I = 0,07693 \text{ T/A}$

Le champ maximum est atteint en 1/4 d'heure sous 2,5 Volt.

La carte de champ mesurée sur l'axe vertical est présenté figure III-7, ainsi que les valeurs du produit $\left(H_z \cdot \frac{dH_z}{dz} \right)$ calculées à partir des valeurs de H_z .

L'homogénéité du champ sur l'axe vertical est de 1 % sur une longueur de 34 mm. Lorsqu'on atteint 8,4 T, le produit $\mu_0^2 \left(H_z \cdot \frac{dH_z}{dz} \right)$ atteint 3,61 T²/cm à 8,5 cm, de part et d'autre du milieu de la bobine.

2-2 Cryostat

Le cryostat a été réalisé par les Services Techniques Centraux du CNRS à Grenoble. Une vue d'ensemble est présentée figure III-8. Il s'agit d'un cryostat annulaire permettant de disposer d'un trou de champ vertical de 10 cm de diamètre à température ambiante, accessible par la base et par le sommet du cryostat. La distance entre la paroi interne de la bobine à 4,2 K et la paroi du cryostat à température ambiante a été réduite à 1 cm seulement, afin de préserver un diamètre suffisant pour l'introduction d'un four.

L'enceinte d'azote liquide, d'une capacité de 30 litres, entoure le vase d'hélium. Cette enceinte assure la thermalisation d'un écran en cuivre placé entre l'enceinte d'hélium et la paroi interne du cryostat à température ambiante. Elle permet aussi de refroidir les différents fils et tubes qui pénètrent dans le cryostat, notamment les amenés de courant de la bobine supraconductrice qui occasionnent ordinairement un apport de chaleur important dans l'hélium liquide.

L'enceinte d'hélium a une capacité de 24 litres.

Un vide commun isole d'une part le vase d'hélium du vase d'azote, et d'autre part, le vase d'azote de la paroi à température ambiante. Des charbons actifs permettent de maintenir le vide initial par cryo-pompage. Afin de limiter les pertes par rayonnement, 40 couches de super-isolant sont enroulées autour du vase d'azote.

Lorsqu'on atteint le champ maximum, le courant circulant dans la bobine supraconductrice est de 110 A. Cette bobine n'étant pas équipée d'un shunt supraconducteur, les amenées de courant doivent supporter ce courant en continu. Elles sont constituées de multibrins de cuivre refroidis par une circulation forcée des vapeurs d'hélium. La section de ces amenées de courant a été optimisée pour minimiser la consommation d'hélium. Elle résulte d'un compromis entre une faible section limitant les pertes par conduction thermique et une section importante diminuant la dissipation par

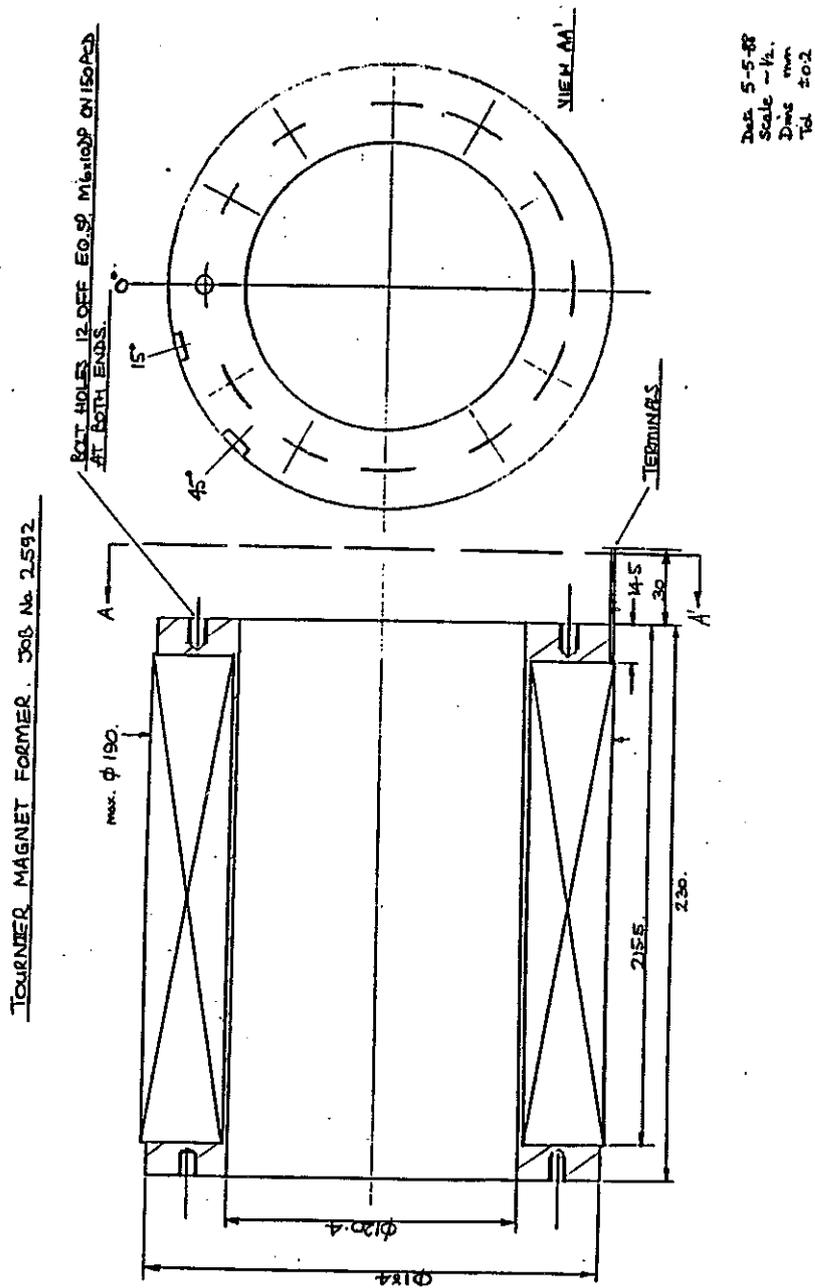


Figure III-6 Schéma de la bobine supraconductrice.

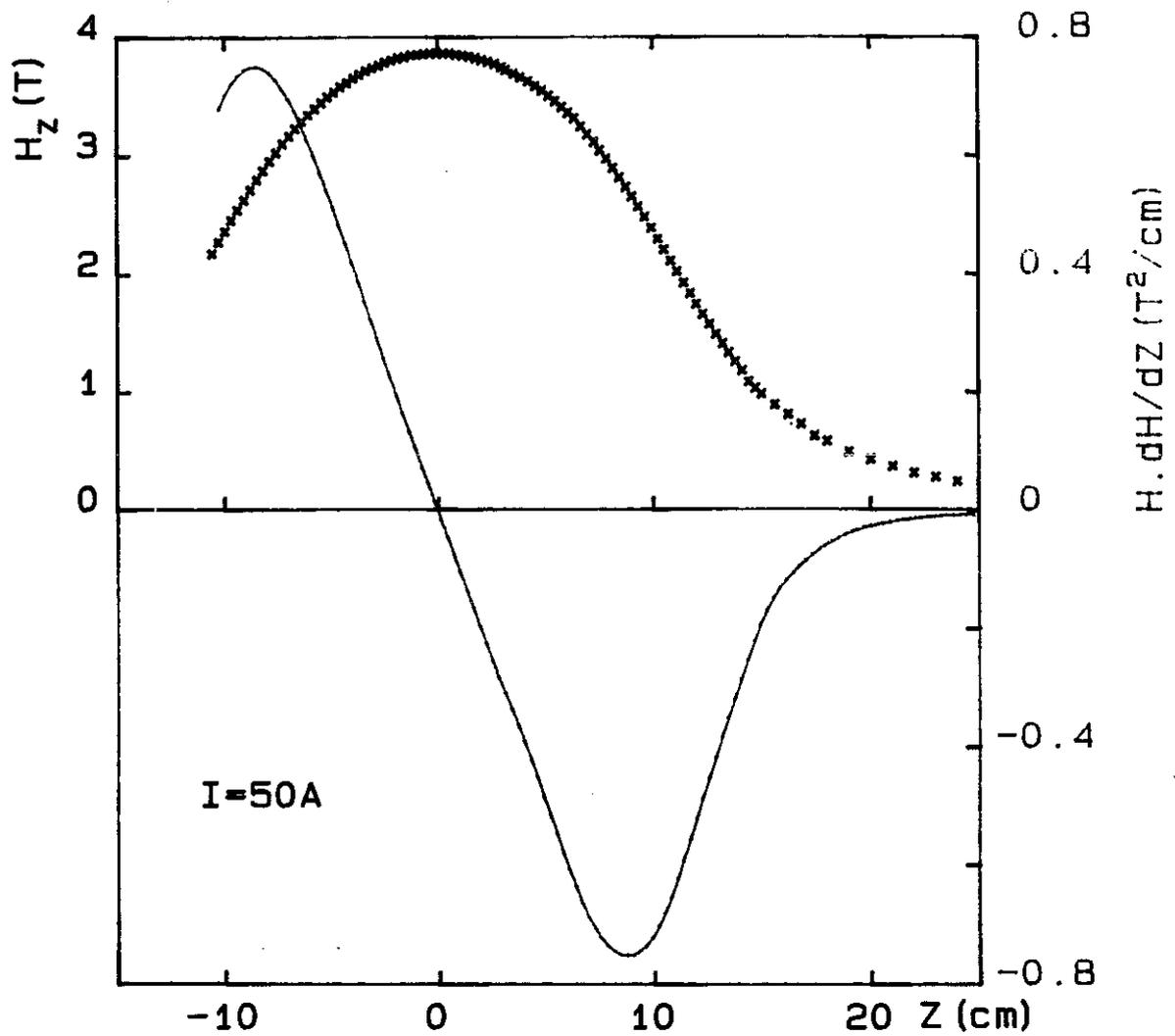


Figure III-7 Carte de champ magnétique mesurée sur l'axe vertical de la bobine (x) et produit $\mu_0^2 (H_z \cdot dH_z/dz)$ calculé à partir des valeurs de H_z .

effet Joule. Les amenées de courant sont de plus débouchables, permettant ainsi de supprimer les pertes par conduction thermique lorsqu'aucun courant ne circule dans la bobine.

La consommation d'hélium a été mesurée au cours des premiers essais. En champ nul, elle est de 160 ℓ/h d'hélium gazeux lorsque les amenées de courant sont relevées, et de 300 ℓ/h lorsque les amenées de courant sont branchées. Lorsqu'un champ de 8 Tesla est établi, la consommation atteint 700 ℓ/h , soit un peu moins d'un litre d'hélium liquide par heure. Ces performances sont relativement médiocres mais devraient être améliorées prochainement par l'installation d'un shunt supraconducteur.

Une résistance de protection de 1,2 Ohms a été placée en parallèle avec la bobine, à l'extérieur du cryostat. Elle permet de dissiper une partie de l'énergie stockée dans la bobine en cas de coupure brutale de courant, qu'elle soit accidentelle ou déclenchée par un dispositif de sécurité. Ce dispositif de sécurité entre en action lorsqu'une tension supérieure à 100 mV est mesurée aux bornes des amenées de courant.

2-3 Four

Nous avons conçu et réalisé un four vertical d'un diamètre extérieur inférieur à 10 cm, permettant d'atteindre 1200°C. Une vue d'ensemble en est présentée figure III-9. La bobine de champ magnétique a également été schématisée afin de rendre compte des positions et dimensions relatives.

La résistance de chauffage est constituée de fils Kanthal amagnétiques de 1 mm de diamètre (Nikrothal 80), bobinés verticalement sur un tube d'alumine rainuré et rectifié. Ce tube, d'un diamètre intérieur de 42 mm est fermé à son extrémité supérieure. Deux demi-coquilles en alumine ont été rectifiées et plaquées sur le tube afin d'immobiliser la résistance. Le bobinage vertical de la résistance est relativement délicat à mettre en place, mais permet de limiter les efforts électromagnétiques puisque le courant est parallèle aux lignes de champ magnétique. Le fil est bobiné sur une longueur de 300 mm. La longueur totale de fils est de 9 m et la résistance de 3,2 Ohms. Cette résistance est alimentée en courant continu pour supprimer les vibrations dues au couplage avec le champ.

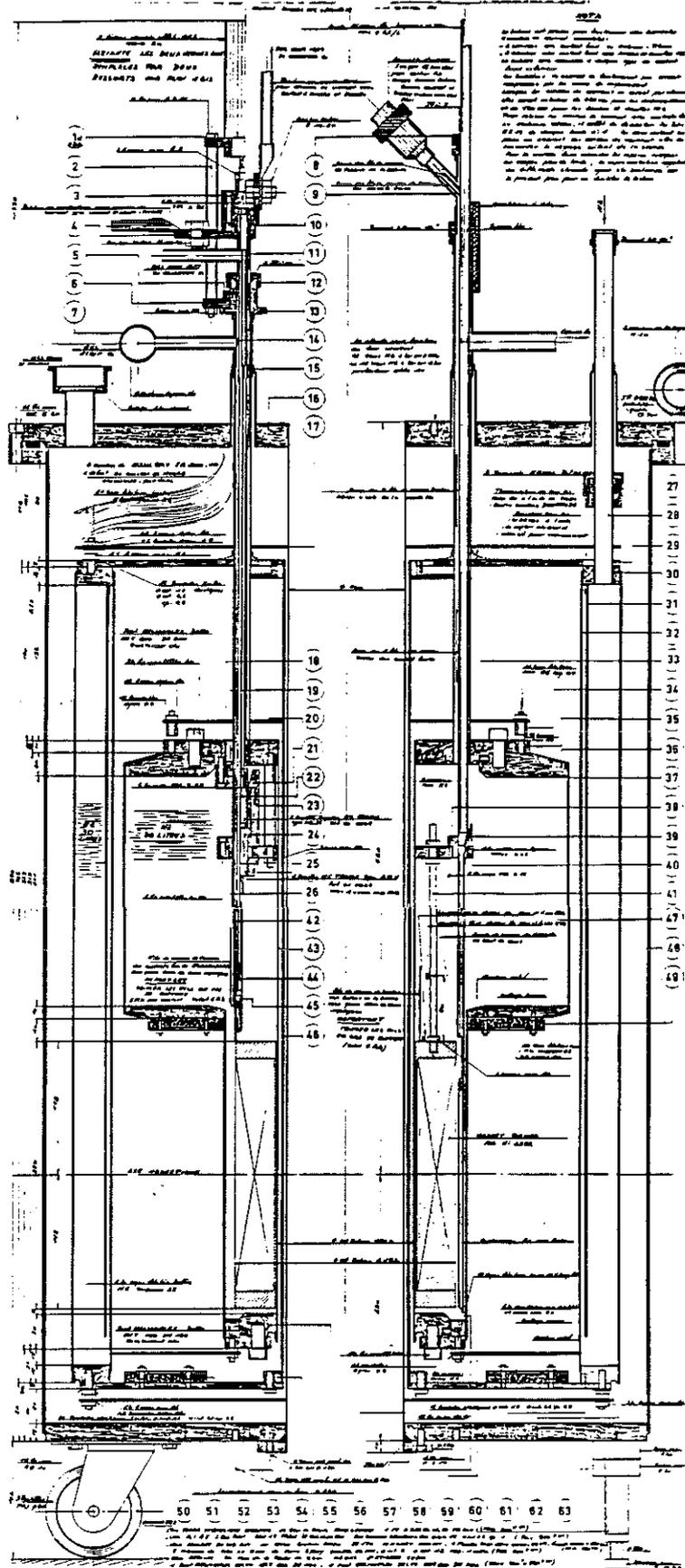


Figure III-8 Plan détaillé du cryostat.

Le tube d'alumine bobiné est inséré dans un tube en matériau isolant composé essentiellement de SiO_2 et d' Al_2O_3 (Procelit) et usiné par nos soins. L'épaisseur d'isolant est de 1 cm seulement à la hauteur de la résistance.

L'ensemble est introduit dans une double paroi d'inox refroidie par circulation d'eau. Une bride en laiton serrée sur l'extrémité inférieure du tube d'alumine permet de le fixer à la chemise d'eau, et de maintenir un porte-échantillon. Ce dernier comporte un presse-étoupe assurant l'étanchéité du four et permettant de guider 3 cannes d'alumine : l'une, placée au centre, renferme le thermocouple de régulation et sert de support au creuset. Deux autres cannes, dont l'une débouche au-dessus du creuset, assurent un balayage d'oxygène. Ce dispositif permet d'utiliser des creusets cylindriques de 35 mm de diamètre extérieur. Une bride en inox soudée à la chemise d'eau permet de fixer l'ensemble au cryostat.

La température maximale de fonctionnement du four est de 1200°C . Cette limite est imposée par la qualité du fil Kanthal retenu. D'autres fils auraient permis une utilisation à plus haute température mais présentaient l'inconvénient d'être ferromagnétiques.

La consommation électrique a été évaluée avant la réalisation du four, en tenant compte uniquement des pertes par conduction thermique. Le tableau III-3 compare les valeurs calculées à celles mesurées par la suite. Les écarts obtenus sont très faibles, surtout à basse température lorsque le rayonnement est encore négligeable. A 1000°C , la consommation est de l'ordre du kilowatt, ce qui correspond à une élévation de la température de l'eau de $1,5^\circ$ pour un débit de 10 litres par minute.

La figure III-9 représente une carte de température mesurée sur l'axe vertical. A 850°C , une homogénéité de 5°C est obtenue sur une longueur de 5 cm.

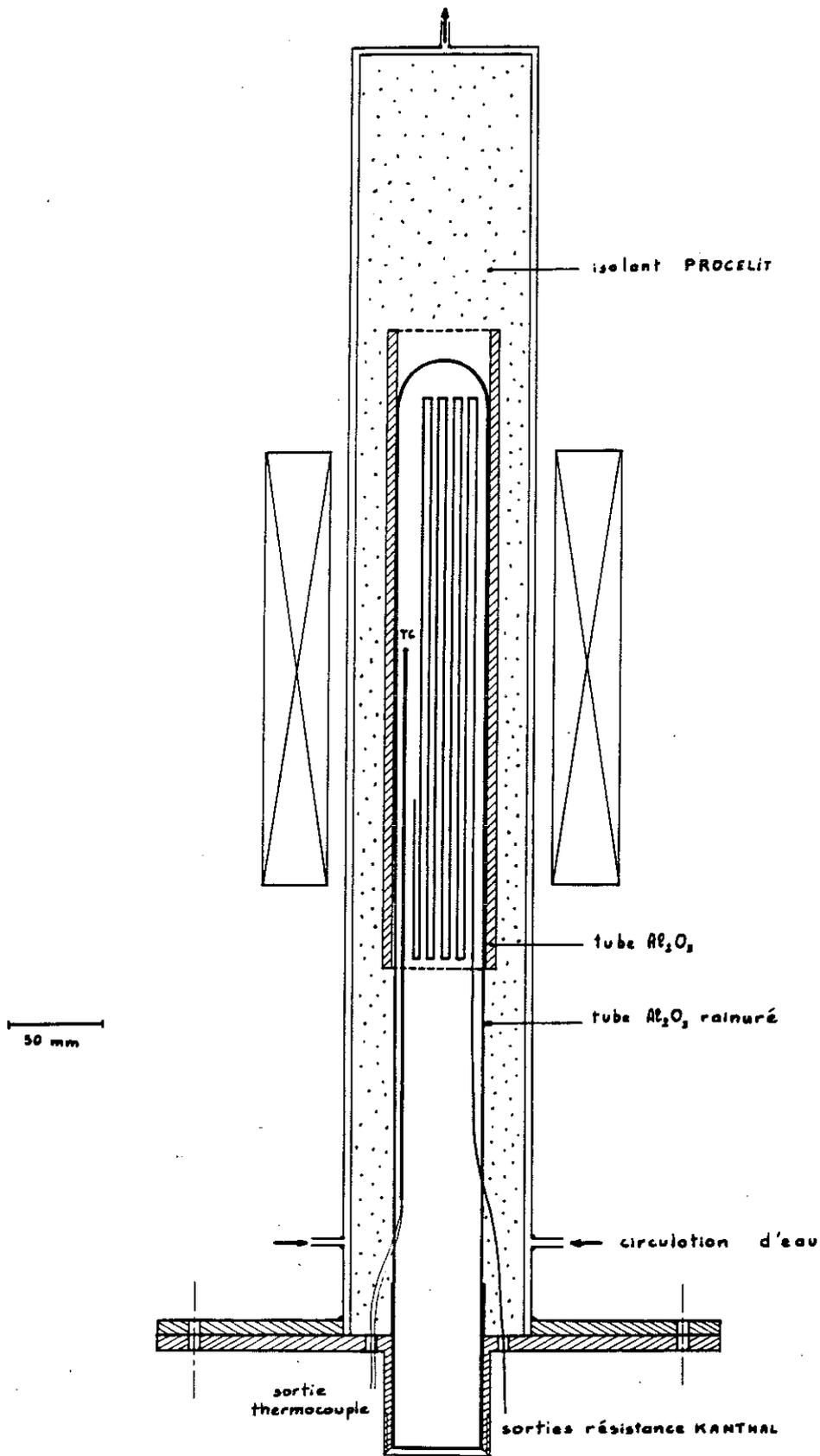


Figure III-9 Schéma du four. La bobine supraconductrice a également été représentée. Trois centimètres seulement séparent la paroi de la bobine à 4,2 K de l'élément chauffant à 1200°C.

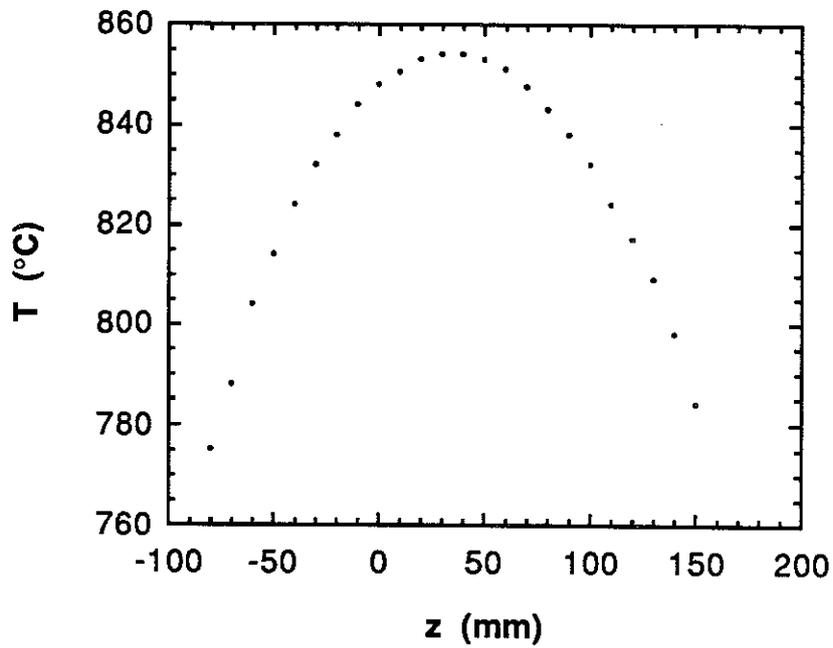


Figure III-10 Carte de température mesurée sur l'axe vertical du four pour une puissance de 650 Watts. ($z = 0$ correspond au milieu de l'enroulement chauffant)

T (°C)	424	680	850	960	1020	1100
Q cal (W)	250	440	607	733	808	915
Q mes (W)	243	470	650	800	900	

Tableau III-3 : Calcul des pertes par conduction et puissance électrique consommée par le four.

III-3-Orientation de cristallites d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à 1020°C dans l'argent liquide.

L'existence d'une anisotropie de susceptibilité magnétique résiduelle à la température de décomposition péritectique de la phase 123 constituait le principal point d'interrogation quant à la possibilité de texturer par le champ magnétique.

En orientant des poudres d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dans l'argent liquide à 1020°C , nous avons confirmé immédiatement ce point, malgré la difficulté à effectuer des mesures directes de $\Delta\chi$ à haute température. Une première série d'expériences a également permis de tester rapidement tous les composés de terre rare, l'objectif étant de déterminer la terre rare la plus appropriée à la texturation par le champ magnétique.

3-1 Procédure expérimentale

Dans un premier temps, il nous a fallu préparer des poudres d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dont les grains soient monocristallins. Ces poudres sont préparées à partir d'un mélange de R_2O_3 , de BaCO_3 et de CuO dans les proportions stoechiométriques correspondant à la phase 123. Ce mélange est calciné 12 heures à 875°C , puis broyé et calciné une seconde fois 12 heures à 900°C . Il est ensuite compacté sous forme de pastilles à l'aide d'une presse uniaxiale.

Ces pastilles sont soumises à un traitement thermique comparable à ceux employés pour texturer par la voie des gradients thermiques (voir chapitre II), afin de favoriser la croissance des grains (Figure III-12). On obtient ainsi des monodomains orientés dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre. Les échantillons sont ensuite broyés jusqu'à obtention d'une poudre très fine, afin d'aboutir à une assemblée de grains monocristallins. La taille des grains obtenus est de l'ordre de 10 microns.

Dans un second temps, les cristallites d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont orientées à haute température dans l'argent liquide. L'argent a été retenu parce qu'il présente une faible réactivité chimique vis à vis des composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

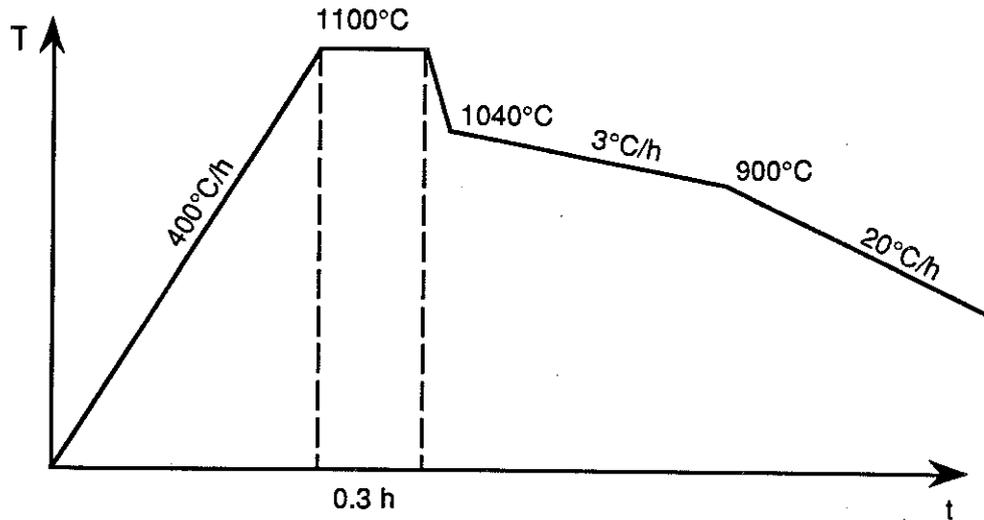


Figure III-12 Traitement thermique appliqué aux composés $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour favoriser la croissance de monodomains orientés de dimensions supérieures au millimètre. Ce traitement est effectué sous balayage d'oxygène.

Les poudres préparées selon la procédure décrite précédemment sont mélangées à de l'oxyde d'argent dans les proportions $1/3$ d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pour $2/3$ d' Ag_2O en poids, puis compactées sous forme de pastille. L'oxyde d'argent, très pulvérulent, est plus facile à mélanger à la poudre d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que l'argent métallique. Au dessus de 350°C , l'oxyde d'argent se décompose.

Les cristallites sont orientées sous champ magnétique au cours du traitement thermique décrit figure III-13. Ce cycle comporte une montée rapide en température (200°C/h), afin de limiter le frittage des particules d' $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ entre elles avant que l'argent ne devienne liquide. La montée du champ magnétique jusqu'à 7 T prend 15 minutes. Elle a lieu entre 900°C et 950°C , avant le point de fusion de l'argent ($T_F = 961^\circ\text{C}$).

Après un palier de 20 minutes à 1020°C , l'échantillon est refroidi à 50°C/h jusqu'à 850°C , puis à 20°C/h , afin de réoxygéner le composé. L'ensemble du traitement est effectué sous balayage d'oxygène. Le champ magnétique est coupé à partir de 900°C .

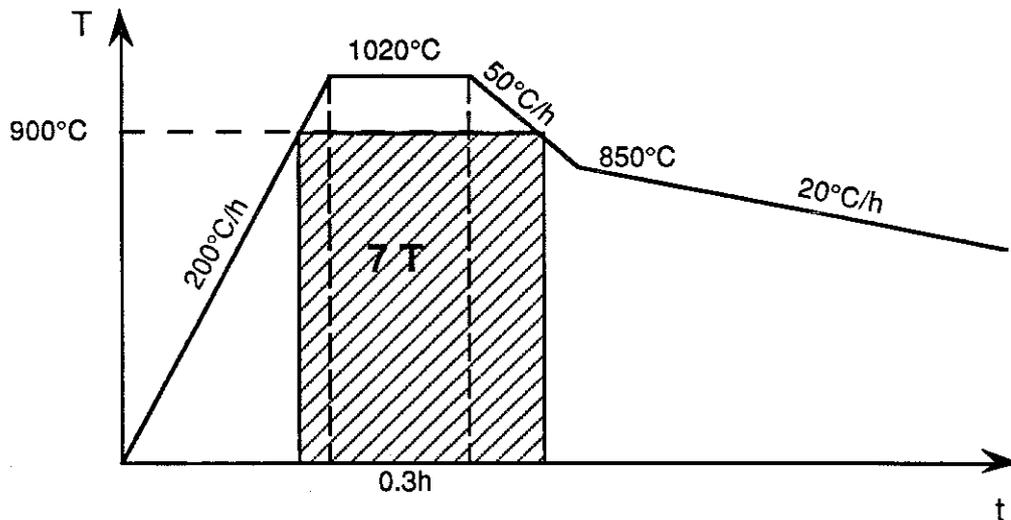


Figure III-13 Traitement thermique au cours duquel les cristallites d' $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont orientés dans l'argent liquide, sous un champ magnétique $\mu_0 H_A$ de 7 teslas. Ce traitement est effectué sous balayage d'oxygène.

L'expérience a été menée avec l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et avec la plupart des composés de terre rares (Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er et Yb). Après traitement thermique, les échantillons conservent la forme d'une pastille, mais leur diamètre passe de 10 mm à 5 ou 6 mm, une partie de l'argent étant expulsée au cours du frittage.

3.2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons n'ont pu être caractérisés par diffraction de rayons X, parce que la ductilité de l'argent ne permet pas de découper des surfaces planes sans en arracher les grains.

Des mesures d'aimantation ont été effectuées dans l'état supraconducteur et dans l'état normal, sur des cubes de 2 mm de côté découpés à l'aide d'une scie diamant, en prenant soin de repérer la face perpendiculaire au champ magnétique \vec{H}_A appliqué pendant le traitement thermique.

Compte tenu de l'anisotropie des courants critiques dans ces matériaux ($j_c^{ab} > j_c^c$), les cycles d'hystérésis sont plus larges lorsque le champ de mesure \vec{H} est appliqué parallèlement à l'axe c, que lorsqu'il est appliqué suivant les plans (a,b). Des mesures d'aimantation dans l'état supraconducteur permettent donc de contrôler l'orientation induite dans l'état paramagnétique par le champ \vec{H}_A .

Par la suite, nous noterons respectivement $\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A)$ et $\Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$ la largeur des cycles d'hystérésis mesurée juste après pénétration complète de l'échantillon, lorsque le champ de mesure \vec{H} est appliqué parallèlement et perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A .

Les courbes de première aimantation obtenues à 4,2 K pour les échantillons d'yttrium, de samarium et d'erbium sont présentées figures III-14, 15 et 16. Ces courbes mettent en évidence une anisotropie significative. Comme à température ambiante, cette anisotropie correspond à l'alignement de l'axe c parallèlement à \vec{H}_A pour les composés $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ et $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A) > \Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$), et perpendiculairement à \vec{H}_A pour le composé $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A) < \Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$). Afin de quantifier l'anisotropie obtenue, nous utilisons les rapports $\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$. Pour les composés d'yttrium, de samarium et d'erbium, les valeurs sont respectivement de 1,4 ; 1,7 et 0,71. Elles correspondent tout à fait aux ordres de grandeur mesurés sur des échantillons orientés à température ambiante dans une colle époxy [III-14].

La figure III-17 montre une courbe d'aimantation mesurée à 4,2 K pour un échantillon d' $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ préparé suivant la même procédure que les précédents mais sans champ magnétique. Aucune anisotropie n'est observée. Ce résultat confirme que l'orientation observée sur les échantillons précédents est uniquement induite par le champ magnétique.

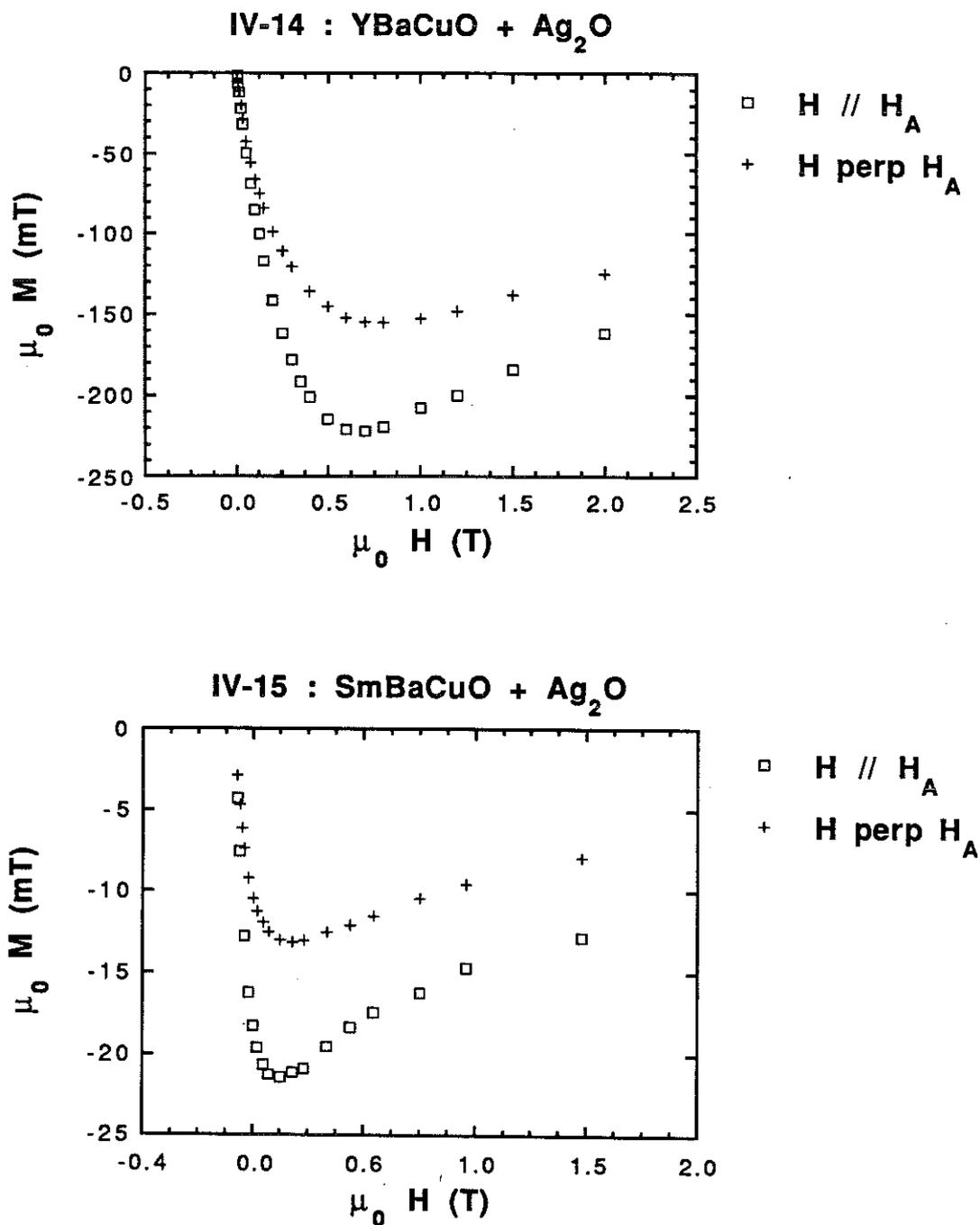


Figure III-14 et 15 Courbes de première aimantation mesurées à 4,2 K pour les échantillons d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orientés sous un champ magnétique $\mu_0 H_A$ de 7 Tesla. Pour chaque échantillon, on a effectué 2 cycles : l'un avec $\vec{H} // \vec{H}_A$ et l'autre avec $\vec{H} \perp \vec{H}_A$. L'anisotropie observée confirme l'orientation de l'axe c parallèlement à \vec{H}_A

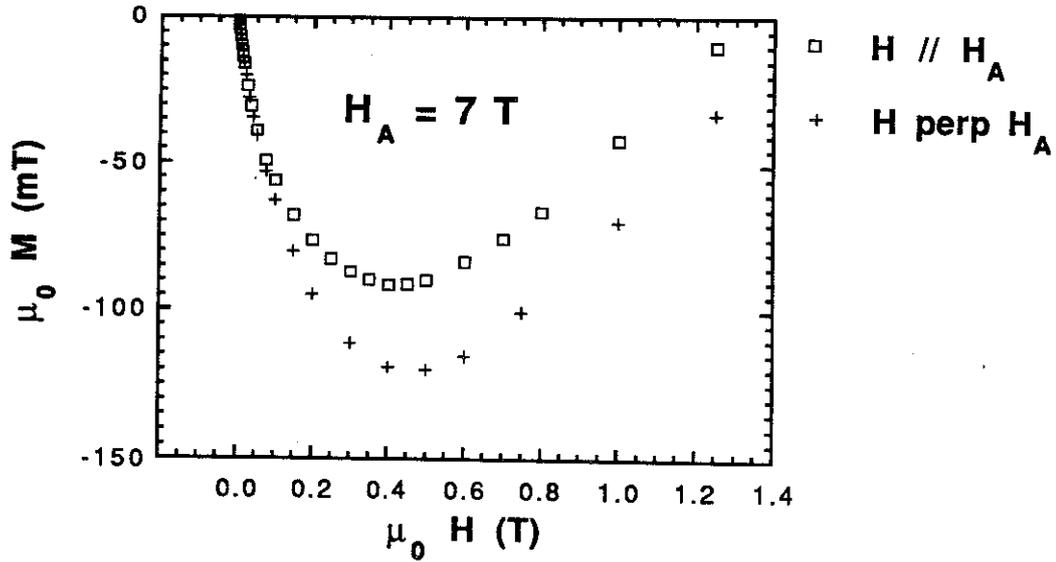


Figure III-16 Courbes de première aimantation mesurées à 4,2 K pour un échantillon d' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orienté sous un champ magnétique $\mu_0 H_A$ de 7 Tesla. L'anisotropie observée confirme l'orientation des plans (a,b) parallèlement à \vec{H}_A

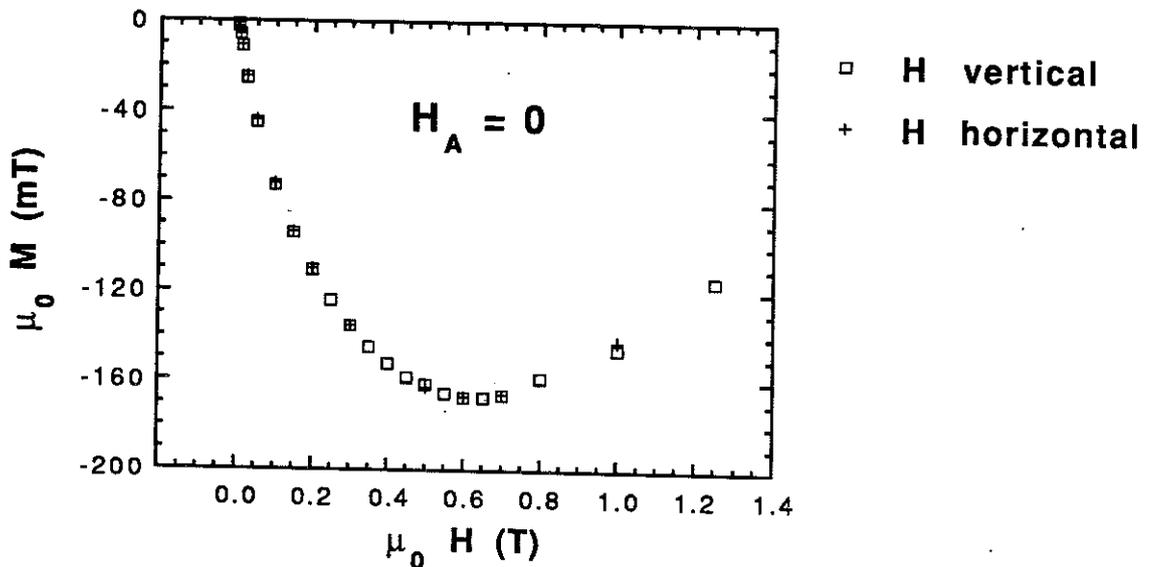


Figure III-17 Courbes de première aimantation mesurées à 4,2 K pour un échantillon préparé suivant la même procédure que précédemment, mais sans champ magnétique. Aucune anisotropie n'est observée.

Des cycles d'hystérésis ont été systématiquement effectués à 4,2 K sur tous les échantillons de terre rare préparés. Les résultats rassemblés dans le tableau III-4 montrent que toutes les terres rares étudiées ont permis d'induire une orientation significative à haute température, excepté l'ytterbium. Tous les composés de terres rares dont l'axe c s'oriente parallèlement au champ magnétique à température ambiante conservent cette orientation à haute température.

Par contre, parmi les composés de terres rares dont l'axe c s'oriente perpendiculairement au champ magnétique à température ambiante, seul l' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ conserve cette orientation à haute température. L'orientation observée pour l' $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ correspond également à $c \perp \vec{H}_A$, mais l'anisotropie est très faible. Les composés de gadolinium et d'euprimum conduisent à une anisotropie tout à fait significative (les rapports de largeur des cycles d'hystérésis sont respectivement de 2,1 et de 1,4), mais de sens contraire à celle observée à température ambiante.

	Orientation à T_{amb}		Orientation à 1020°C	
	c / H_A	r	c / H_A	r
YBaCuO	//	1.8 [III-15]	//	1.4
SmBaCuO	//	3.5 [III-15]	//	1.7
EuBaCuO	\perp	0.26 [III-15]	//	1.4
GdBaCuO	\perp	n. c. [III-19]	//	2.0
DyBaCuO	//	4.3 [III-15]	//	1.3
HoBaCuO	//	5.3 [III-15]	//	1.6
ErBaCuO	\perp	0.67 [III-15]	\perp	0.71
YbBaCuO	\perp	0.30 [III-15]	\perp	0.91

Tableau III-4 Direction d'alignement de l'axe c par rapport au champ magnétique \vec{H}_A et rapport $r = \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$ observés à température ambiante dans l'époxy et à 1020°C dans l'argent liquide, en fonction de la terre rare.

L'inversion du sens de l'orientation observée pour le composé $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ entre température ambiante et haute température, est liée à une compétition entre effet de forme et anisotropie de susceptibilité. Le moment K_f associé à l'effet de forme est prédominant à basse température, mais décroît comme χ^2 en $1/T^2$, alors que le moment K_a associé à l'anisotropie de susceptibilité varie comme $\Delta\chi$, qui semble peu dépendant de la température. A haute température, le moment K_a est donc supérieur à K_f et conduit à l'alignement de l'axe c parallèlement à \vec{H}_A .

Les comportements observés à haute température pour les composés $\text{EuBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sont vraisemblablement liés en partie à la décroissance de l'effet de forme, comme dans le cas de $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ils peuvent également s'expliquer par la superposition de deux anisotropies de signes opposés, l'anisotropie associée à la terre rare étant prédominante à basse température, mais présentant une décroissance plus rapide en température que l'anisotropie associée aux plans CuO_2 . Ceci conduit, pour le composé d'euprium, à un changement de signe de l'anisotropie et pour le composé d'ytterbium, à deux contributions du même ordre de grandeur.

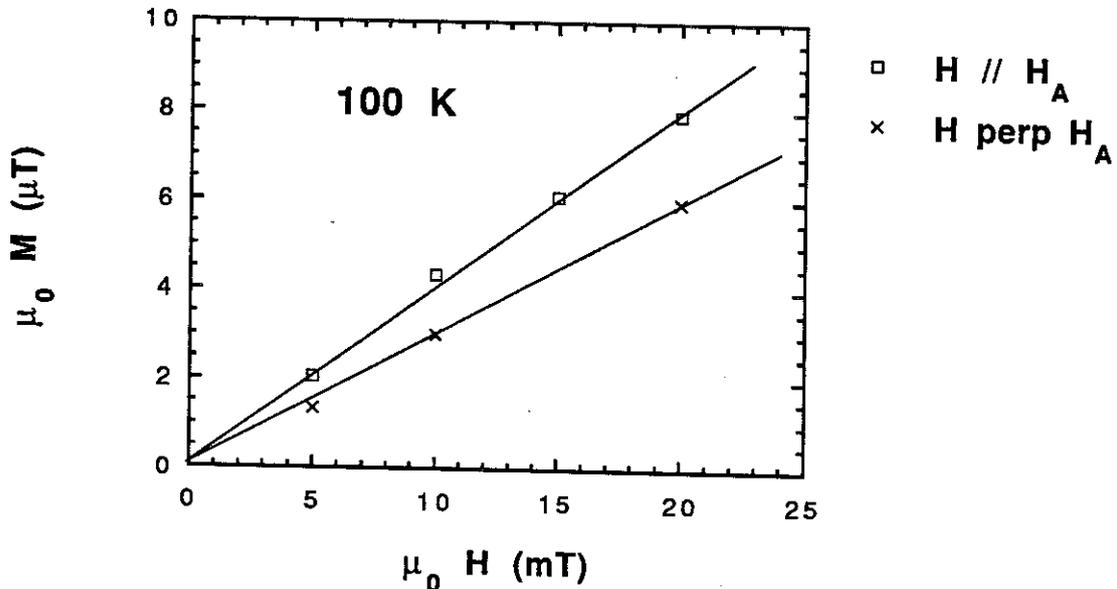


Figure III-18 Aimantation mesurée dans l'état normal à 100 K, pour le composé $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. L'anisotropie observée confirme l'existence d'une anisotropie de susceptibilité dans l'état paramagnétique.

La figure III-18 présente les courbes d'aimantation mesurées dans l'état normal, à 100 K, pour le composé $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ces courbes confirment l'existence d'une anisotropie significative dans l'état paramagnétique. L'anisotropie observée ($\Delta\chi = \chi_c - \chi_{ab} \approx 10^{-4}$) correspond effectivement à l'alignement de l'axe c parallèlement au champ magnétique.

3-3 Conclusions

Ces résultats confirment qu'au voisinage de la température de décomposition péritectique de la phase 123, il existe une anisotropie de susceptibilité résiduelle, capable d'induire l'orientation sous champ magnétique de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et de tous les composés de terres rares étudiés, excepté l'ytterbium.

Aux basses températures, l'anisotropie associée à certains composés de terres rares tels que l' $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ou l' $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ est très grande devant celle d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. En orientant des particules à haute température, nous espérons mettre en évidence une terre rare plus appropriée à la texturation par le champ magnétique. Cependant, les résultats obtenus ne sont pas très différents selon les composés. Les faibles écarts observés pourraient être liés à des différences de $\Delta\chi$ mais semblent surtout correspondre à des différences de températures de frittage. Il semble que les composés dont les températures de frittage sont les plus faibles commencent à fritter avant que l'argent ne devienne liquide, ce qui empêche ensuite la libre rotation des grains.

III-4 Synthèse et texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sous champ magnétique

4.1 Mise en évidence d'un effet du champ magnétique.

a) Préparation et synthèse des échantillons

Pour la texturation par le champ magnétique, nous avons conservé la méthode proposée précédemment (paragraphe III-2). Le précurseur exempt de phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + \text{BaCuO}_2 + \text{CuO}$) est compacté sous la forme d'une pastille de 10 mm de diamètre et d'environ 6 mm de hauteur, puis soumis au traitement thermique décrit ci-dessous (Figure III-19). Ce traitement est effectué sous balayage d'oxygène. Un champ magnétique vertical de 5 Tesla est appliqué pour les températures supérieures à 900°C .

Cet échantillon a été placé dans un creuset en zircone. Un échantillon préparé suivant une procédure identique, mais dans un creuset en alumine, a montré une dégradation importante des propriétés supraconductrices : le diamagnétisme mesuré est environ deux fois plus faible avec un creuset en alumine qu'avec un creuset en zircone. On a remarqué un mouillage plus faible du creuset par l'échantillon dans le cas de la zircone.

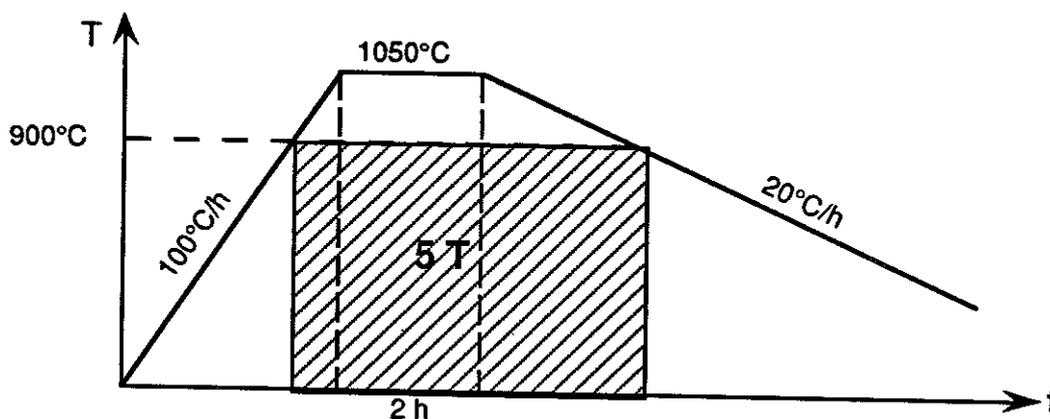


Figure III-19 Traitement thermique appliqué au précurseur ($\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3 \text{BaCuO}_2 + 2 \text{CuO}$) en vue d'obtenir un échantillon texturé de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Ce traitement est effectué sous balayage d'oxygène. Un champ magnétique de 5 T est appliqué au dessus de 900°C .

b) Microstructure

L'échantillon a été observé au microscope électronique à balayage par T. Fournier et P. Amiot. Une coupe verticale et une coupe horizontale correspondent respectivement à une face parallèle et à une face perpendiculaire à la direction du champ magnétique appliqué au cours de l'élaboration, que nous notons \vec{H}_A .

La face parallèle à \vec{H}_A montre un empilement de plaquettes d'une épaisseur d'environ 10 microns, orientées perpendiculairement à la direction \vec{H}_A (Figure III-20). Cette texture est observée sur toute l'épaisseur de l'échantillon, excepté à la périphérie de la pastille où nous observons des effets de bord.

La coupe perpendiculaire à \vec{H}_A met en évidence des grains dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre (Figure III-21). Les marches observées révèlent une faible désorientation de l'axe c par rapport à l'axe du champ magnétique (Figure III-22).

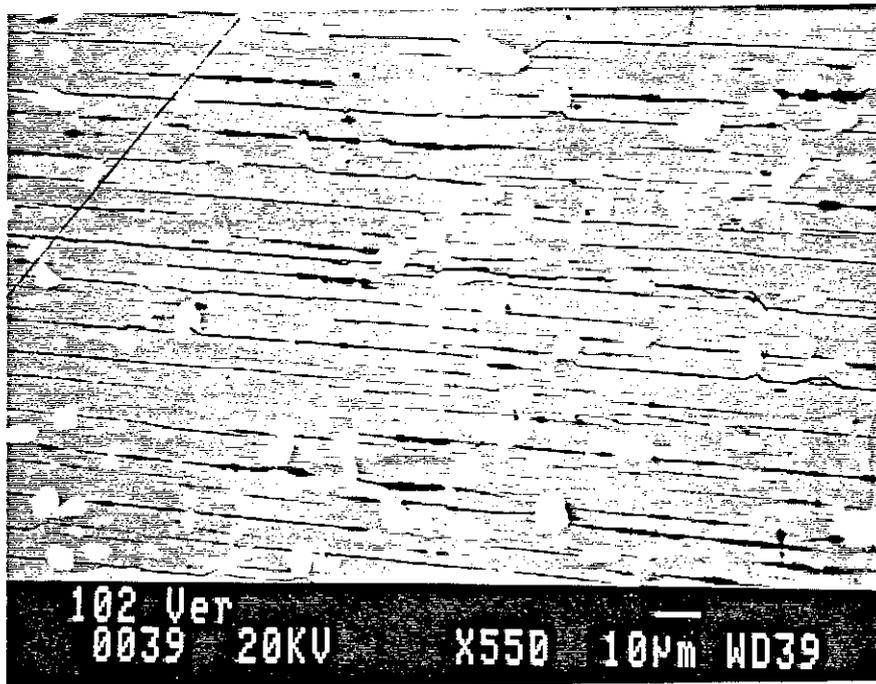
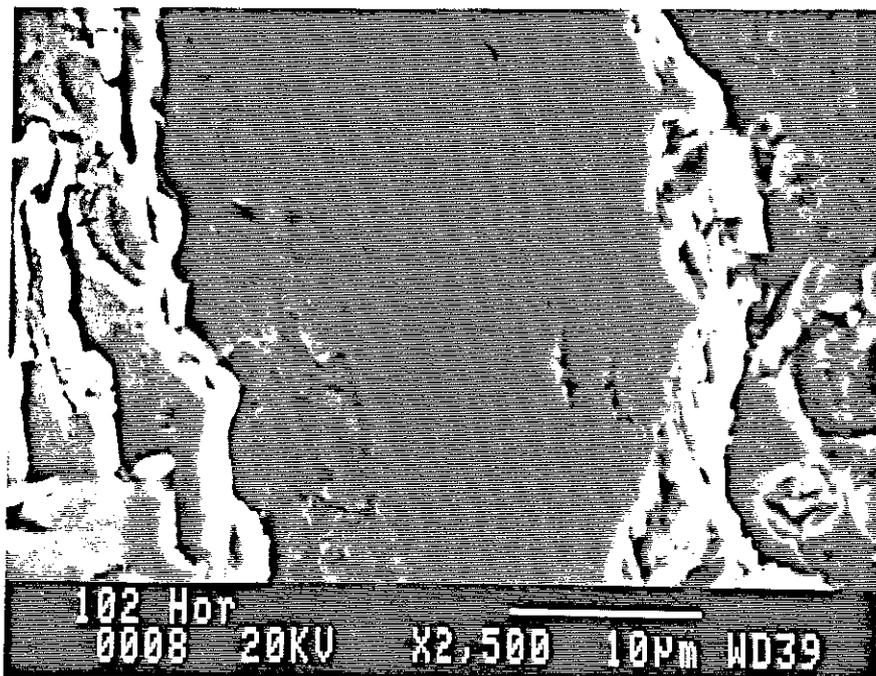
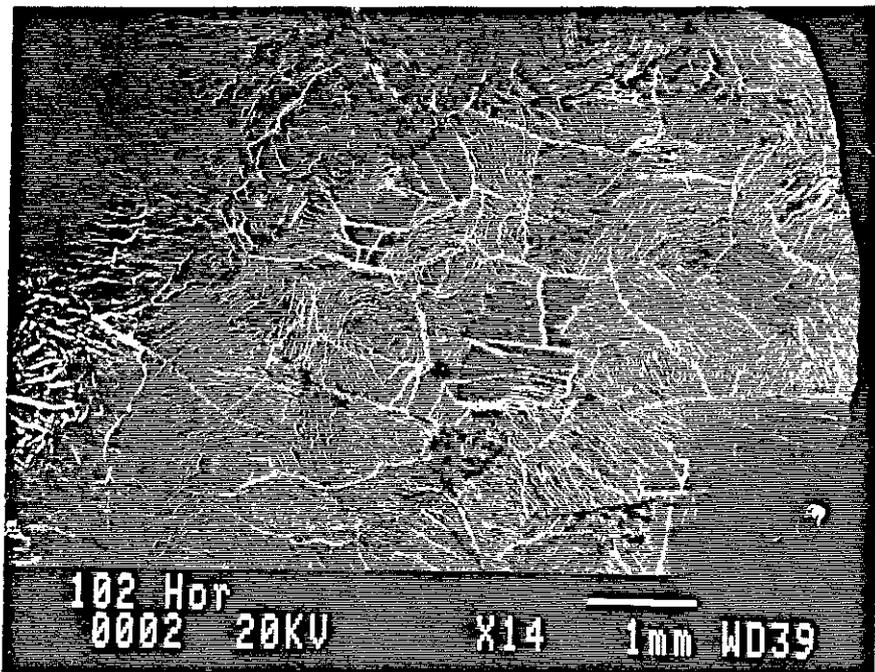


Figure III-20 Mise en évidence d'un empilement de plaquettes orientées perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A , par observation au microscope électronique à balayage, d'une surface découpée perpendiculairement au champ magnétique \vec{H}_A . L'épaisseur des plaquettes est d'environ 10 microns.



Figures III-21a et b Observation au microscope électronique à balayage, d'une coupe perpendiculaire à \vec{H}_A . La dimension des grains est l'ordre du millimètre (Figure III-21a). Les marches observées révèlent une faible désorientation de l'axe c par rapport à l'axe du champ magnétique (Figure III-21b)

c) Figures de pôle

L'étude de la texture de l'échantillon, c'est à dire la mise en évidence d'orientations cristallographiques préférentielles, a été menée par M. Ingold, au Laboratoire de Cristallographie (CNRS-Grenoble). Cette recherche a été effectuée à partir de figures de pôle, qui permettent une analyse quantitative de la répartition dans l'espace des plans (hkl) d'un échantillon polycristallin.

Une figure de pôle traduit par une projection stéréographique (Figure III-22), la densité et la répartition des normales (pôles) d'un plan cristallographique spécifique. Pour un échantillon texturé, il apparaît des pôles d'intensité maximale correspondant aux directions préférentielles des cristaux. La densité des pôles est schématisée par des lignes de niveau, lieu des points de la surface de la sphère où la densité de pôles atteint des valeurs données.

Les figures de pôle présentées ci-dessous ont été enregistrées par diffraction de rayons X, en utilisant la méthode de réflexion proposée par Schultz [III-20]. L'échantillon est en rotation autour de deux axes : l'un normal à la surface de l'échantillon (β), l'autre correspondant à l'intersection du plan de diffraction avec la surface de l'échantillon, l'axe d'inclinaison (ϕ) (Figure III-23). Pour un angle de Bragg θ_B donné, les rotations autour des axes précédemment cités vont permettre aux plans (hkl) de tout l'espace de se trouver en condition de diffraction. Un détecteur mesure l'intensité du faisceau diffracté pour chaque couple (β, ϕ). La figure de pôle est ensuite tracée à l'aide de lignes d'isodensité qui indiquent l'intensité relative d'un pôle, 100% correspondant au maximum d'intensité diffractée.

Les figures de pôle de l'échantillon texturé sous champ magnétique sont en bon accord avec les observations effectuées au microscope électronique à balayage. La figure de pôle (007), mesurée sur une face perpendiculaire à la direction de \vec{H}_A , définit l'alignement de l'axe c (Figure III-24a). La localisation des pôles (007) sur une très faible surface indique que l'échantillon présente au moins une texture en fibre, l'axe de la fibre coïncidant avec l'axe c. Un angle de 15° est observé entre l'axe de la fibre et la normale au plan de projection de la figure, direction supposée de \vec{H}_A . Cet angle a été attribué à une désorientation de l'axe du creuset contenant l'échantillon par rapport à l'axe de \vec{H}_A . Il se peut également que des

désorientations aient été introduites lors de la coupe de l'échantillon à l'aide d'une scie diamantée.

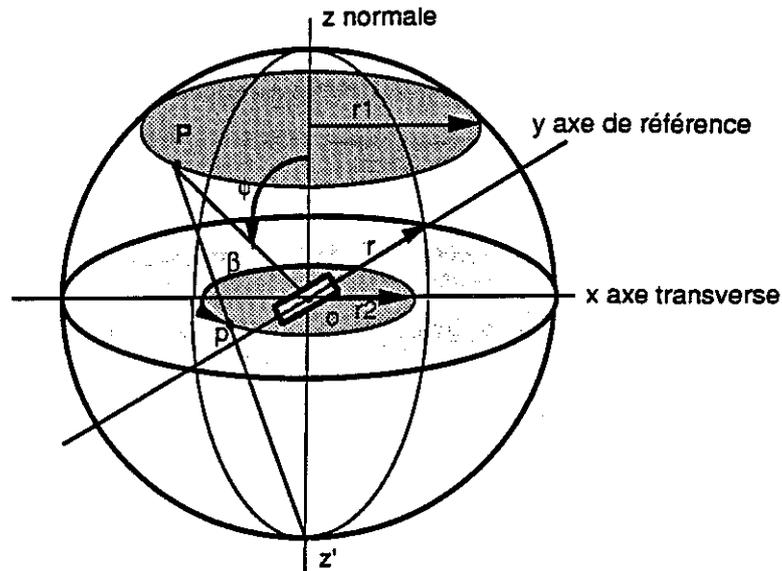


Figure III-22 Projection stéréographique sur un plan Oxy, coïncidant avec la surface de l'échantillon. Si on considère une sphère de centre O, une normale issue du point O rencontre l'hémisphère Nord en P. La projection stéréographique de P, p est l'intersection de la direction P-z' (pôle Sud) avec le plan Oxy. Le point P sur la sphère est représenté par sa longitude β et par sa latitude ϕ ou r_1 défini par $r_1 / r = \sin \phi$. La projection stéréographique p est repérée par le même angle β et r_2 défini par $r_2 / r = \tan (\phi/2)$.

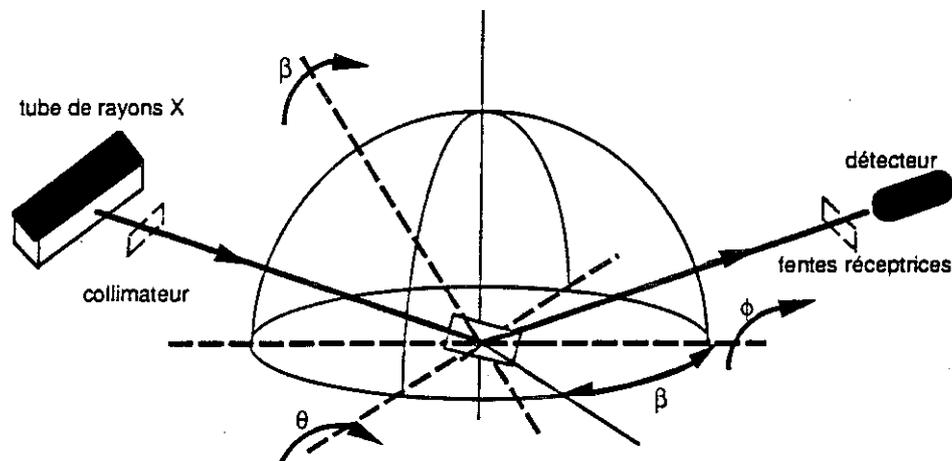


Figure III-23 Enregistrement d'une figure de pôle par réflexion [III-21]. L'angle de Bragg θ_B est fixé par la raie étudiée. L'échantillon est en rotation autour de 2 axes : l'un normal à la surface de l'échantillon (β), l'autre correspondant à l'intersection du plan de diffraction avec la surface de l'échantillon (ϕ).

L'étude d'une surface découpée parallèlement à la direction de \vec{H}_A montre que l'intensité des pôles (007) est extrêmement faible, tandis que les pôles (200) sont localisés sur une surface réduite (Figure III-24)

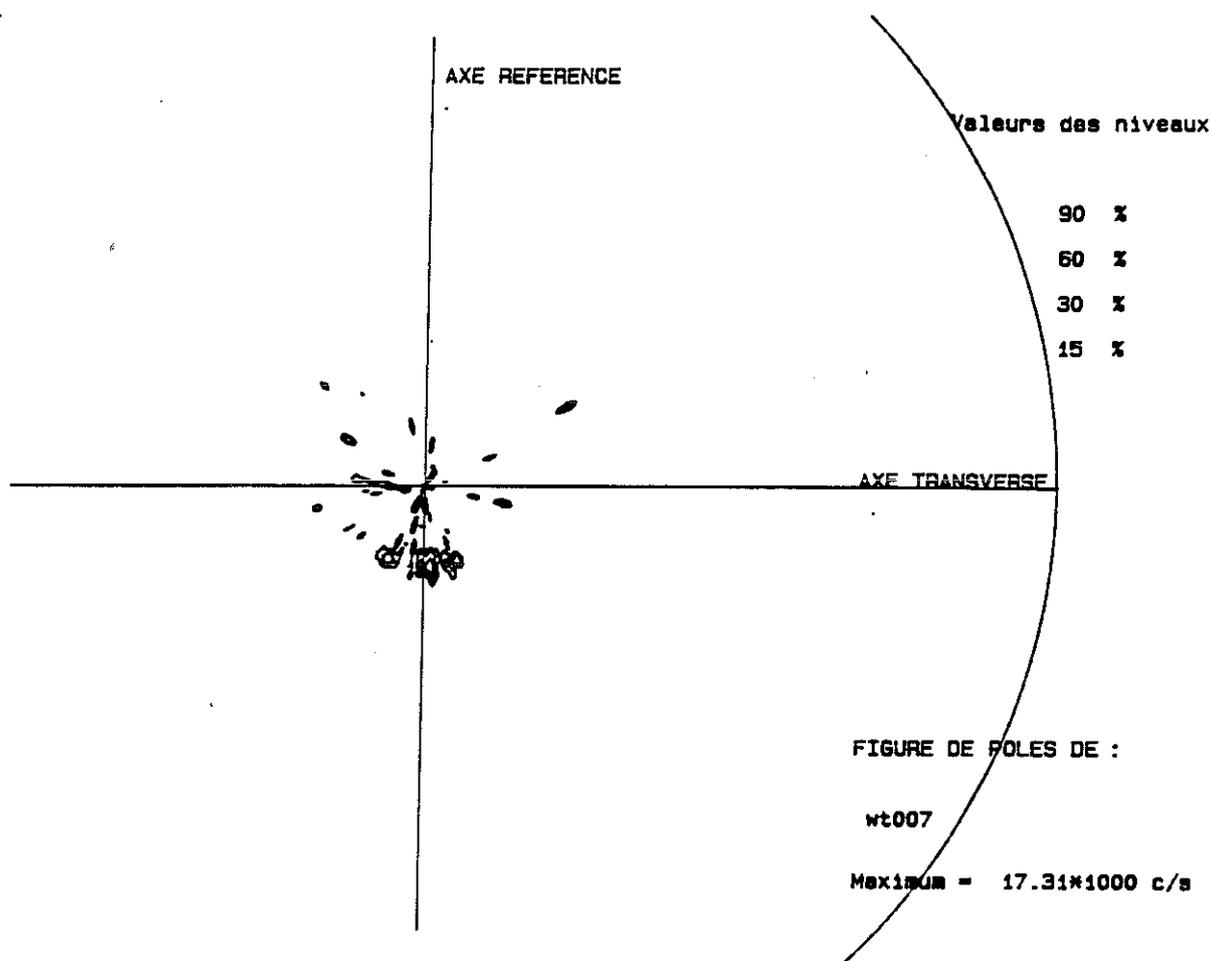
A priori, pour le composé $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, le champ magnétique permet de contrôler l'orientation de l'axe c , et uniquement de l'axe c . En employant une telle technique de texturation, on s'attend donc à obtenir une répartition aléatoire des pôles (200) dans un plan perpendiculaire à l'axe c . Par projection stéréographique, ceci conduit à une répartition des pôles (200) suivant un diamètre de la figure de pôle. Des échantillons d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ préparés en orientant des poudres dans une colle époxy sous champ magnétique, ont permis à M. Lees et M. Ingold de confirmer que le champ magnétique - à lui seul - ne permettait pas de contrôler d'autres orientations que celle de l'axe c , pour ce composé [III-21].

L'étude de notre échantillon montre que les pôles (200) sont localisés sur une faible surface. Ceci semble liée à la dimension importante des grains par rapport à la surface observée par diffraction X (2mm de diamètre), plutôt qu'à une orientation des axes a et b. Le nombre réduit de grains ne permet pas d'observer une répartition statistique des pôles (200) perpendiculairement à l'axe c. Par contre cette observation indique que toutes les cristallites composant un grain possèdent la même orientation cristallographique.

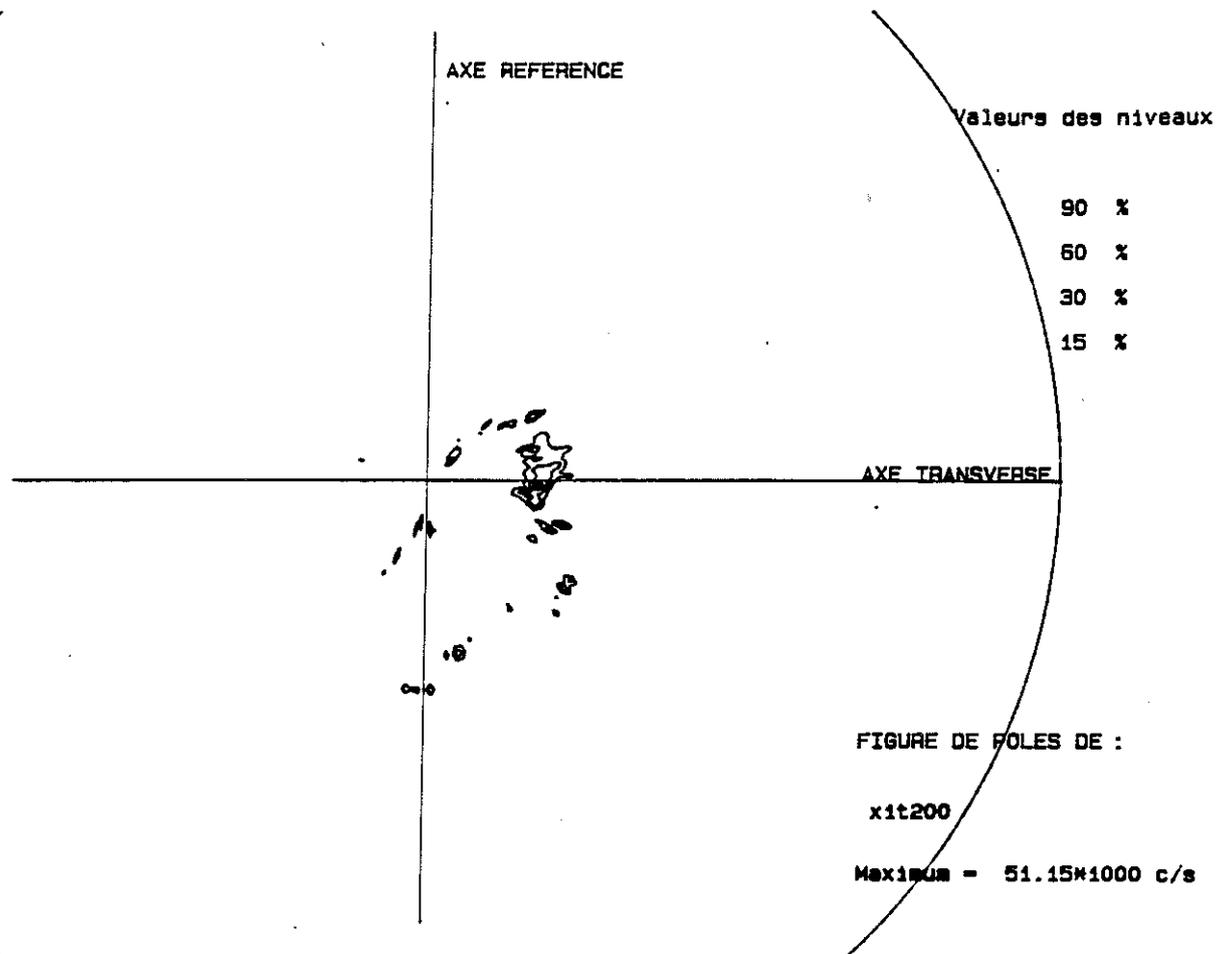
La taille importante des grains explique également la discontinuité de contour autour de l'axe de la fibre, sur la figure de pôle (007).

La dispersion observée sur les figures de pôle (200) pourrait provenir de la diffraction des grains situés à la périphérie de la pastille, pour lesquels nous avons observé des désorientations en microscopie électronique.

Dans la mesure où l'orientation cristalline des deux surfaces étudiées est cohérente, nous pouvons conclure que la texture en fibre observée correspond à une texture massive de l'échantillon, et non à une propriété de surface. Cette étude confirme l'alignement de l'axe c parallèlement au champ magnétique, pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.



Figures III-24a Figure de pôle (007) mesurée sur une surface de 7 mm de diamètre découpée perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A ($\theta_B = 27,50^\circ$). Le contour extérieur représente une intensité de 15%. Les contours suivants correspondent à des intensités croissantes (30%, 60% et 90%). Aucun pôle n'a été observé au delà de 35° .



Figures III-24b Figure de pôle (200) mesurée sur une surface de 2 mm de diamètre, découpée parallèlement à la direction de \vec{H}_A ($\theta_B = 23,76^\circ$). Le contour extérieur représente ici encore une intensité de 15%, les contours suivants correspondent à des intensités de 30%, 60% et 90%. Aucun pôle n'a été observé au delà de 38° .

d) Mesures d'aimantation

Un cube de 2 mm de coté prélevé au coeur de l'échantillon a été caractérisé dans l'état supraconducteur par des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K. Deux cycles sont réalisés : l'un en appliquant le champ magnétique de mesure \vec{H} parallèlement à la direction de \vec{H}_A , l'autre en appliquant \vec{H} perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A (Figure III-25). Les courbes obtenues mettent en évidence une anisotropie marquée confirmant l'alignement de l'axe c parallèlement au champ magnétique.

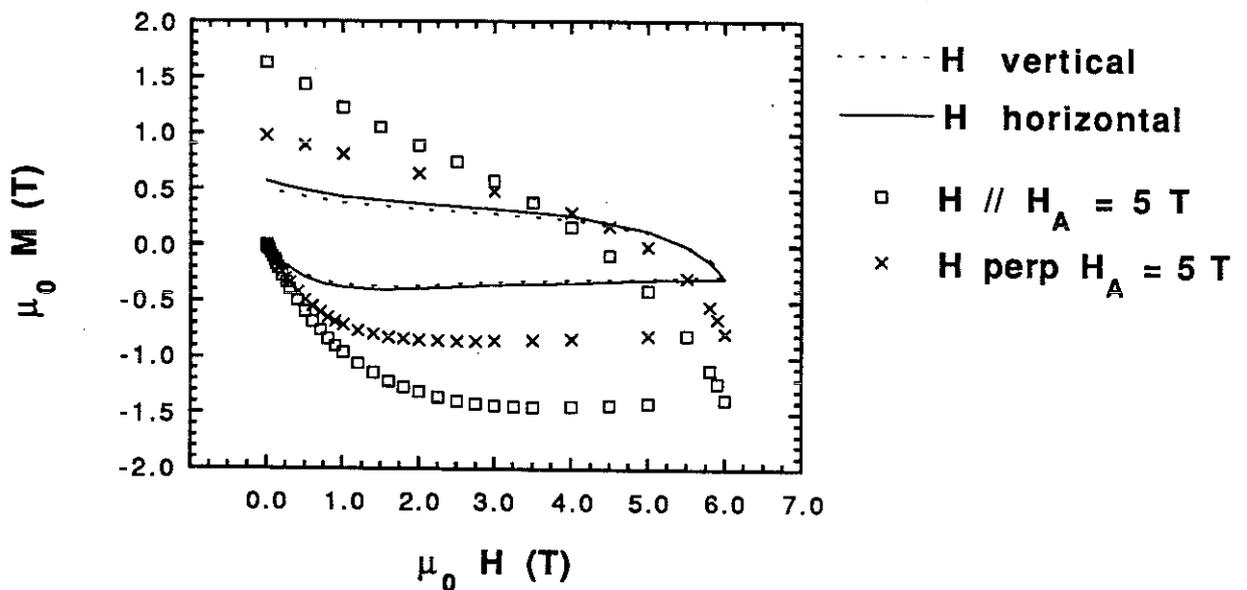


Figure III-25 Cycles d'hystérésis mesurés à 4.2 K pour un échantillon élaboré sous champ magnétique ($H_A = 5 \text{ T}$), et pour un échantillon élaboré suivant le même traitement thermique, mais sans appliquer de champ magnétique. Dans le premier cas, le champ magnétique de mesure \vec{H} est appliqué parallèlement et perpendiculairement à \vec{H}_A . On observe une anisotropie de l'ordre d'un facteur 2, correspondant à l'orientation de l'axe c parallèlement à \vec{H}_A . Dans le second cas, \vec{H} est appliqué parallèlement et perpendiculairement à la verticale du four. Aucune anisotropie significative n'est observée et le diamagnétisme est plus faible.

Pour confirmer que l'orientation observée n'a pas été induite par un gradient thermique ou par un autre effet indépendant du champ magnétique, un second échantillon a été préparé suivant la même procédure, dans le même four, mais sans appliquer de champ magnétique. Les cycles d'hystérésis mesurés sur cet échantillon sont reportés sur la figure III-25. L'anisotropie est négligeable en comparaison de celle observée après traitement sous champ magnétique. De plus, le diamagnétisme est encore inférieur à celui mesuré suivant la direction la plus défavorable pour l'échantillon texturé : les limitations de courant critique dans ces matériaux sont liées non seulement à l'anisotropie intrinsèque des propriétés supraconductrices, mais surtout à la qualité des joints de grain, qu'on améliore en réduisant la désorientation entre grains adjacents.

Des cycles d'hystérésis effectués à différentes températures (Figures III-26a, b, c et d), nous permettent d'évaluer les courants critiques macroscopiques circulant dans l'échantillon, en utilisant le modèle de l'état critique étendu au cas d'un matériau anisotrope [I-32]. Pour un échantillon cubique, d'arête d , parcouru par les densités de courant critique J_{c1} et J_{c2} suivant les directions perpendiculaires au champ magnétique, la largeur du cycle d'hystérésis s'écrit :

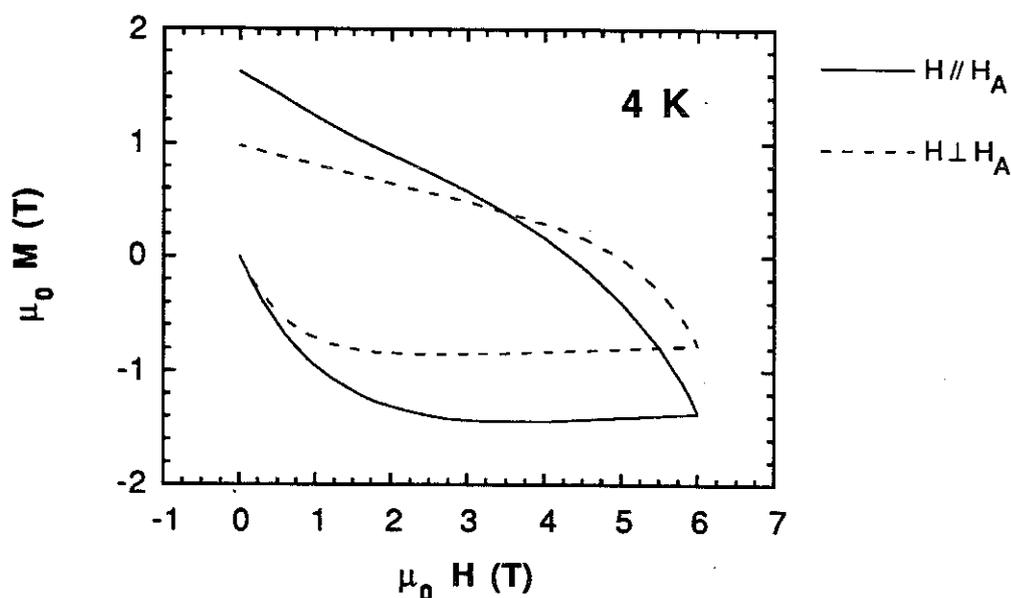
$$\Delta M = \frac{J_{c1} \cdot d}{2} \left(1 - \frac{1}{3} \cdot \frac{J_{c1}}{J_{c2}} \right) \quad \text{lorsque} \quad \frac{j_{c1}}{j_{c2}} < 1$$

L'aimantation rémanente mesurée lorsque le champ magnétique est parallèle à l'axe c permet de déduire, en posant $\Delta M = 2 M_{rem}$, les valeurs de J_c^{ab} :

$$\begin{cases} j_c^{ab} = 406\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 4,2 \text{ K} \\ j_c^{ab} = 9\,600 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 77 \text{ K} \end{cases}$$

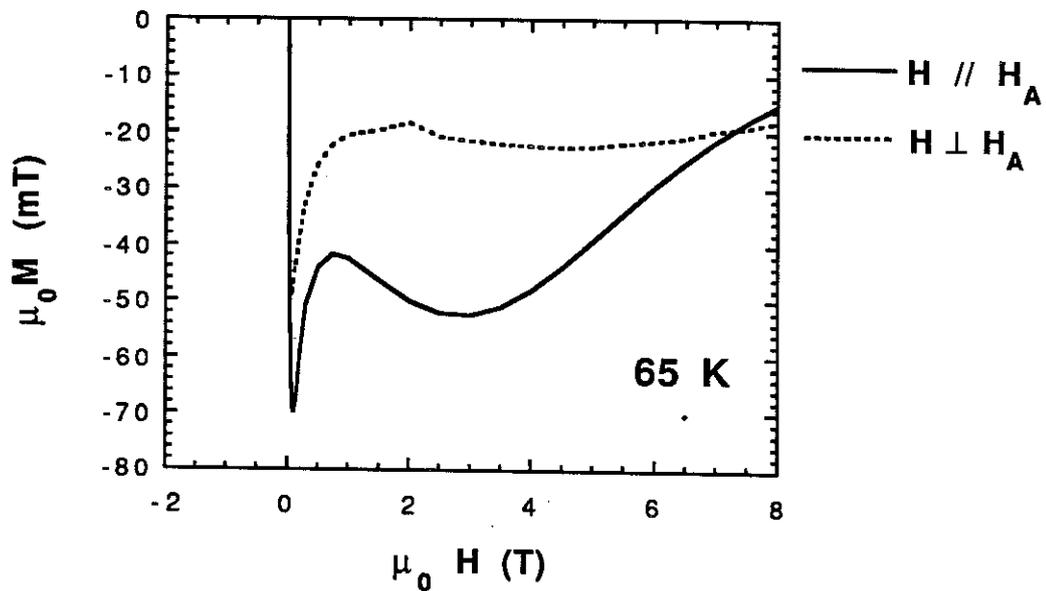
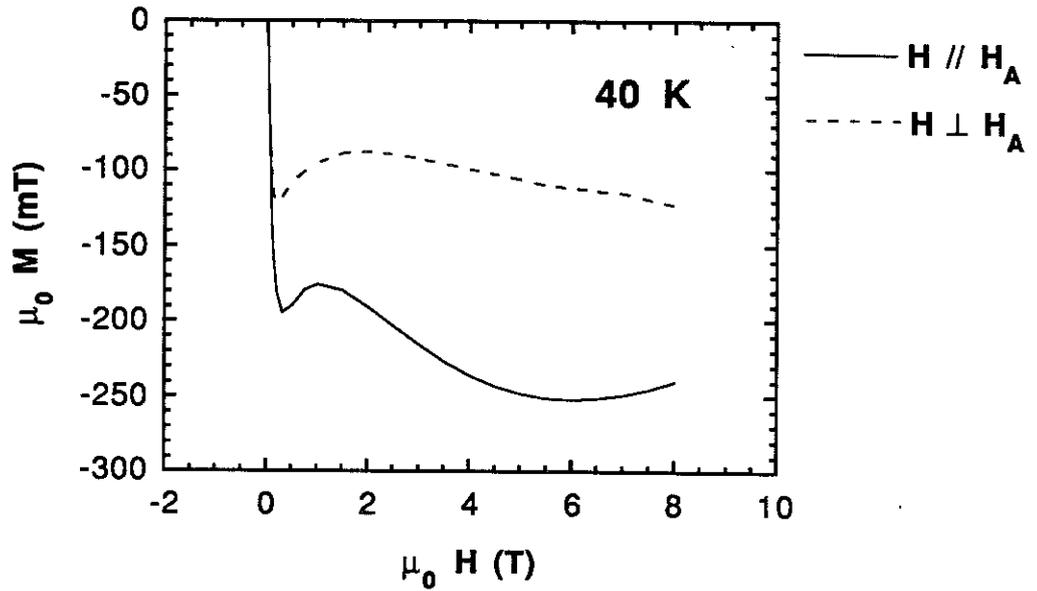
L'aimantation rémanente mesurée lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe c , conduit alors aux valeurs suivantes pour J_c^c :

$$\begin{cases} j_c^c = 190\,000 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 4,2 \text{ K} \\ j_c^c = 5\,500 \text{ A/cm}^2 \text{ à } 77 \text{ K} \end{cases}$$

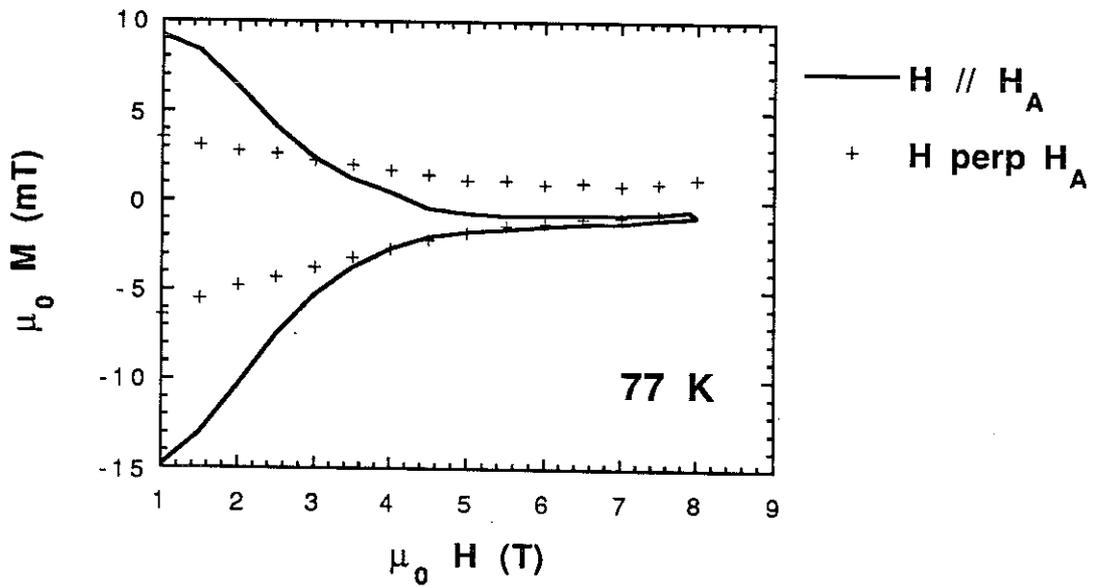
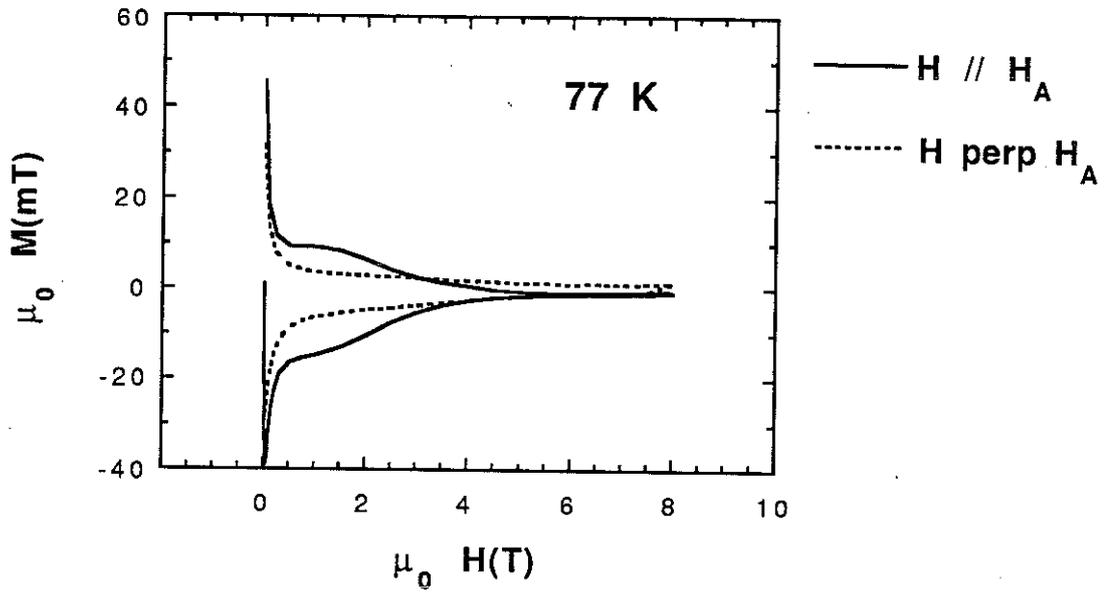


Figures III-26 a Cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K sur des cubes de 2mm de côté, en appliquant le champ magnétique de mesure \vec{H} parallèlement et perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A .

Tous les cycles d'hystérésis effectués entre 40 K et 70 K révèlent l'existence d'un second maximum d'aimantation lorsque \vec{H} est appliqué parallèlement à l'axe c (Figures III-26 b et c), comme sur l'échantillon élaboré par "MTG" par l'équipe d'Alcatel Alsthom Recherche. La gamme de température sur laquelle nous observons cet effet étant plus étendue, et le maximum d'aimantation mieux défini, nous avons reporté en fonction de la température, l'induction dans l'échantillon au maximum d'aimantation. Les courbes obtenues montrent que le maximum d'aimantation n'apparaît pas pour une induction B constante. Un phénomène de "pinning résonnant", par ajustement du réseau de vortex sur un réseau de défauts périodiques, conduirait à observer systématiquement le maximum d'aimantation pour une même densité de vortex dans l'échantillon : il ne s'agit donc vraisemblablement pas d'un tel phénomène. Par contre, en admettant que près de T_c , B_{c2} suit une loi en $(1-T/T_c)^{-1}$, on observe une induction B au maximum d'aimantation qui est proportionnelle à B_{c2} (Figure V-27). Ce type de comportement est généralement observé dans des systèmes où coexistent deux phases supraconductrices [II-16].



Figures III-26 b et c Cycles d'hystérésis mesurés à 40 K et 65 K sur des cubes de 2mm de côté, en appliquant le champ magnétique de mesure \vec{H} parallèlement et perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A .



Figures III-26 d Cycles d'hystérésis mesurés à 77 K sur des cubes de 2mm de côté, en appliquant le champ magnétique de mesure \vec{H} parallèlement et perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A .

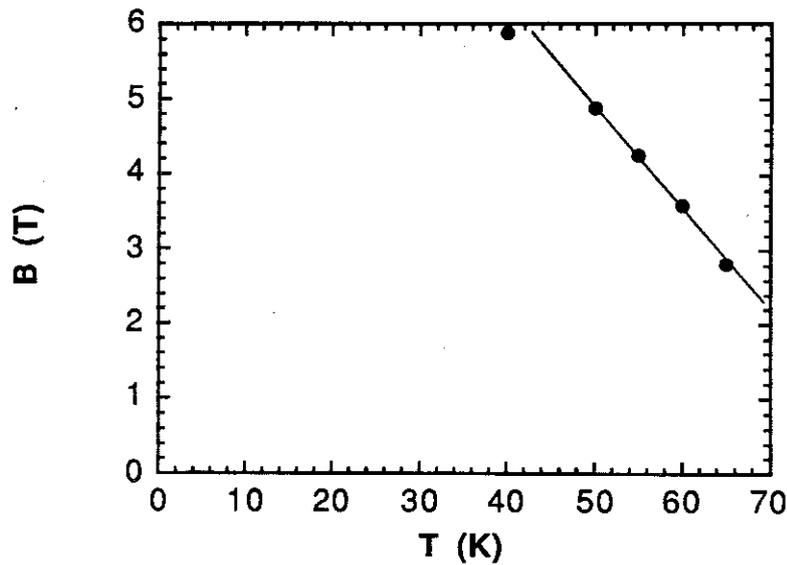


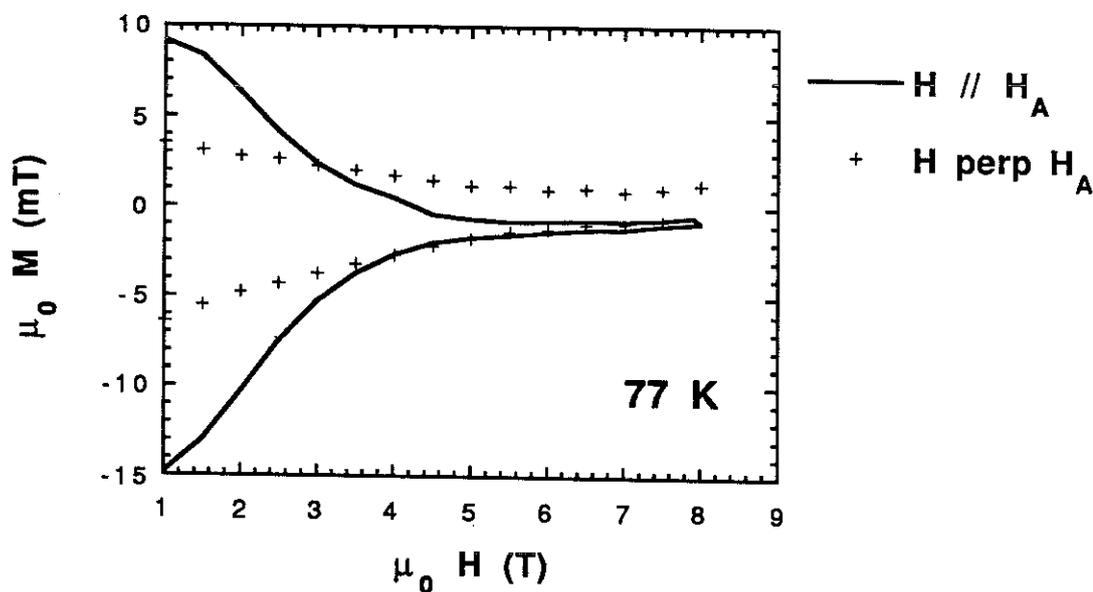
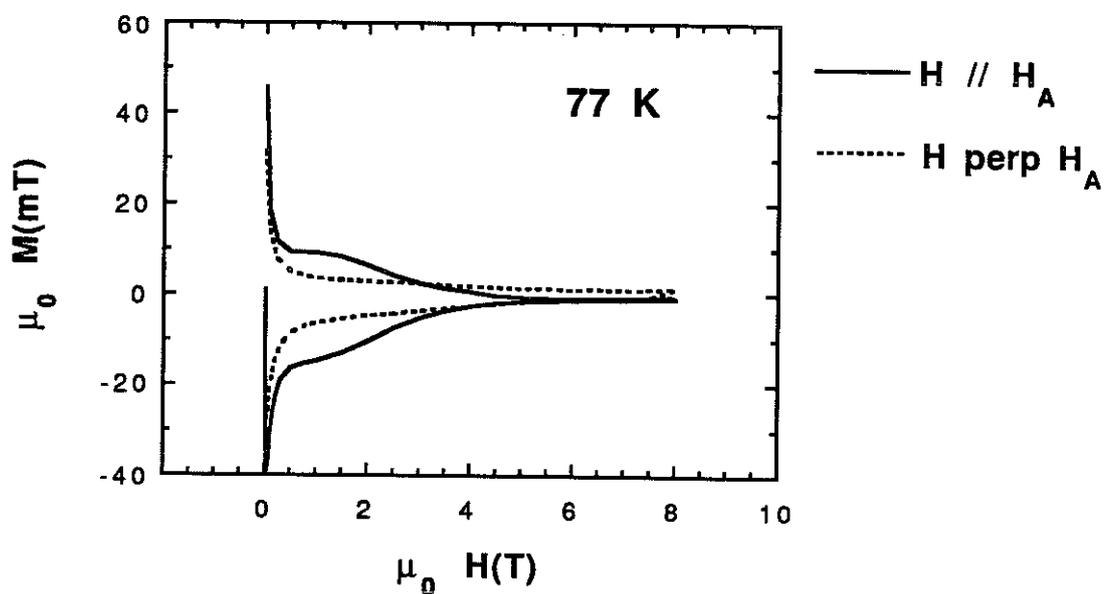
Figure III-27 Induction B observée dans l'échantillon au second maximum d'aimantation, en fonction de la température.

4.2 Influence des conditions expérimentales

Des expériences complémentaires ont été engagées, afin de déterminer plus précisément les paramètres gouvernant la texturation par le champ magnétique. Ce travail a fait l'objet de trois publications jointes en annexe. Il est actuellement poursuivi en collaboration avec M. Lees et D. Bourgault.

a) Intensité du champ magnétique.

Plusieurs échantillons ont été préparés à partir du précurseur $Y_2BaCuO_5 + 3 BaCuO_2 + 2 CuO$, en conservant le traitement thermique décrit Figure III-19, et en faisant varier l'intensité de \vec{H}_A entre 0 et 7 T. Les cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K sur nos échantillons indiquent que 3 T sont suffisants pour induire une orientation, mais qu'une texture de meilleure qualité est obtenue sous des champs magnétiques de 5 à 7 T (Figures III-28 a et b).



Figures III-26 d Cycles d'hystérésis mesurés à 77 K sur des cubes de 2mm de côté, en appliquant le champ magnétique de mesure \vec{H} parallèlement et perpendiculairement à la direction de \vec{H}_A .

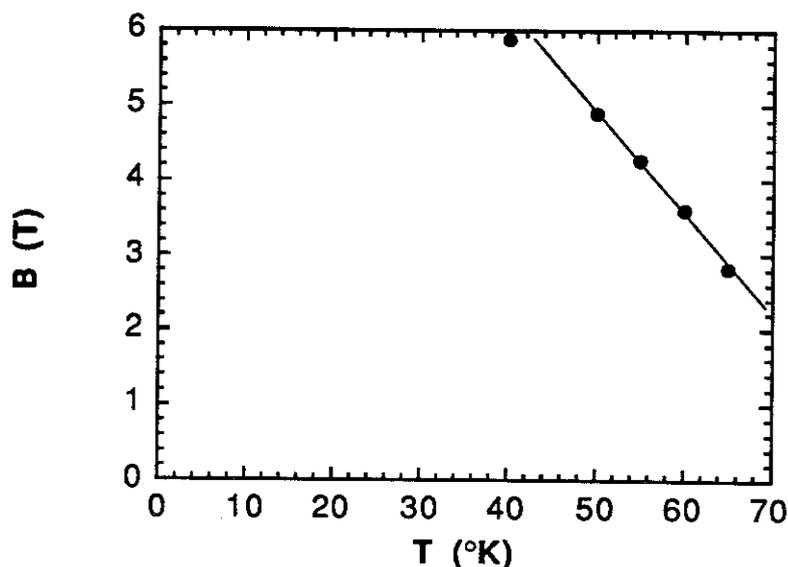


Figure III-27 Induction B observée dans l'échantillon au second maximum d'aimantation, en fonction de la température.

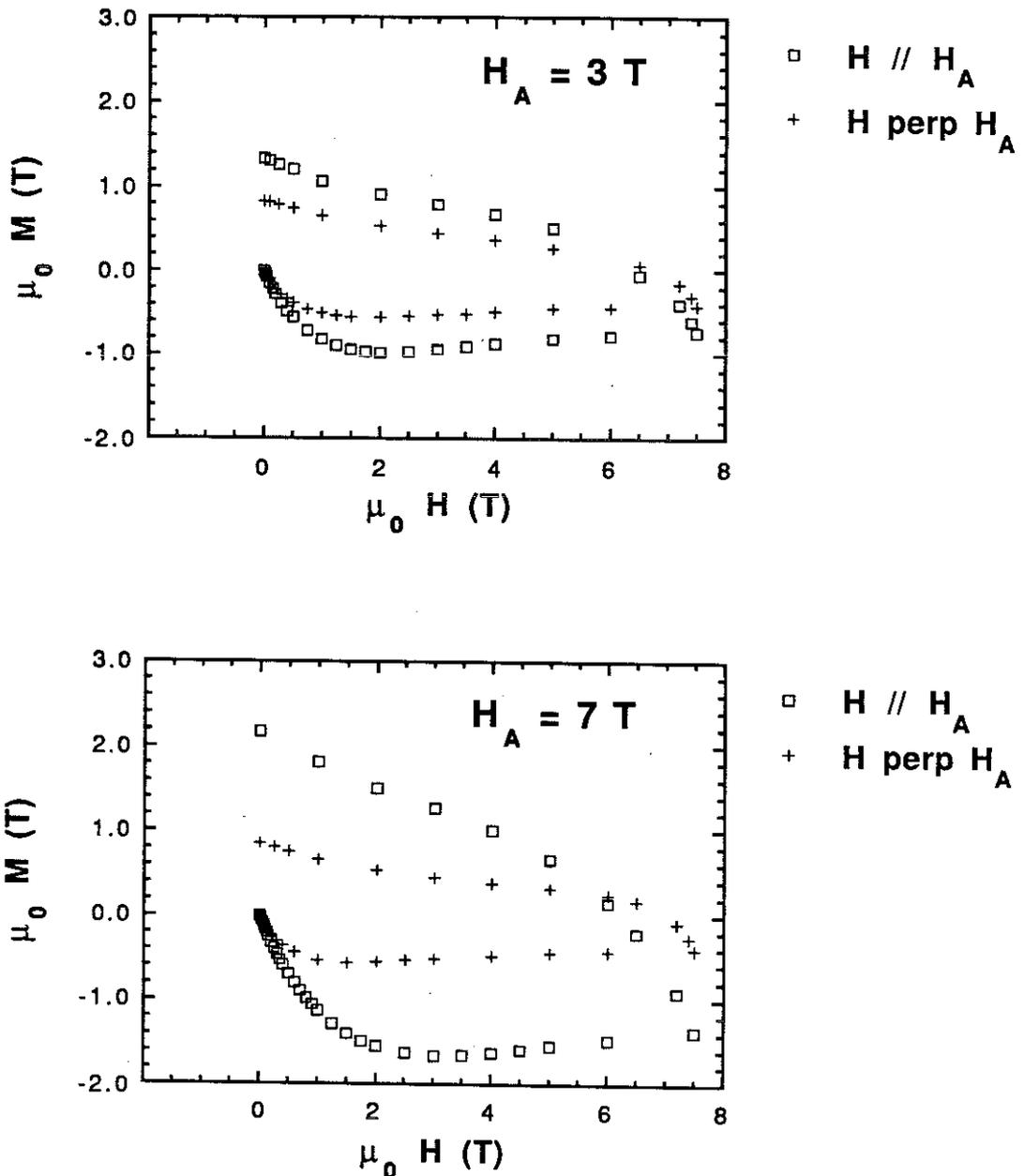
4.2 Influence des conditions expérimentales

Des expériences complémentaires ont été engagées, afin de déterminer plus précisément les paramètres gouvernant la texturation par le champ magnétique. Ce travail a fait l'objet de trois publications jointes en annexe. Il est actuellement poursuivi en collaboration avec M. Lees et D. Bourgault.

a) Intensité du champ magnétique.

Plusieurs échantillons ont été préparés à partir du précurseur $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3 \text{BaCuO}_2 + 2 \text{CuO}$, en conservant le traitement thermique décrit Figure III-19, et en faisant varier l'intensité de \vec{H}_A entre 0 et 7 T. Les cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K sur nos échantillons indiquent que 3 T sont suffisants pour induire une orientation, mais qu'une texture de meilleure qualité est obtenue sous des champs magnétiques de 5 à 7 T (Figures III-28 a et b).

Cependant, avec un cycle thermique très légèrement différent, l'optimum de texturation est atteint pour un champ magnétique plus faible, de 3 T (Figure III-29). On peut probablement envisager d'utiliser des champs magnétiques encore plus faibles, à condition de mieux maîtriser la croissance cristalline, notamment en ajustant plus finement la stoechiométrie du précurseur et le traitement thermique appliqué.



Figures III-28a et b Cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K en appliquant \vec{H} parallèlement et perpendiculairement à \vec{H}_A sur des échantillons texturés sous des champs magnétiques de 3 T (III-28a) et de 7 T (III-28b).

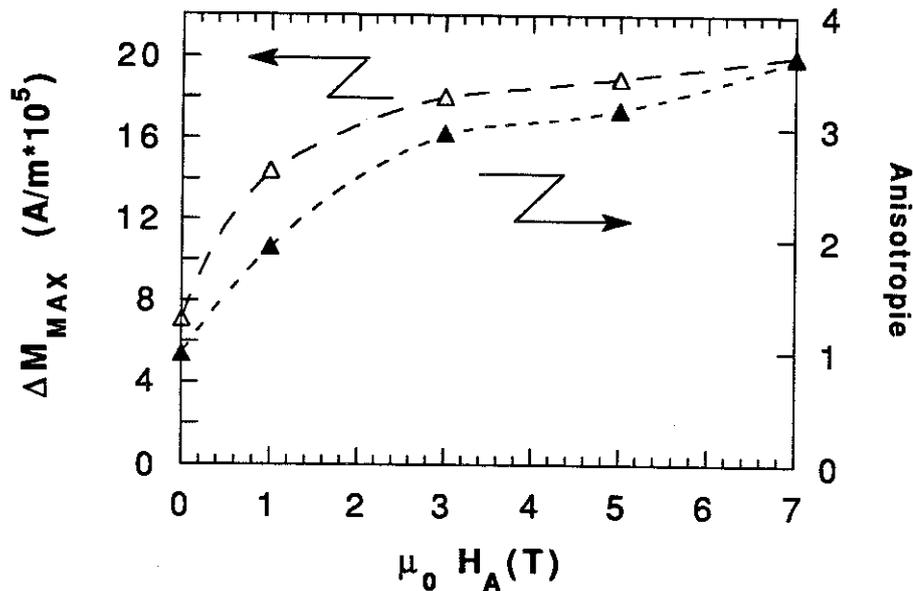


Figure III-29 Evolution de l'amplitude maximum des cycles d'hystérésis ($\Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A)$) et de l'anisotropie ($r = \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$) mesurés à 4,2 K, en fonction de l'intensité du champ magnétique \vec{H}_A .

b) Température de traitement thermique.

Une seconde série d'échantillons a été préparée à partir du même précurseur $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5 + 3 \text{BaCuO}_2 + 2 \text{CuO}$, en appliquant un champ magnétique de 7 T et en faisant varier la température maximum T_M atteinte au cours du traitement thermique, de 1030°C à 1070°C (Figure III-30).

L'amplitude maximum $\Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A)$ des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K et l'anisotropie $r = \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\text{max}} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$ permettent de comparer ces échantillons (Figure III-31).

La courbe d'anisotropie obtenue montre la nécessité de dépasser au cours du traitement thermique la température de 1040°C (température de décomposition péritectique de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$). Le précurseur utilisé permet de former une phase liquide en dessous de cette température, mais la proportion

de liquide est vraisemblablement trop faible pour permettre aux cristallites d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de s'orienter librement.

L'évolution du maximum d'hystérésis $\Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A)$ avec la température T_M est liée à la formation de la phase liquide, qui favorise la croissance des grains. La décroissance de $\Delta M_{\text{max}} (\vec{H} // \vec{H}_A)$ au delà de 1060°C (Figure III-31), traduit la détérioration des propriétés supraconductrices, du fait des inhomogénéités et des écarts importants à la stoechiométrie apparaissant au cours d'un passage prolongé à haute température (croissance des précipités de phase verte, formation de BaCuO_2 et CuO aux joints de grains, réaction avec le creuset...). Dans le cas présent, la température T_M ne doit pas dépasser la température de décomposition péritectique de plus de 20°C à 30°C . Des températures plus élevées seraient néanmoins possibles en limitant la durée du palier au dessus de la température de décomposition péritectique.

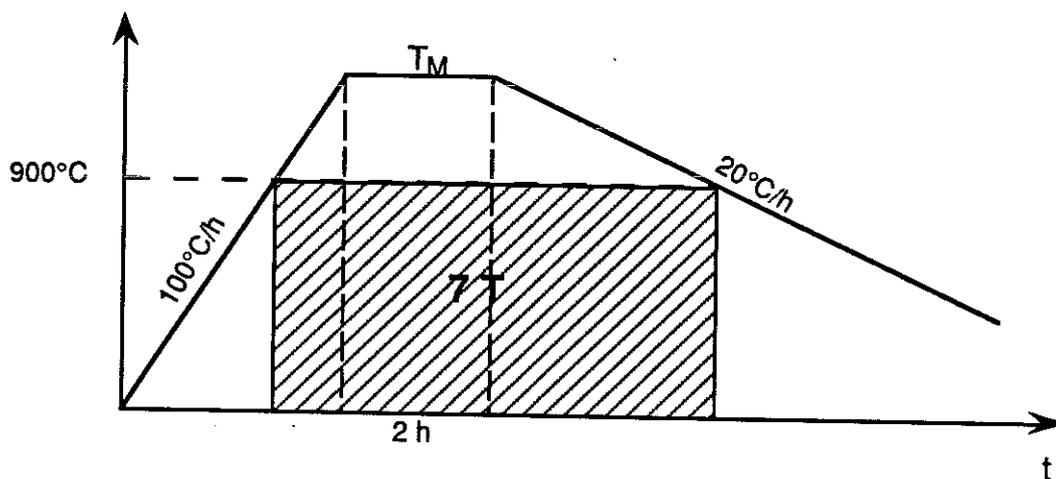


Figure III-30 Cycle thermique appliqué pour étudier l'influence de la température maximum atteinte au cours du traitement thermique (T_M).

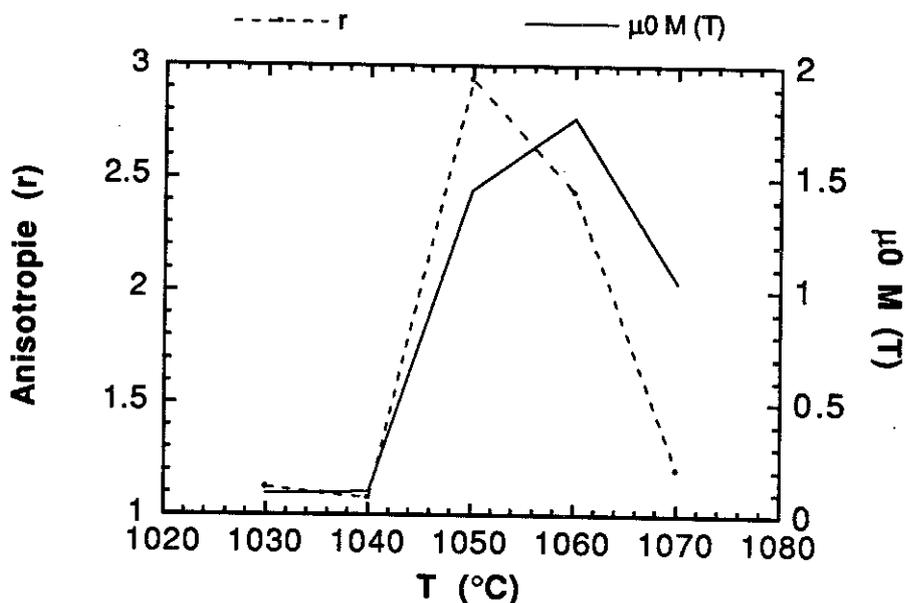


Figure III-31 Evolution de l'amplitude maximum ($\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A)$) et de l'anisotropie ($r = \Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$) des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K, en fonction de la température maximum atteinte au cours du traitement thermique (T_M).

c) Etude de l'intervalle de température au cours duquel est appliquée le champ magnétique .

Dans les expériences précédentes, le champ magnétique a été appliqué pendant toute la partie du traitement thermique se déroulant au-dessus de 900°C. Des expériences complémentaires ont récemment permis de déterminer plus précisément l'intervalle de température au cours duquel il est nécessaire d'appliquer le champ magnétique pour contrôler l'orientation.

Les échantillons ont été préparés à partir d'un précurseur fourni par Rhône-Poulenc.

Deux types d'expériences ont été effectués :

- en appliquant le champ magnétique dès 800°C au cours de la montée en température et en le coupant à différentes températures au cours du refroidissement, pendant le processus de solidification, on met en évidence par des mesures d'aimantation, la température à partir de laquelle il est possible de couper le champ (Figure III-32a)

- en appliquant le champ magnétique à une température donnée au cours du processus de solidification et en le coupant à 800°C, on met en évidence, de la même manière, la température à partir de laquelle il est nécessaire d'appliquer le champ (Figure III-32b)

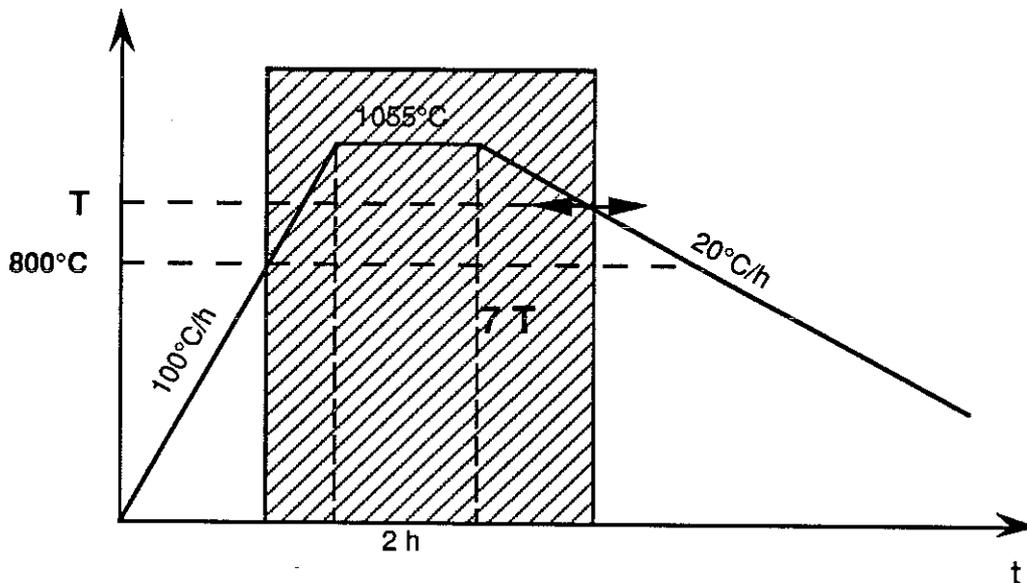


Figure III-32a Cycle thermique au cours duquel le champ magnétique \vec{H}_A est appliqué à 800°C et coupé à différentes températures au cours du refroidissement. Ce traitement est effectué sous balayage d'oxygène

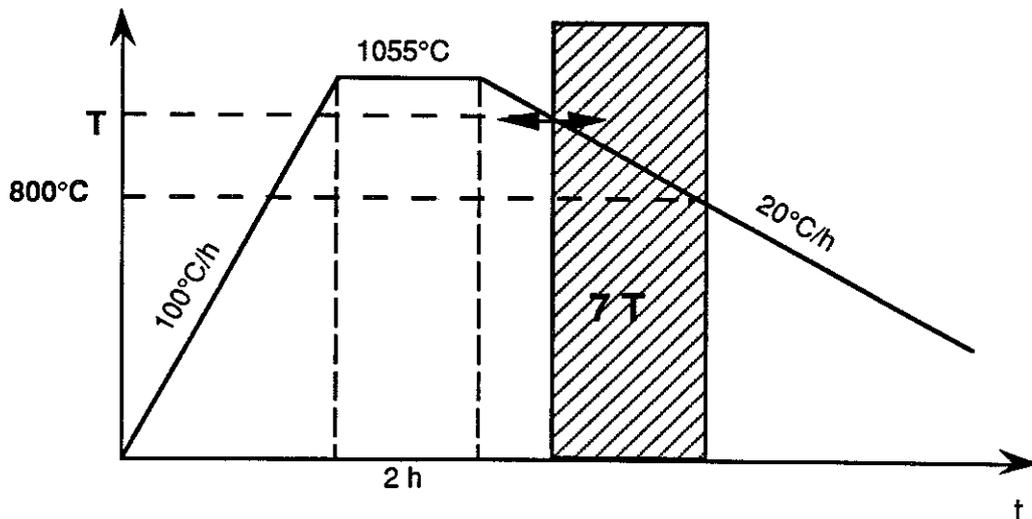


Figure III-32b Cycle thermique au cours duquel \vec{H}_A est appliqué à différentes températures et est coupé à 800°C.

L'anisotropie des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K sur ces échantillons ($r = \Delta M(\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M(\vec{H} \perp \vec{H}_A)$), ainsi que l'amplitude maximum de ces cycles ($\Delta M_{\max}(\vec{H} // \vec{H}_A)$), sont reportées figure III-33. Ces résultats montrent que pour obtenir une anisotropie significative, le champ magnétique doit être appliqué de manière continue au cours du refroidissement, pendant tout l'intervalle de température durant lequel les cristallites sont libres de s'orienter (dans le cas présent, entre 1050°C et 980°C).

On observe une décroissance de l'anisotropie, à la fois lorsque le champ magnétique est coupé à des températures de plus en plus hautes, ou au contraire appliqué à des températures de plus en plus basses. Cependant un certain degré d'alignement persiste, même lorsque le champ magnétique est coupé à 1050°C. En effet, la cinétique de décomposition d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ à 1050°C est lente. A partir de ce précurseur, des germes d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ subsistent après un palier de deux heures à 1055°C. Ceci suggère que le matériau est extrêmement visqueux à cette température et que la vitesse de désorientation des cristallites doit être relativement lente.

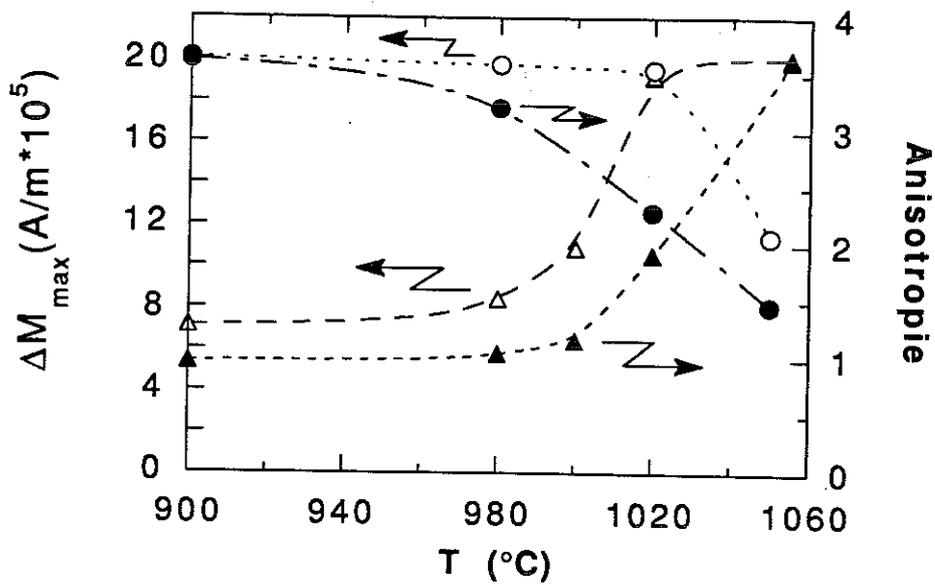


Figure III-33 Evolution de l'amplitude maximum ($\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A)$) et de l'anisotropie $\Delta M_{\max} (\vec{H} // \vec{H}_A) / \Delta M_{\max} (\vec{H} \perp \vec{H}_A)$ des cycles d'hystérésis mesurés à 4,2 K, en fonction de la température à laquelle on applique le champ magnétique \vec{H}_A (Δ et \blacktriangle) et de la température à laquelle on coupe \vec{H}_A (\circ et \bullet).

4.3 Densités de courant critique de transport

Des échantillons élaborés sous champ magnétique par D. Bourgault ont récemment permis de mesurer des densités de courant critique de transport tout à fait comparables aux meilleurs résultats parus dans la littérature (Figure III-34).

Une barrette a été découpée dans le plan perpendiculaire à \vec{H}_A et les contacts réalisés de telle sorte que le courant soit injecté suivant les plans (a,b). En appliquant le champ magnétique parallèlement aux plans, les densités de courant critique de transport mesurées à 77 K atteignent 7200 A/cm² sous 2 T et de 4300 A/cm² sous 6 T.

La décroissance du courant critique est plus marquée lorsque le champ est appliqué suivant l'axe c , mais les valeurs restent supérieures à celles calculées à partir des cycles d'hystérésis (Figure III-34).

Ce résultat indique que la disparition apparente de l'irréversibilité de l'aimantation au delà de 5 T n'est pas dû à une chute du courant critique (qui pourrait être liée notamment à des problèmes de piégeage des lignes de flux), mais à une réduction considérable des parcours d'écrantage.

Les densités de courant critique n'ont pas encore été mesurées en champ propre, faute d'une alimentation en courant suffisamment puissante, mais devraient l'être prochainement.

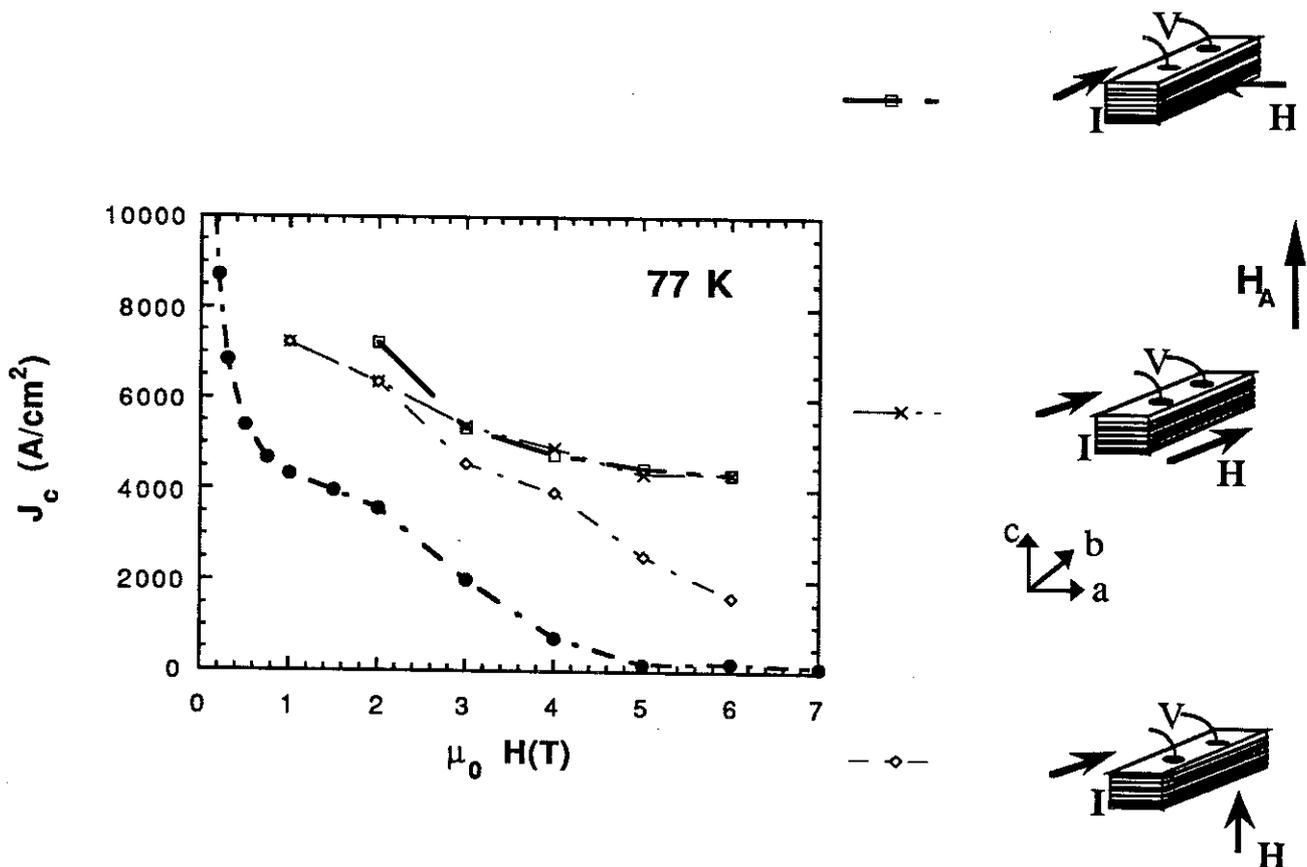


Figure III-34 Densités de courant critique de transport mesurées à 77 K dans les plans (a,b), en fonction de l'orientation du champ magnétique et densités de courant critique calculées suivant les plans (a,b) à partir du cycle d'hystérésis en appliquant le modèle de l'état critique (●).

III-5 Conclusions

La mise au point d'un dispositif permettant d'atteindre 1200 °C sous 8 teslas a permis de démontrer l'existence d'une anisotropie de susceptibilité résiduelle au voisinage de la température de décomposition péritectique des composés $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Compte tenu du sens de l'orientation observé pour les différents composés de terres rares, il semble que ce soient essentiellement les propriétés magnétiques des plans CuO_2 qui gouvernent l'orientation à haute température.

Dans un second temps, nous avons montré qu'il était possible de contrôler la texturation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ par solidification sous champ magnétique :

- l'orientation des cristallites a été observée au microscope électronique à balayage ;
- les figures de pôles par diffraction de rayons X ont permis de mesurer quantitativement cette orientation ;
- les mesures d'aimantation font apparaître une anisotropie importante.

Un champ magnétique de 3 teslas est actuellement nécessaire pour texturer le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mais une meilleure maîtrise de la germination et de la croissance des cristallites pourrait permettre d'abaisser l'intensité du champ appliqué.

Un très bon alignement des cristallites dans tout l'échantillon permet d'améliorer considérablement les propriétés supraconductrices, et notamment les densités de courant critique de transport.

Par la voie des gradients thermiques, des densités de courant critique très élevées ont également été reportées à travers la littérature. Cette technique reste cependant délicate à mettre en oeuvre, parce que le gradient thermique imposé dans le four ne correspond jamais au gradient thermique obtenu à l'intérieur de l'échantillon, notamment à cause de l'effet d'homogénéisation de la température liée au support et des perturbations introduites par la géométrie de l'échantillon. Au contraire, l'application d'un champ magnétique permet de contrôler très précisément l'orientation induite. De plus, le champ magnétique contrôle l'orientation de l'axe c et non des

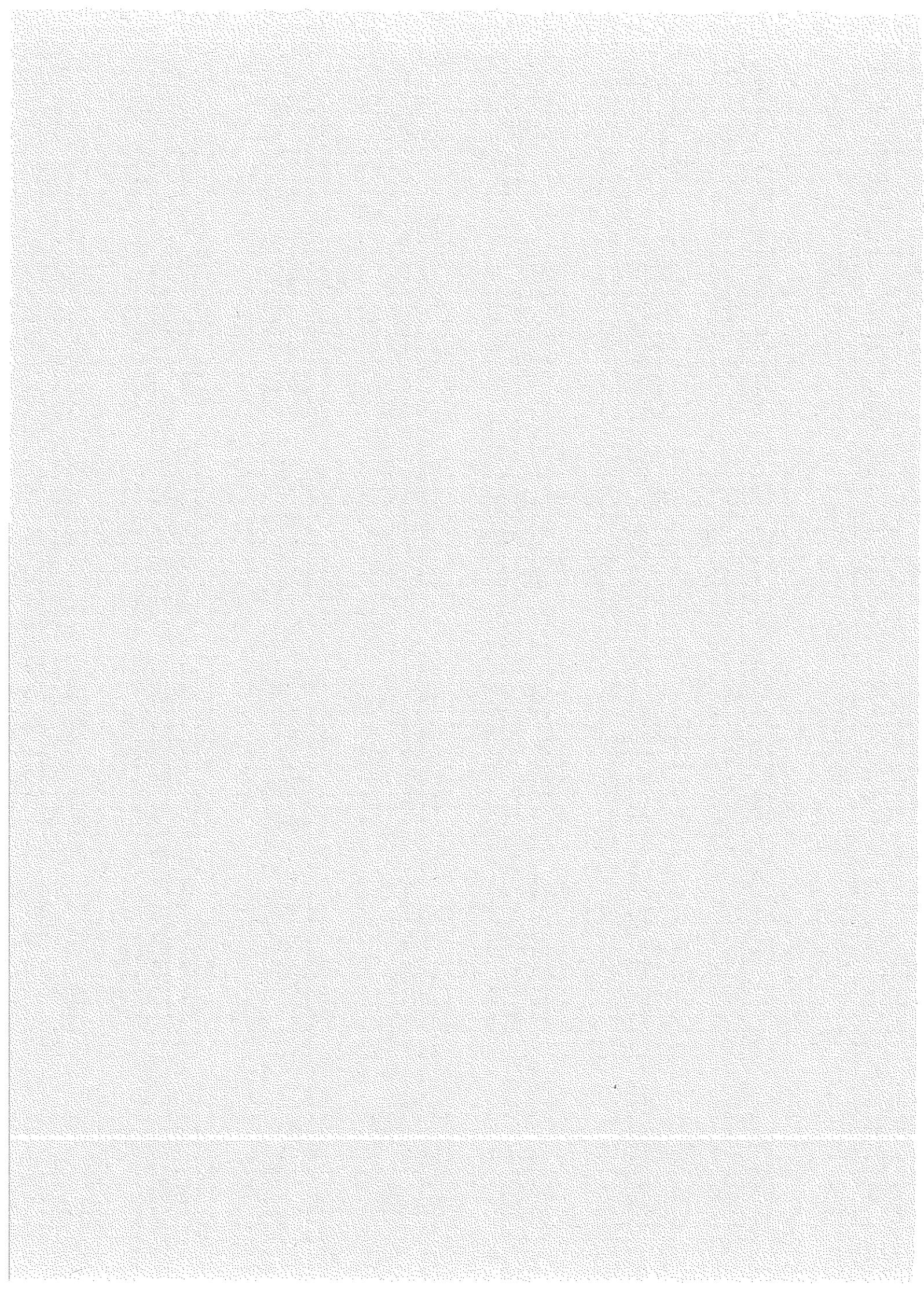
plans (a,b), ce qui permet de bloquer un degré de liberté supplémentaire. (Dans le cas des gradients thermiques, on s'attend en effet à observer une rotation de l'axe c, dans le plan perpendiculaire à l'axe des gradients).

L'utilisation d'une bobine supraconductrice de géométrie cylindrique nous a contraint à placer le four parallèlement à l'axe du champ magnétique. Ceci présente deux inconvénients pour la texturation du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: d'une part, la dimension des échantillons suivant la direction des plans (a,b) est limitée au diamètre intérieur du four ; d'autre part, les gradients thermiques parallèles à l'axe du four favorisent la croissance des plans (a,b) suivant cet axe, et ont donc tendance à s'opposer à l'effet du champ magnétique. Afin de résoudre ces problèmes, nous envisageons de réaliser un dispositif tel que le champ magnétique soit perpendiculaire à l'axe du four. Il sera alors possible de combiner les effets des gradients thermiques et du champ magnétique.

Les propriétés magnétiques d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ont été attribuées aux plans CuO_2 . Ce procédé de texturation par le champ magnétique pourrait donc être étendu à la plupart des oxydes supraconducteurs, et notamment aux composés des systèmes Bi-Sr-Ca-Cu-O et Tl-Ba-Ca-Cu-O.

CHAPITRE IV

**SYNTHESE DE LA PHASE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$
MISE EN EVIDENCE D'UNE LIGNE D'IRREVERSIBILITE**



IV-1 Introduction

Dès la découverte de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ par H. Maeda et al., nous nous sommes intéressés à la synthèse des oxydes de cuivre à base de bismuth. L'étude des propriétés magnétiques a rapidement permis de déceler dans certains échantillons de phase majoritaire $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, un début de transition supraconductrice à 110 K. La phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, responsable de cette transition, a été identifiée quelques temps plus tard par J.M. Tarascon [1-13]. Cependant, bien qu'identifiée, cette phase n'a pu être isolée à l'état pur durant plusieurs mois.

Dans un premier temps, nous avons cherché à faire apparaître dans nos échantillons une proportion importante de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des propriétés supraconductrices de ce composé, avec notamment la mise en évidence d'une "ligne d'irréversibilité" $H^*(T)$ séparant une région haut champ, haute température où l'aimantation est réversible, d'une région bas champ, basse température où l'aimantation est irréversible.

IV-2 Synthèse de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

2-1 Préparation des échantillons.

Les échantillons sont préparés par réaction à l'état solide d'un mélange d'oxydes et de carbonates (Bi_2O_3 , CuO , SrCO_3 et CaCO_3). Les produits de départ sont très purs (5N) pour éviter tout problème lié aux impuretés.

Afin d'obtenir une bonne homogénéité des poudres, on procède à plusieurs calcinations de 12 h à 800 °C suivies de broyages au mortier. Cette étape permet également d'éviter la décomposition de Bi_2O_3 , dont la température de fusion est voisine de 825 °C. A l'issue de cette homogénéisation, les échantillons sont pastillés (1 t/cm^2 , $\phi = 10 \text{ mm}$).

Un traitement thermique de plusieurs jours à des températures comprises entre 850 °C et 880 °C est nécessaire pour former la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Ce traitement est généralement effectué sous air, mais

des recuits sous atmosphères contrôlées (oxygène, argon ...) ont été également réalisés.

2-2 Caractérisation des échantillons

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction de rayons X, afin d'identifier les phases en présence. Cependant, la structure de la phase que nous cherchions à former était encore inconnue lorsque ce travail a débuté, et sa proportion trop faible pour être décelée aux rayons X. Nous nous sommes donc essentiellement appuyés sur la mesure des propriétés supraconductrices, et plus particulièrement des propriétés magnétiques (effet Meissner et effet d'écran), pour nous guider dans notre démarche.

- Diagrammes de diffraction X

Les spectres de diffraction X ont été effectués avec un diffractomètre de poudre (θ , 2θ), le rayonnement utilisé étant celui du cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54051 \text{ \AA}$).

La symétrie des phases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ et $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ est orthorhombique. Cependant, les paramètres a et b étant très proches, les spectres ont été indexés dans des mailles de symétrie quadratique. Les distances réticulaires (d) et les angles 2θ correspondants ont été calculés à partir des paramètres de mailles déterminés par P. Bordet et al. pour la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [I-12] et par J.M. Tarascon et al. pour la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [I-13]. Ces valeurs sont en bon accord avec le dépouillement de nos spectres (figures IV-2 et IV-8c).

champ interne dans l'échantillon, M l'aimantation de l'échantillon, H_a le champ appliqué et n le coefficient de champ démagnétisant,

$$B = \mu_0.(H+M) = \mu_0.(H_a-n.M+M)$$

$$M = \chi_i.H = \chi_a.H_a$$

χ_i est la susceptibilité intrinsèque du matériau et χ_a la susceptibilité apparente mesurée. χ_i et χ_a sont des nombres sans dimension.

$$B = 0 \Rightarrow H_a+(1-n).M = 0$$

$$\Rightarrow \chi_a = -1/(1-n)$$

Pour évaluer le volume supraconducteur de l'échantillon, il faut comparer la susceptibilité mesurée à cette susceptibilité χ_a correspondant à un échantillon parfaitement supraconducteur. On rencontre alors deux problèmes :

On connaît en général la masse de l'échantillon et non pas son volume ; on a alors accès à χ_g la susceptibilité par unité de masse. On compare χ_a à la valeur calculée ($\chi_g.d$) où d est la densité de l'échantillon. d est très variable d'un échantillon à l'autre et il est toujours difficile d'en avoir une valeur correcte (porosité, échantillon multiphasé....).

D'autre part, le coefficient de champ démagnétisant n dépend de la forme de l'échantillon et de son orientation par rapport au champ magnétique. Dans la mesure où les échantillons étudiés se présentaient sous forme de poudre, nous les avons assimilés à une assemblée de particules sphériques indépendantes, ce qui conduit à un coefficient de champ démagnétisant $n = 1/3$. Pour un supraconducteur parfait, on a alors $\chi_a = -3/2$.

Nous présentons les courbes typiques des premiers échantillons que nous avons préparés (Figure IV-3). La courbe $M(T)$ a été tracée sous un champ magnétique fixe de 1 mT :

- après refroidissement en champ nul (effet d'écran)
- au cours du refroidissement sous champ (effet Meissner)

Le tracé préalable de $M(H)$ à 4.2K (encadré Figure IV-3), permet de vérifier que M et H restent proportionnels jusqu'à 1mT et donc que le champ appliqué est inférieur au champ de première pénétration du flux H_{c1} .

On distingue la présence de deux phases supraconductrices : l'une, majoritaire, transite vers 78 K, tandis que l'autre (environ 1 % du volume de l'échantillon) reste supraconductrice jusqu'à 110 K.

Par la suite, nous avons retenu comme critère l'effet d'écran à 90 K, c'est-à-dire au delà de la transition de la phase 2212, pour comparer la proportion de phase 2223 présente dans les échantillons.

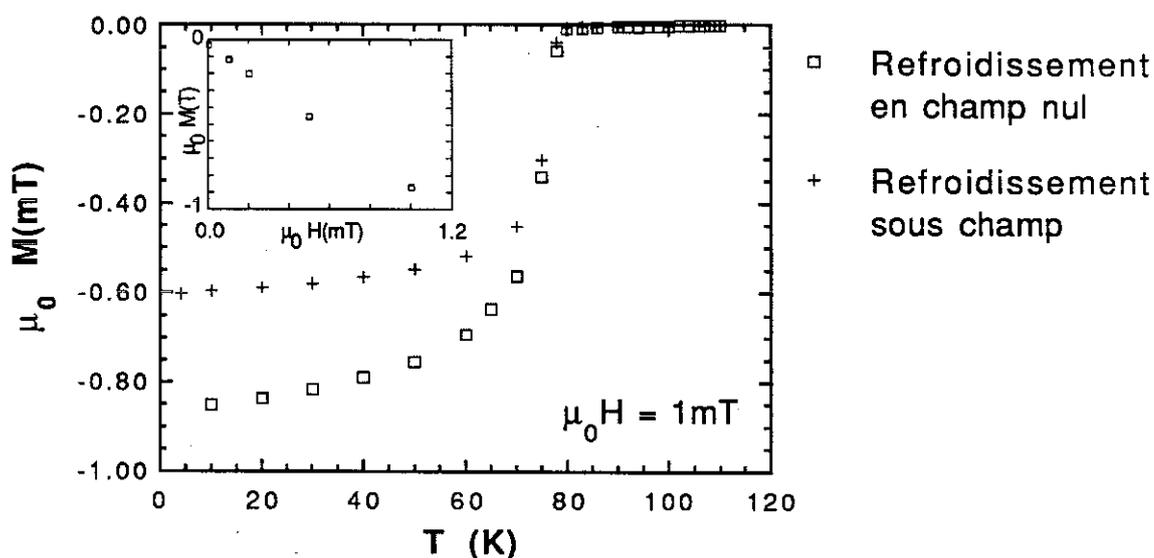


Figure IV-3 Courbes d'aimantation mesurées en fonction de la température sous un champ magnétique fixe de 1mT, après refroidissement en champ nul (\square) et au cours du refroidissement sous champ ($+$), sur un échantillon traité 12 heures à 800°C, en partant des proportions correspondant à $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,2}\text{Ca}_{1,2}\text{Cu}_2\text{O}_x$. Cette aimantation a été calculée à partir de la masse de l'échantillon et de la densité théorique du composé ($d = 6,58$)

2-3 Résultats préliminaires.

Notre premier travail, mené en partie en fonction des indices fournis par la littérature, s'est révélé relativement délicat dans la mesure où d'une part la phase supraconductrice jusqu'à 110 K n'avait pas encore été identifiée et où d'autre part nos résultats apparaissaient peu reproductibles. Ce travail a cependant permis d'aboutir à un ensemble de résultats préliminaires sur lesquels nous nous sommes appuyés par la suite pour mener une étude plus systématique.

Nous avons d'abord constaté que la phase supraconductrice jusqu'à 110 K apparaissait de manière aléatoire dans quelques échantillons et en très faible proportion (de l'ordre de 1%). Bien que multiphasés, les échantillons présentaient toujours une proportion importante de phase 2212. Il semble que la cinétique de formation de cette phase soit beaucoup plus rapide que celle de la phase supraconductrice jusqu'à 110 K.

Les nombreux essais consistant à faire varier la composition de départ du mélange, soit en changeant les proportions des composés Bi_2O_3 , CuO , SrCO_3 et CaCO_3 soit en utilisant d'autres composés tels que SrO et CaO , n'ont pas permis d'aboutir à des résultats significatifs.

Par contre, le traitement thermique s'est révélé être un paramètre important : seul un domaine de température très restreint en dessous de la température de fusion du composé (entre 850°C et 880°C), permet de former la phase recherchée. De plus, la température de fusion, très dépendante de la composition de départ et de l'atmosphère de recuit, impose de réajuster la température de recuit à chaque variation de composition.

Nous avons remarqué que de meilleurs résultats étaient obtenus lorsque les traitements thermiques étaient effectués sous air plutôt que sous oxygène.

Enfin, lorsque la phase supraconductrice jusqu'à 110 K a été identifiée, nous avons constaté qu'il était impossible d'en déceler la présence dans nos échantillons par diffraction de rayons X, même quand l'effet d'écran à 90 K indiquait environ 30% de volume supraconducteur (figure IV-4a). Les spectres obtenus montraient clairement la présence de la phase 2212, avec

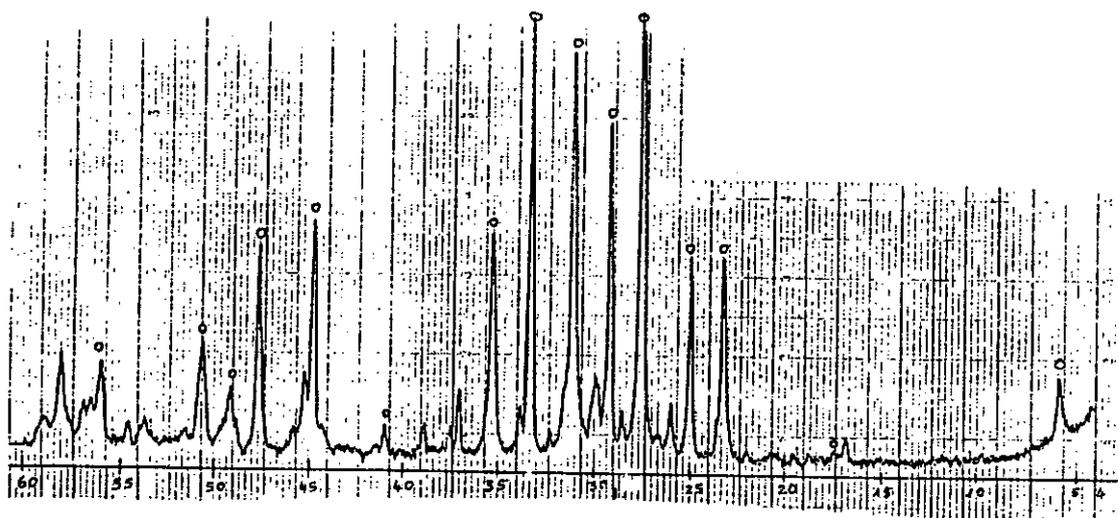
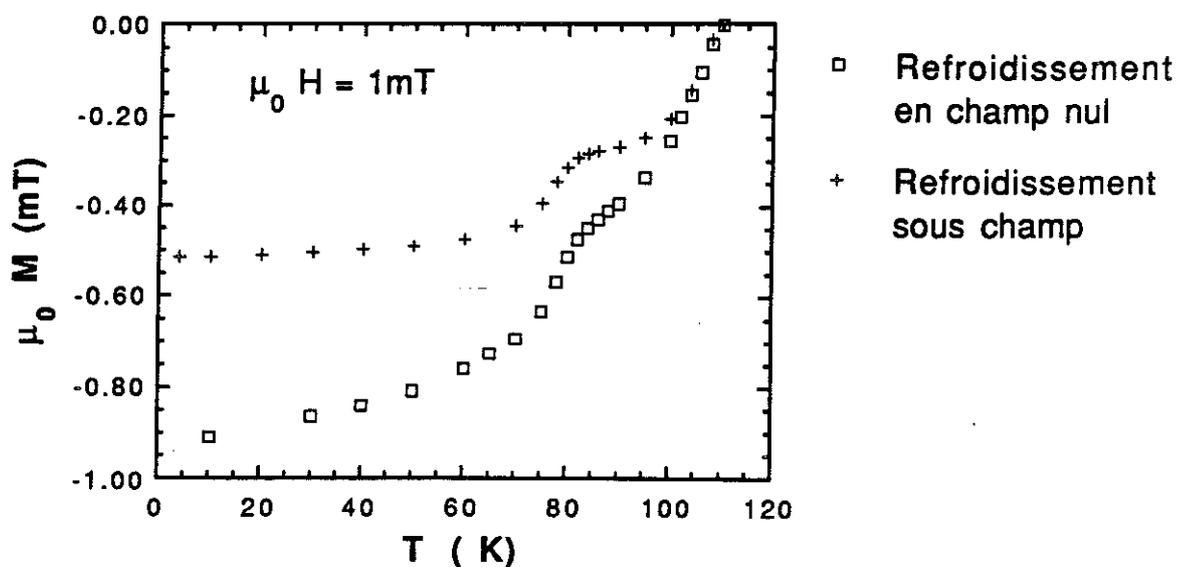
quelques pics non identifiés mais ne correspondant pas à la phase 2223 (Figure IV-4b). Il semble que la phase 2223 apparaisse uniquement dans ces échantillons sous forme de défauts d'intercroissance de la phase 2212, non détectables par diffraction de rayons X.

A ce stade de notre travail, les meilleurs échantillons obtenus présentaient environ 30% de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Figure IV-4a), mais les résultats étaient difficilement reproductibles. Des efforts ont alors été entrepris pour tenter de résoudre ce problème.

Un contrôle très précis de la température a été obtenu après avoir étudié la carte de température dans les fours et adopté des rampes de montée en température suffisamment lentes pour éviter tout dépassement de la température de consigne.

Compte tenu de la cinétique très lente de formation de la phase 2223, des variations d'homogénéité selon les échantillons pourraient expliquer en partie les problèmes de reproductibilité. On a donc cherché à améliorer l'homogénéité en multipliant le nombre de calcinations à 800°C et surtout en adoptant des temps de broyage beaucoup plus longs. Le résultat a été très significatif, puisqu'on a alors observé la formation d'une proportion importante de phase 2212 dès 800 °C, alors qu'auparavant, cette phase n'apparaissait qu'à des températures plus élevées.

Ayant pris ces mesures, nous sommes parvenus à des résultats plus reproductibles. L'introduction d'oxyde de plomb, suggérée par M. Takano [IV-2], nous a également permis d'améliorer la formation de la phase 2223. Une étude systématique a ensuite été menée sur des échantillons dopés au plomb, afin d'étudier l'influence des traitements thermiques et des recuits sous atmosphère contrôlée en oxygène.



Figures IV-4 Echantillon traité 120 heures à 870°C, en partant des proportions correspondant à $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

IV-4a Aimantation mesurée en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 mT après refroidissement en champ nul (\square) et au cours du refroidissement sous champ (+). On observe une proportion importante de phase supraconductrice à 110 K (l'effet d'écran à 90 K correspond à environ 30% de volume supraconducteur). Cette aimantation a été calculée à partir de la masse de l'échantillon et de la densité théorique moyenne des composés 2212 et 2223 ($d = 6,43$)

IV-4b Le diagramme de diffraction X confirme la présence de la phase majoritaire 2212, mais ne permet pas d'identifier la phase 2223.

2-4 Introduction d'oxyde de plomb

L'oxyde de plomb a été introduit dans les proportions que M. Mizuno et son équipe présentaient comme étant optimales : 0,6 PbO pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ [IV-3].

L'influence de l'oxyde de plomb sur la formation de la phase 2223 a été très nette. D'une part, la cinétique de formation est beaucoup plus rapide : en 48 heures, on obtient entre 20% et 40% de phase 2223, alors que sans PbO, des traitements d'une semaine étaient nécessaires pour en faire apparaître entre 10% et 20%. D'autre part, la phase peut être détectée par diffraction de rayons X (figure IV-8c). Des zones cohérentes de plus grandes dimensions se forment donc vraisemblablement en présence de PbO. Enfin, l'introduction de PbO ne semble pas affecter la température critique.

Le rôle exact joué par le PbO n'est pas très clair. On pensait au départ qu'il jouait le rôle de flux en favorisant la migration des atomes, sa température de fusion étant de 860 °C. On a cependant remarqué après calcination à 800 °C, la formation d'une quantité importante de Ca_2PbO_4 . La température de fusion de Ca_2PbO_4 étant nettement plus élevée que celle des composés au bismuth (de l'ordre de 950 °C), il est peu probable que ce composé Ca_2PbO_4 joue le rôle de flux.

Après réaction à des températures voisines de 860°C, la quantité de Ca_2PbO_4 a fortement diminué. Il semble qu'une partie du plomb introduit se substitue au bismuth [IV-4], mais l'examen du four montre qu'une partie de l'oxyde de plomb se condense sur les parois froides.

2-5 Traitements thermiques

Les premiers résultats ont montré que l'influence du traitement thermique était critique. Pour mieux contrôler la synthèse de la phase 2223, nous avons donc cherché à définir plus précisément le traitement thermique optimal, à évaluer l'effet d'un faible écart de température et à apprécier la cinétique de formation.

Afin de pouvoir confronter les différents résultats obtenus, tous les échantillons ont été préparés à partir des mêmes proportions stoechiométriques, correspondant à 0,6 PbO pour $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Au cours d'une première série d'expériences, le traitement décrit ci-dessous (Figure IV-5) a été appliqué pour différentes températures de palier T (le premier palier à 800 °C suivi d'une rampe de montée très lente permet d'éviter tout dépassement en température).

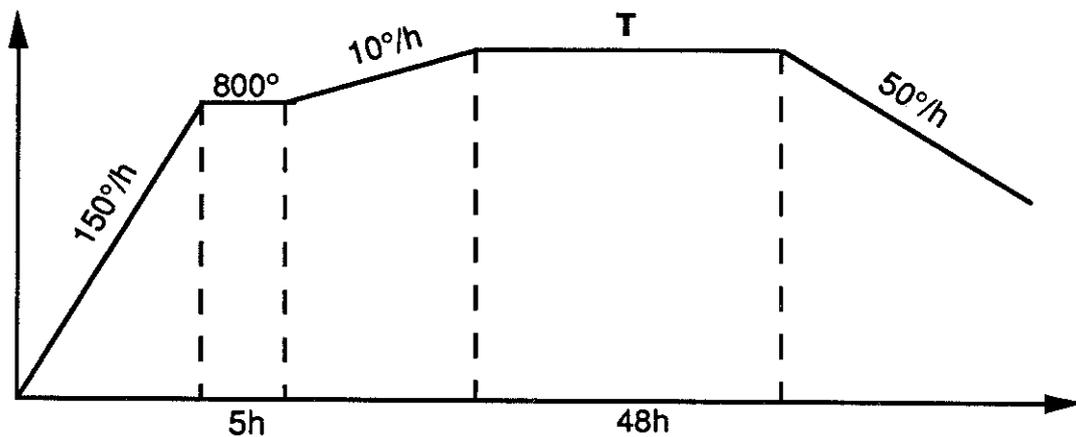


Figure IV-5 Traitement thermique adopté pour étudier l'influence de la température de palier T sur la formation de la phase 2223. Ce traitement est effectué sous air.

Le tableau ci-dessous rassemble les résultats obtenus : l'effet d'écran à 90 K, évalué à partir des courbes d'aimantation (figure IV-6), permet de comparer la proportion de phase supraconductrice jusqu'à 110 K.

T (°C)	855	860	865	870
Effet d'écran à 90 K (% de la valeur théorique)	32	37	24	3

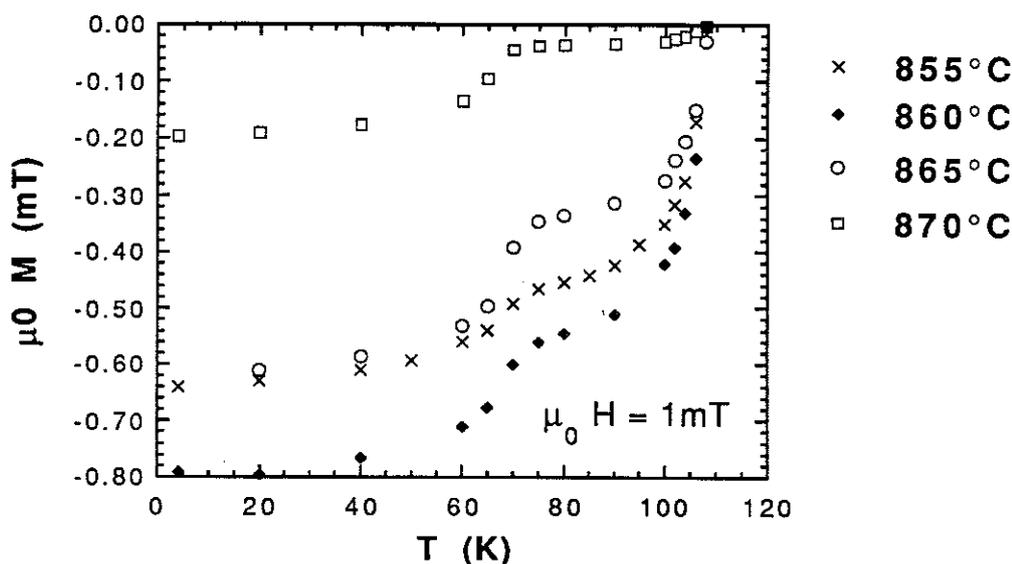


Figure IV-6 Courbes d'aimantation mesurées sous un champ magnétique de 1mT après refroidissement en champ nul, pour des échantillons élaborés à différentes températures T (voir figure IV-5), en partant des proportions correspondant à $0,6 \text{ PbO} + \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

On constate que la proportion de phase 2223 obtenue, de l'ordre de 30% jusqu'à la température de recuit de 865 °C, chute très rapidement lorsqu'on dépasse cette température. Le dépouillement des spectres de diffraction X confirme cette évolution. Ceci est vraisemblablement lié à l'apparition d'une phase liquide vers 870 °C.

Ces résultats montrent également à quel point un traitement thermique très précis est indispensable pour faire apparaître la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Afin d'apprécier la cinétique de formation de cette phase, nous avons effectué des traitements thermiques plus longs, à la température de 865 °C. Les résultats obtenus (figure IV-7) ont été résumés ci-dessous.

t (heures)	48	120	200
Effet d'écran à 90 K (% de la valeur théorique)	24	43	59

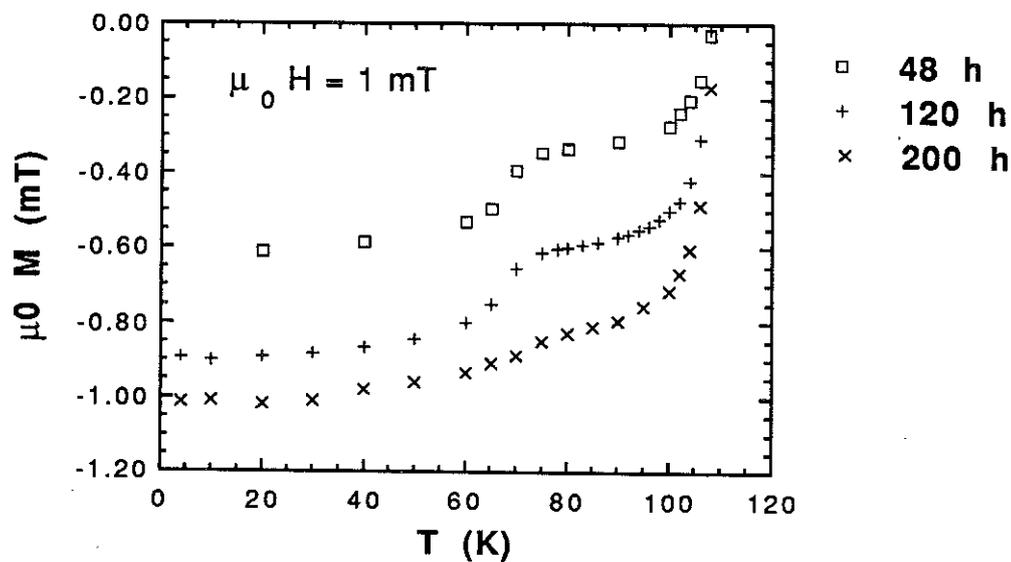


Figure IV-7 Courbes d'aimantation mesurées sous un champ magnétique de 1mT après refroidissement en champ nul, pour des échantillons ayant subi des traitements thermiques de différentes durées t à 865°C, en partant des proportions correspondant à $0,6 \text{ PbO} + \text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Ces résultats montrent que la phase 2223 est vraisemblablement stable à ces températures et que les difficultés rencontrées pour la synthétiser sont surtout liées à une cinétique de formation très lente.

L'examen des échantillons au microscope électronique à balayage permet d'observer une morphologie lamellaire, d'autant plus nette que les traitements thermiques sont prolongés (Figure IV-8a). La croissance cristalline s'accompagne d'un gonflement des échantillons au cours du traitement

thermique et conduit à des densités de l'ordre de 30% de la densité théorique de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Le traitement thermique de 200 heures nous a permis d'aboutir à une proportion de volume supraconducteur à 90 K d'environ 60% (Figure IV-8b). Le diagramme de diffraction X correspond à celui de la phase 2223, mais révèle néanmoins la présence de phases secondaires (2212, 2201, CuO et Ca_2PbO_4) (Figure IV-8c). Cet échantillon a été retenu pour étudier les propriétés supraconductrices du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (paragraphe IV-3).



Figure IV-8a Microstructure lamellaire observée en microscopie électronique à balayage, pour l'échantillon traité 200 heures à 865°C

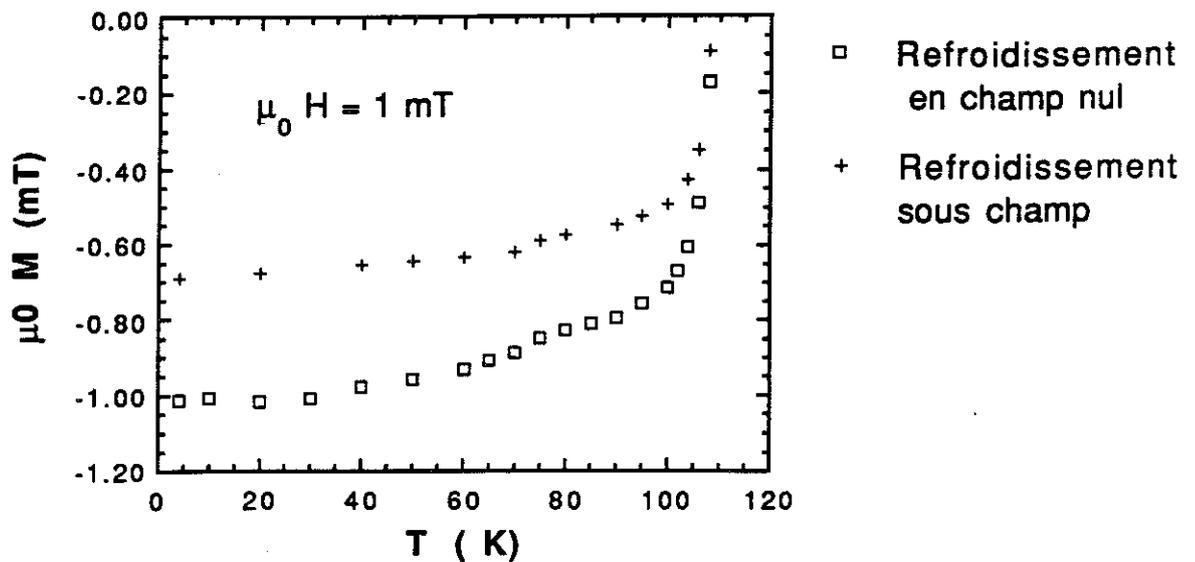


Figure IV-8b Aimantation mesurée en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 mT après refroidissement en champ nul (□) et au cours du refroidissement sous champ (+), pour l'échantillon traité 200 heures à 865°C. On observe une transition étroite à 110 K. La contribution de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ observée en dessous de 75 K est inférieure à 10%.

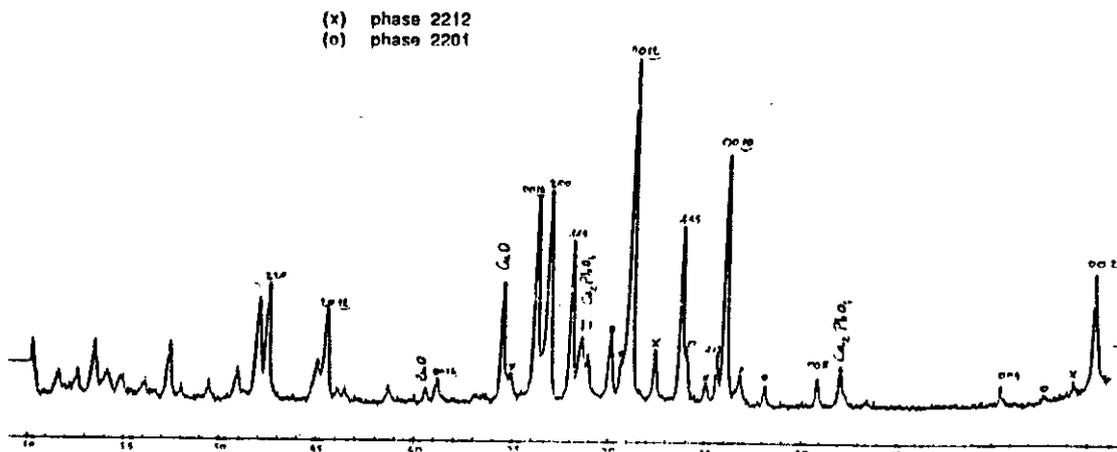


Figure IV-8c Diagramme de diffraction X enregistré pour l'échantillon traité 200 heures à 865°C. Ce diagramme correspond à celui de la phase 2223, avec néanmoins la présence des phases 2201, 2212 et Ca_2PbO_4 .

2-6 Recuits sous atmosphère contrôlée en oxygène

Nous avons constaté que la température critique des deux phases supraconductrices évoluait selon les échantillons :

$70 \text{ K} < T_c < 85 \text{ K}$	pour la phase 2212
$107 \text{ K} < T_c < 115 \text{ K}$	pour la phase 2223

On a alors cherché à mettre en évidence l'influence éventuelle de la teneur en oxygène des échantillons sur la température critique de ces phases. Des recuits sous atmosphère d'argon et d'oxygène ont été effectués sur différents morceaux issus d'un même échantillon préalablement caractérisé par des mesures d'aimantation (figure IV-9).

Ces traitements ont montré clairement l'influence de la teneur en oxygène sur la température critique de la phase 2212. Un recuit sous argon à $400 \text{ }^\circ\text{C}$ permet d'augmenter la température critique de 70 K à 82 K (figure IV-9). Ceci est vraisemblablement lié à un changement de stoechiométrie en oxygène du composé 2212, bien qu'aucune évolution n'ait été décelée sur les spectres de diffraction X.

La température critique de la phase 2223 est beaucoup moins sensible à l'atmosphère de recuit : un écart de 2 K a été observé pour des recuits à 400°C (figure IV-9).

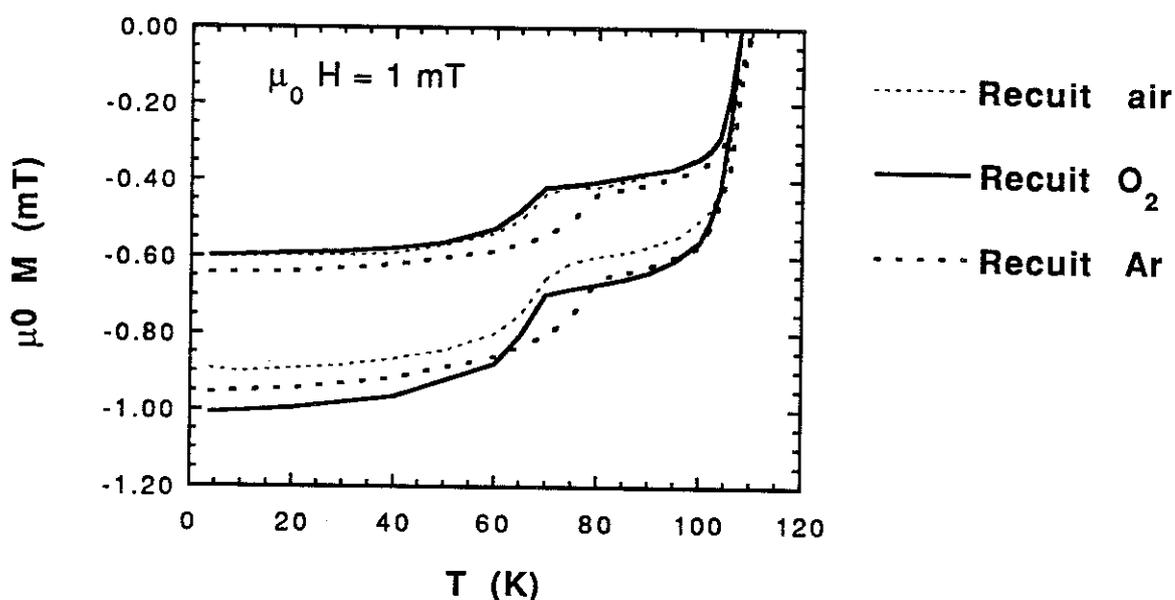


Figure IV-9 Aimantation mesurée en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 mT, après refroidissement en champ nul, pour un échantillon traité 120 heures à 865°C sous air, puis recuit sous argon et sous oxygène à 400°C.

2-7 Synthèse à partir de Ca_2PbO_4

Au cours de la synthèse des échantillons à partir d'oxyde de plomb, nous avons observé la formation des phases 2201, 2212 et Ca_2PbO_4 . Après une calcination de 12 heures à 800°C, aucune trace d'oxyde de plomb n'est plus décelable par diffraction X. Toutefois le spectre est celui d'un mélange mal cristallisé.

Les spectres de diffraction X obtenus après des étapes à 860°C, d'une durée inférieure à 200 heures, montrent clairement la coexistence des phases 2212 et Ca_2PbO_4 au cours de la formation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Afin d'accélérer le processus de formation de la phase 2223, nous avons préparé les composés 2212 et Ca_2PbO_4 que nous avons ensuite mélangés à de l'oxyde de cuivre dans les proportions : $2212 + 0,5\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + \text{CuO}$. Les résultats ont été très concluants puisqu'un traitement thermique de 48 heures à 860°C est alors suffisant pour obtenir

des échantillons comparables à ceux obtenus en 200 heures à partir du mélange calciné 12 heures à 800°C (Figure IV-10).

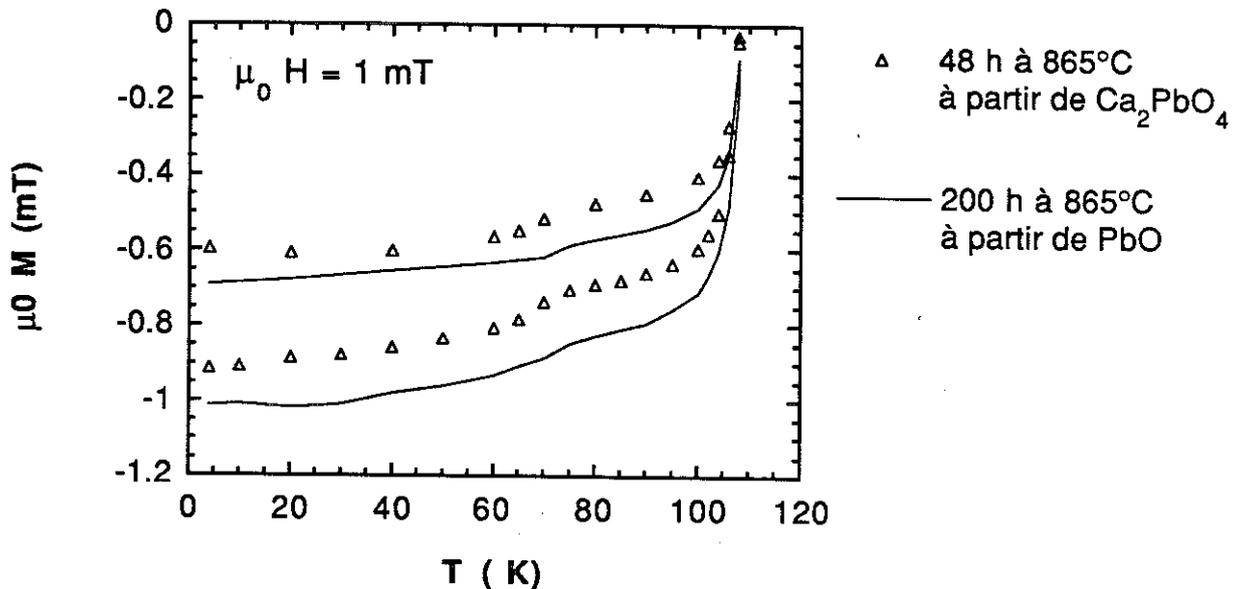


Figure IV-10 Aimantation mesurée en fonction de la température sous un champ magnétique de 1 mT, après refroidissement en champ nul, pour un échantillon préparé à partir de Ca_2PbO_4 traité 48 heures à 860°C, et pour un échantillon préparé à partir de PbO et traité 200 heures à la même température

IV-3 La ligne d'irréversibilité du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Les efforts entrepris pour synthétiser la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ nous ont permis d'aborder très tôt l'étude des propriétés magnétiques et de déterminer la ligne d'irréversibilité de ce composé.

Une ligne d'irréversibilité a été observée pour la première fois par K.A. Müller et al., pour le composé $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [IV-5]. Des mesures d'aimantation effectuées en fonction de la température après un refroidissement en champ nul et au cours d'un refroidissement sous champ

magnétique, permettent de distinguer deux régions dans le diagramme température/champ magnétique (Figure IV-11) :

- une région basse température où l'aimantation est irréversible,
- une région haute température où l'aimantation est réversible.

La température séparant la région réversible de la région irréversible (point D, figure IV-11), est notée T^* . Des mesures d'aimantation effectuées pour différents champs magnétiques permettent de déduire la courbe $T^*(H)$, ou ce qui est équivalent $H^*(T)$, appelée "ligne d'irréversibilité".

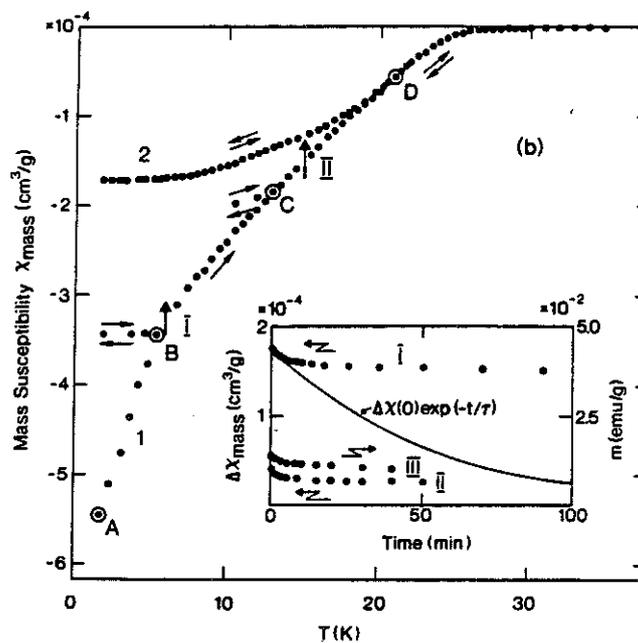


Figure IV-11 Aimantation mesurée sur un composé $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ par K.A. Müller et al. [IV-5], après un refroidissement en champ nul et au cours d'un refroidissement sous champ magnétique. La température séparant la région réversible de la région irréversible est notée T^* .

Une ligne d'irréversibilité a été observée pour le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [IV-6]. Une ligne similaire a également été mise en évidence sur un monocristal de phase 2212, par des mesures mécaniques [IV-7] : la gamme de température sur laquelle on observe une aimantation réversible est beaucoup plus étendue que pour les composés $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Nous avons déterminé la ligne d'irréversibilité du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Le début de cette étude a été présenté dans une publication parue au Journal de Physique, que nous insérons à la fin de ce chapitre. Nous montrons pour la première fois que la ligne d'irréversibilité $H^*(T)$ présente un comportement exponentiel, et ce sur une large gamme de champs magnétiques et de températures, loin de H_{c2} et de T_c (Figure IV-13) :

$$H^*(T) = H_0 \cdot e^{-T/T_0}$$

avec

$$\begin{cases} \mu_0 H_0 = 14,7 \text{ Tesla} \\ T_0 = 13,3 \text{ K} \end{cases}$$

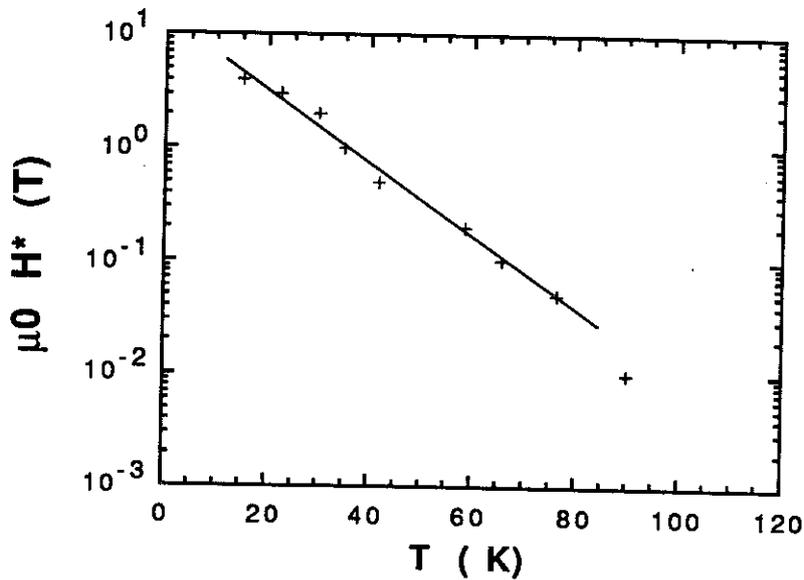


Figure IV-13 Ligne d'irréversibilité $H^*(T)$ déterminée pour le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, à partir des courbes d'aimantation mesurées sous différents champs magnétiques

Près de T_c , nous retrouvons le comportement universel déjà observé pour les composés $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ et $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

$$H^* = H_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2}$$

Ce comportement a été attribué à un phénomène de "flux creep" géant [IV-6 et 8]. Il est expliqué par une énergie de condensation très faible devant l'agitation thermique $k_B T$, du fait de la longueur de cohérence très courte suivant l'axe c .

Une explication en terme d'activation thermique est cependant insuffisante pour expliquer que nous observons une aimantation réversible jusqu'à des températures aussi basses, le rapport $U_0 / k_B T$ devenant alors très grand.

Le comportement exponentiel de la ligne d'irréversibilité nous a conduit à suggérer un effet de proximité intrinsèque : on se représente le composé comme un empilement de feuillets alternativement normaux et supraconducteurs, constitués respectivement des plans SrO-BiO-BiO-SrO et des 3 plans CuO₂ (Figure IV-14).

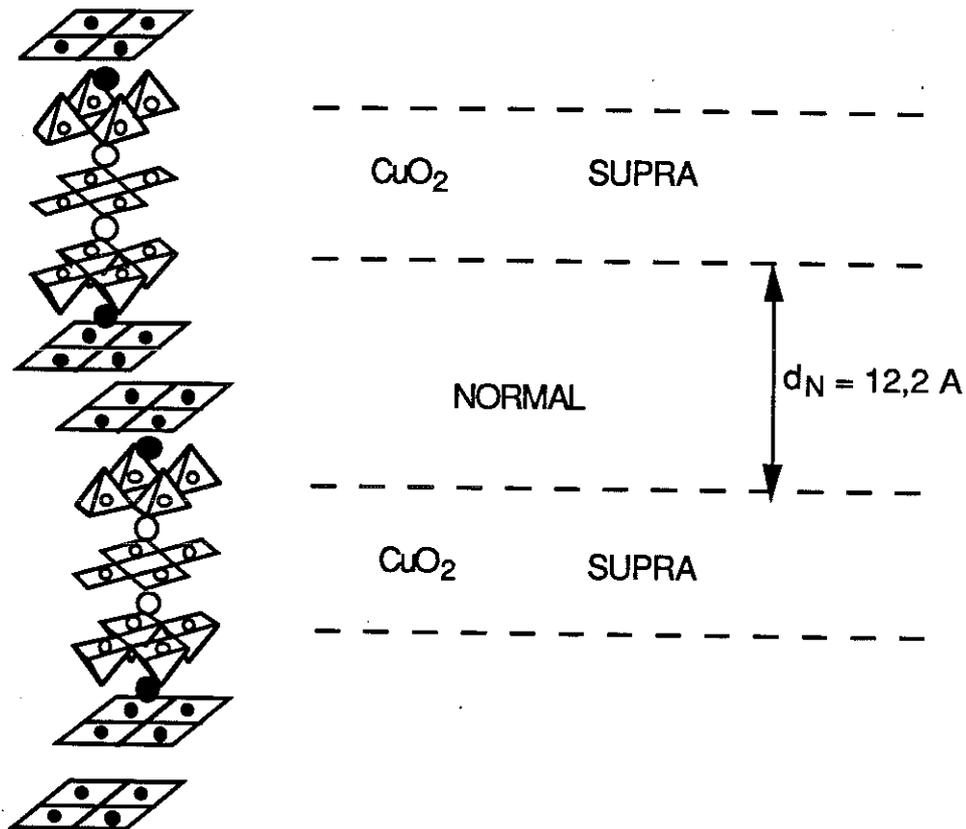


Figure IV-14 Le composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ est représenté par un empilement de feuillets normaux constitués des plans SrO-BiO-BiO-SrO (d'épaisseur d_N) et de feuillets supraconducteurs constitués des trois plans CuO₂

En faible champ magnétique (ou à basse température), la supraconductivité est induite par effet de proximité dans les feuillets normaux. Au-dessus de H^* (ou de T^*), cet effet de proximité est détruit et conduit à un découplage du réseau de vortex entre feuillets supraconducteurs. On observe alors une diminution de l'irréversibilité, soit parce que le piégeage du flux est

affaiblit, soit parce que les parcours de blindage deviennent considérablement plus petits, ce qui correspond typiquement au cas de l'effet de proximité.

Le modèle proposé pour expliquer la ligne d'irréversibilité a conduit B. Giordanengo à étudier, en collaboration avec Alcatel Alsthom Recherche, le comportement de brins multifilamentaires NbTi destinés aux applications en 50 Hz [IV-9]. Dans ces matériaux, la supraconductivité est induite par effet de proximité dans la matrice de CuNi séparant les filaments de NbTi. Certaines analogies avec les supraconducteurs à haute T_c ont pu être mises en évidence, et notamment l'existence d'une ligne d'irréversibilité dont le comportement suit également une loi en $(1-T/T_c)^{3/2}$ près de T_c .

D'après G. Deutscher et P.G. de Gennes [IV-10], le "champ de cassure" au-dessus duquel l'effet de proximité est détruit dans un supraconducteur de type I, varie exponentiellement avec la température suivant la loi :

$$H_b = H_0 e^{-d_N/\xi_N} = \left(\frac{3,8 \phi_0}{2\pi \cdot \mu_0 \xi_N \lambda_N} \right) \exp \left(- \frac{d_N 4\pi^2 k_B T}{h V_{FN}} \right)$$

- d_N représente l'épaisseur des couches normales (pour le composé étudié, la distance entre deux plans CuO_2 séparés par des feuillets SrO-BiO-BiO-SrO est de 12,2 Å),

- ξ_N et λ_N correspondent respectivement à la longueur de cohérence et à la profondeur de pénétration à l'interface entre régions supraconductrices et normales, et V_{FN} à la vitesse de Fermi.

En rapprochant l'expression précédente des résultats expérimentaux, nous obtenons $V_{FN} = 1,33 \cdot 10^8$ m/s. Cette valeur semble tout à fait raisonnable en comparaison de la vitesse de Fermi calculée dans l'état supraconducteur ($V_{FS} = 1,92 \cdot 10^9$ m/s). Il nous est également possible de déterminer le comportement en température de ξ_N et de λ_N :

$$\xi_N \text{ (nm)} = \frac{165}{T \text{ (K)}} \quad \text{et} \quad \lambda_N \text{ (nm)} = 50 \cdot T \text{ (K)}$$

Le comportement linéaire en température de la profondeur de pénétration est parfaitement cohérent avec le modèle proposé par

G. Deutscher et A Kapitulnik [IV-11]. Ils représentent également ces matériaux par un modèle de super-réseau, les feuillets supraconducteurs étant couplés par des jonctions de type Josephson. Sous l'effet des fluctuations thermiques, deux segments de vortex situés de part et d'autre d'une jonction peuvent se déplacer indépendamment l'un de l'autre. Ceci conduit à la création d'un segment de vortex dans le plan de la jonction (Figure IV-15).

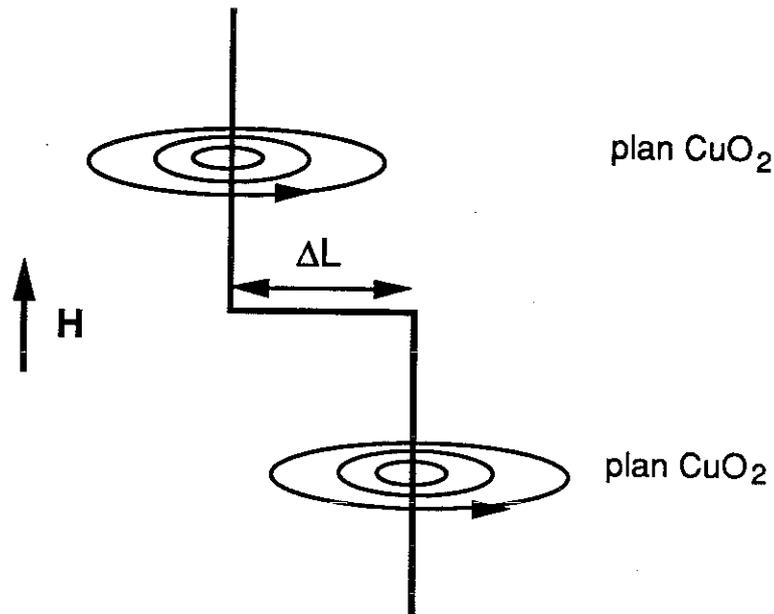


Figure IV-15 Vortex comportant un segment supplémentaire de longueur ΔL entre deux feuillets de plans CuO_2 [IV-11]

En comparant l'expression de l'énergie supplémentaire associée à la création d'une longueur de vortex ΔL à l'agitation thermique $k_B T$, les auteurs calculent un ΔL moyen (noté $\langle \Delta L \rangle$) leur permettant d'exprimer le champ de découplage du réseau de vortex :

$$H_b = \frac{\phi_0}{2\pi \mu_0 \langle \Delta L \rangle \lambda_c} = \frac{\phi_0^3}{8\pi^2 \mu_0^2 k_B T \lambda_{ab} \lambda_c^2}$$

(λ_{ab} et λ_c sont les profondeurs de pénétration associées à des courants critiques d'écrantage développés respectivement dans les plans (a,b) et suivant l'axe c)

En assimilant ce champ de découplage à la ligne d'irréversibilité $H^*(T)$ déterminée expérimentalement, il est possible de calculer λ_c . La figure IV-16 montre que les valeurs ainsi déterminées sont sensiblement les mêmes que celles déduites des lois de l'effet de proximité. On attendait notamment une variation de λ_N linéaire en température : ce comportement est assez bien vérifié dans l'intervalle de température pour lequel s'applique notre modèle .

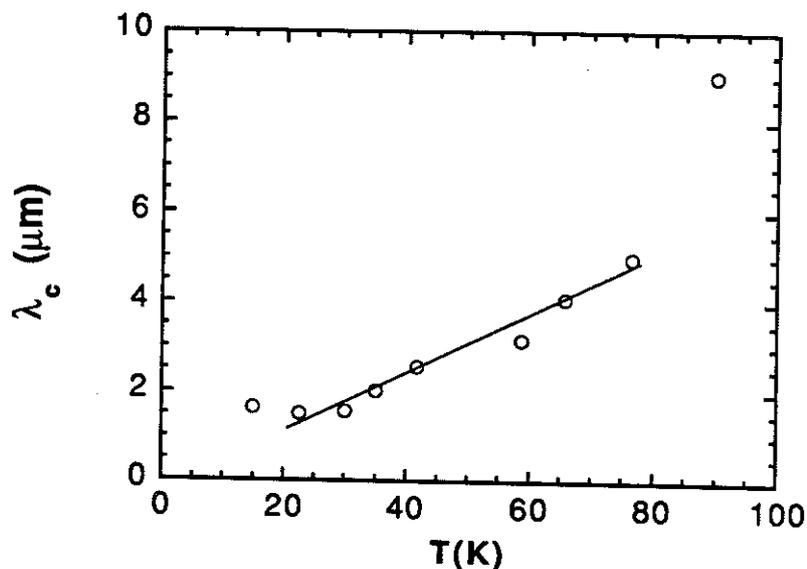


Figure IV-16 Valeurs de λ_c calculées en comparant la loi expérimentale $H^*(T)$ au modèle de G. Deutscher et A. Kapitulnik. (On a supposé que λ_{ab} suivait une loi en $(1-T/T_c)^{-1/2}$, ainsi que le prédit la théorie de Ginzburg-Landau).

La relaxation de l'aimantation a été mesurée à différentes températures, sous un champ magnétique de 100 mT (Figure IV-17). Les expériences ont été effectuées en appliquant le champ magnétique à 4,2 K, puis en réchauffant l'échantillon jusqu'à la température de mesure.

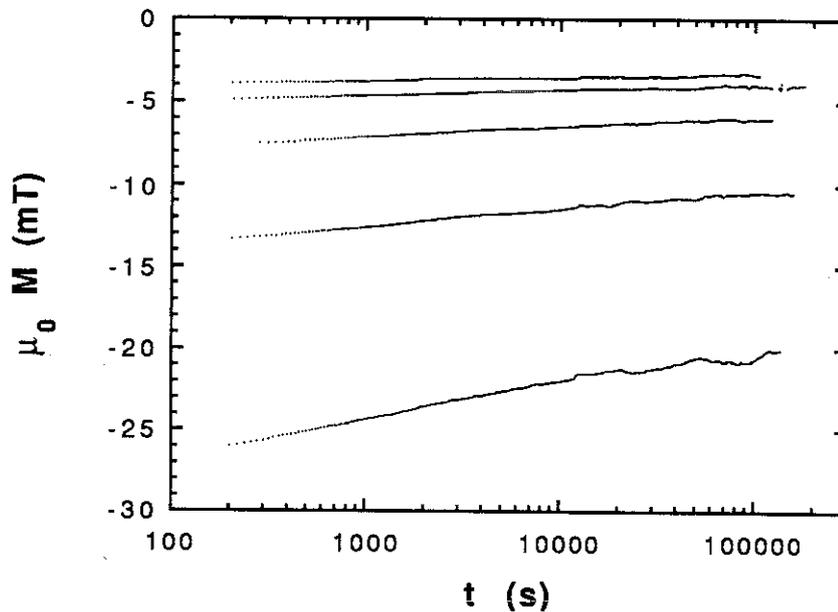


Figure IV-17 Relaxation de l'aimantation mesurée à différentes températures (20 K, 30 K, 40 K, 50 K et 55 K), sous un champ magnétique de 100 mT.

On remarque que l'aimantation relaxe linéairement avec le logarithme du temps, sur tout l'intervalle de température étudié (entre 20 K et 55 K) et sur 3 ordres de grandeur de temps. Ce résultat est parfaitement cohérent avec les travaux de M. Mittag et al. [IV-12], qui attribuent ce comportement à un phénomène d'activation thermique du réseau de vortex. L'aimantation relaxerait suivant une loi du type :

$$\frac{dM}{d\ln t} = j_c \frac{k_B T}{U_0}$$

où U_0 est une énergie d'activation caractéristique d'une barrière de pinning. Le calcul de la vitesse de relaxation ($S=1/M \cdot dM/d\ln t$), permet de déterminer expérimentalement U_0 . La figure IV-18 montre que U_0 croît linéairement jusqu'à 40 K. Au delà, U_0 croît plus rapidement, ce qui pourrait être lié au fait qu'on se rapproche de la région où l'aimantation devient réversible : une relaxation nulle correspond, en apparence, à un U_0 infini.

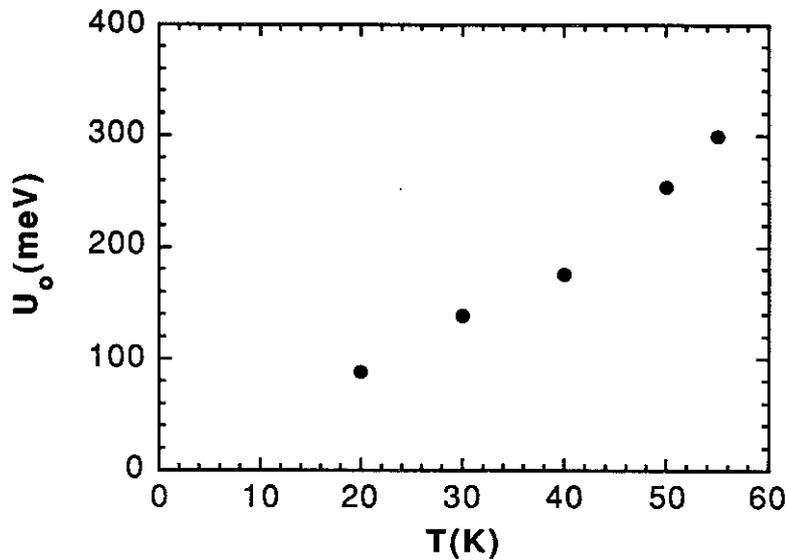


Figure IV-18 Potentiel de piégeage U_0 , déduit du calcul de la vitesse de relaxation $S = 1/M \cdot dM/d \ln t$, en fonction de la température. U_0 croît linéairement en fonction de la température

K. Matsumoto et al. ont étudié la relaxation de l'aimantation au cours du temps, sur des brins multifilamentaires de NbTi [IV-15]. Ils observent également une relaxation linéaire avec le logarithme du temps, qu'ils attribuent à une supraconductivité induite par effet de proximité entre les filaments de NbTi.

IV-4 Conclusions

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé les composés supraconducteurs de formule générale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ pour n variant de 1 à 3 et plus particulièrement la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ qui présente la température critique la plus élevée, aux environs de 110 K.

Cette dernière phase s'est révélée la plus difficile à obtenir : en nous employant à déterminer les conditions précises de synthèse et de traitements thermiques à appliquer aux échantillons, nous avons été parmi les premiers à réaliser des composés présentant un grand volume supraconducteur à 110 K.

L'introduction d'oxyde de plomb, puis la préparation d'un précurseur à partir du composé Ca_2PbO_4 , ont permis d'accélérer la formation de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. La cinétique de formation reste cependant relativement lente. Un procédé d'élaboration permettant d'aboutir à une meilleure homogénéité permettrait sans doute de réduire les problèmes de diffusion et par là-même d'améliorer les résultats.

Ces travaux ont débouché sur l'étude des propriétés magnétiques de la phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Nous avons mis en évidence le comportement exponentiel de la "ligne d'irréversibilité" aux températures intermédiaires.

Nous avons proposé un modèle de super-réseau avec couplage par effet de proximité pour expliquer ce comportement. Ce modèle a notamment été développé d'un point de vue théorique par M. Tachiki et al. [IV-14].

L'hypothèse d'une transition de phase reste à faire partager. Dans le cas du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, l'étude est compliquée par le fait que nous ne disposons pas d'échantillons monocristallins. B. Giordanengo a poursuivi et approfondi cette étude sur des monocristaux de phase $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ [IV-9]. Ses résultats sont en accord avec cette hypothèse. Cependant, la relaxation de l'aimantation pour des temps infinis semble se rapprocher de l'aimantation mesurée au cours du refroidissement sous champ magnétique. Ceci reflète un phénomène de type "verres de vortex", qui conduit probablement à une dépendance de l'énergie au cours du temps comme dans les "verres de spins" [IV-15 et 16].



"The "irreversibility line" of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: a possible breakdown of an intrinsic proximity effect"

J. Phys. France **50** (1989) 2857-2868.

CONCLUSION

Nous proposons une nouvelle voie de texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ à partir de l'état liquide sans surchauffe, en utilisant les précurseurs Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 et CuO , comme amélioration de la technique de texturation par la voie des gradients thermiques. Nous montrons par des mesures de susceptibilité magnétique réalisées au cours du traitement thermique, qu'une phase liquide persiste en dessous de la température de décomposition péritectique de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, jusque vers 825°C .

Nous présentons des mesures d'aimantation en fonction de la température et de l'orientation d'un échantillon produit par la voie des gradients thermiques dans les Laboratoires d'Alcatel Alsthom. Nous montrons qu'il est possible de synthétiser par cette méthode des échantillons dans lesquels les courants supraconducteurs ne sont pas limités à l'intérieur des cristallites, mais se développent à l'échelle de l'échantillon.

Nous avons développé un procédé original de texturation, par l'application d'un champ magnétique au cours de la solidification du composé. Ce procédé a nécessité la mise au point d'un dispositif permettant d'atteindre 1200°C sous 8 teslas. Les résultats que nous avons obtenus démontrent l'existence d'une anisotropie de susceptibilité paramagnétique au voisinage de la température de réaction péritectique pour la phase solide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et pour les composés de terres rares $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, responsable de l'alignement suivant un axe de facile aimantation de cristallites en suspension dans l'argent liquide.

Nous montrons également qu'un champ magnétique de l'ordre de quelques teslas est suffisant pour contrôler la texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ au cours du refroidissement lent depuis l'état liquide. Cette méthode permet d'obtenir des courants critiques de transport très élevés.

Avant de terminer la mise au point de notre dispositif de texturation sous champ magnétique, nous avons préparé, très tôt après leur découverte, des échantillons présentant une proportion importante de phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_c=110\text{ K}$). L'étude des propriétés magnétiques a permis de montrer le comportement exponentiel de la ligne d'irréversibilité $H^*(T)$ aux températures intermédiaires. Un modèle de super réseau constitué de feuillets alternativement supraconducteurs et normaux, où la supraconductivité est induite par effet de proximité, a été développé.

Références Bibliographiques

Chapitre I

- [I-1] J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys.* **B64**, 189 (1986)
- [I-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)
- [I-3] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost et B. Raveau.
Z. Phys. **B68**, 421 (1987)
- [I-4] H.Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutumi and T. Asano.
J. J. A. P. **27**, L209 (1987).
- [I-5] Z.Z. Scheng, A.M. Hermann, A. El Ali
Phys. Rev. Lett **60**, 937 (1988)
- [I-6] Z.Z. Scheng, A.M. Hermann
Nature **332**, 138 (1988)
- [I-7] P. Bordet, Thèse d'état, 1989.
- [I-8] J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Souberyoux, J.L. Tholence, R. Tournier
Europhys. Lett. **3**, 1301, (1987)
- [I-9] P. Strobel, J.J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio and J. L. Tholence
Nature **327**, 306 (1987)
- [I-10] R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewat, B. Batlogg, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krasewski, W.F. Peck, L.W. Rupp,
Physica C **165**, 419 (1990)
- [I-11] C. Michel, M. Hervieu, B. Raveau.
Journées d'étude SEE Caen, (1988).
- [I-12] P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chaillout, J. Chenevas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau and M. Marezio
Physica C, **156**, 189 (1988)
- [I-13] J. M. Tarascon, W. R. McKinnon, P. Barboux, D. M. Hwang, B. G. Bagley, L. H. Greene, G. Hull, Y. le Page, N. Stoffel, M.Giroud.
Phys. Rev. **B38**, 8885 (1988)
- [I-15] T. R. Dinger, T.K. Worthington, W. J. Gallagher and R. L. Sandstrom
Phys. Rev. Lett **58**, 2687 (1987)

- [I-16] O. Laborde, P. Monceau, M. Potel, P. Gougeon, J. Padiou, J.C. Levet and H. Noël
Solid State Comm. **67**, 609 (1988)
- [I-17] L. Schultz, B. Roas, P. Kummeth and G. Saemann-Ischenko
IEEE Transactions on Magnetics **64**, 479 (1990)
- [I-18] B. Roas, L. Schultz and G. Saemann-Ischenko
Phys. Rev. Lett **64**, 479 (1990)
- [I-19] M. Tachiki and S. Takahashi
Solid State Comm. **70**, 291 (1989)
- [I-20] H. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase, T. Morimoto
IEEE Trans. on Magn., **27** (1991)
- [I-21] W. K. Kwok, U. Welp, S. Flechler, K. G. Vandervoort, G. W. Crabtree, J. Z. Lin, J. Brooks, J. Hettinger, S. T. Hannahs, J. Donney
Superconducting Sci. Technol. **4**, S106 (1991)
- [I-22] D. Feinberg, C. Villard
Phys. Rev. Lett. **65**, 919 (1990)
- [I-23] W.E. Lawrence and S. Doniach
Proceedings of LT12, 361 (1971)
Ed. E. Kanda, Academic Press of Japan, Kyoto
- [I-24] V. L. Ginzburg and L. D. Landau
Zh. Eksperim. i Teor. Fiz **20**, 1064 (1950)
- [I-25] J. R. Clem
Physica C **162-164**, 1137-1142 (1989)
- [I-26] G. J. Dolan F. Holzberg, C. Feild, T.R. Dinger
Phys. Rev. Lett **62**, 2184 (1989)
- [I-27] G. W. Crabtree, W. K. Kwok, U. Welp, A. Umezawa, K. G. Vandervoort, S. Flesher, J. Donney, Y. Fang, J. L Liu
International Workshop on Electronic Properties and Mechanisms in High T_c Superconductors, July 29-31, 1991, Tsukuba, Japan
- [I-28] A. Umezawa, G. W. Crabtree, J. Z. Liu, J. Z. Moran, T. J. Malik, S. K. Numez, L. H. Kwok, W. L. Sowers
Phys. Rev. **B38**, 2843 (1988)
- [I-29] U. Welp, W. K. Kwork, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort and J. Z. Liu
Phys. Rev. Lett **62**, 1908 (1989)
- [I-30] D. E. Farrel, S. Bonham, J. Forest, Y. C. Chang, P. Z. Jiang, K. G. Vandervoort, D. J. Lam, V. G. Kogan
Phys. Rev. Lett **63**, 782 (1989)

- [I-31] C. P. Bean
Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964)
- [I-32] E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer and J.V. Waszczak
Appl. Phys. Lett. **55**, 283 (1989)
- [I-33] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart
Phys. Rev. **B41**, 4038 (1991)
- [I-34] A. Février, J. Cave "Journées du club Crin Cryogénie-Supraconductivité", juin 1989, Toulouse.
R. L. Peterson, J. W. Ekin
Phys. Rev. **B37**, 9848 (1988)

Chapitre II

- [II-1] R.S. Roth, K.L. Davis and J.R. Dennis
Adv. Ceram. Mat. **2**, 303-312 (1987)
- [II-2] T. Aselage and K. Keefer
J. Mater. Res. **3**, 1279-1291 (1988)
- [II-3] E. Beaugnon. Thèse de l'INP de Grenoble, à paraître.
- [II-4] M. Murakami, M. Morita, K. Doi, K. Miyamoto and H. Hamada
J.J.A.P. **28**, L399-L401 (1988)
- [II-5] D.L. Kaiser, F. Holtzberg, M.F. Chisholm and T.K. Worthington
J. Cryst. Growth **85**, 593 (1987)
- [II-6] S. Jin, T.M. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott and R.A. Fastnacht
Phys. Rev. **B37**, 7850-7853 (1987)
- [II-7] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun
Appl. Phys. Lett. **54**, 2352-2354 (1989)
- [II-8] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto
J.J.A.P. **28**, 1189-1194 (1989)
- [II-9] R.L. Meng, C. Kanalidis, Y.Y. Sun, L. Gao, Y.K. Tao, P.H. Hor and C.W. Chu
Nature **345**, 326-328 (1990)
- [II-10] M. Murakami
Mod. Phys. Lett. **B4**, 163-179, (1990)
- [II-11] O. Laborde, J.L. Tholence, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, J.J. Capponi, C. Michel, J. Provost
Solid State Comm. **63**, 1169 (1987)

- [II-12] Zhou Lian, Zhang Pingxiang, Wang Keguang, Wang Jingrong,
Wu Xiaozu
Supercond. Sci. Technol. **3**, 490 (1990)
- [II-13] V. Winter, Thèse de l'Université d'Orsay (1992)
- [II-14] M. Daeumling, J.M. Seuntjens and D.C. Larbalestier
Nature **346**, 332-335 (1990)
- [II-15] H. Hillman and Hanck
Proc. Appl. Superconductivity Conf. Annapolis, Md. May, 429 (1972)
- [II-16] H. Ullmaier
"Irreversible Properties of type II Superconductors", Springer-Verlag
Berlin, Heidelberg, New-York, (1975)

Chapitre III

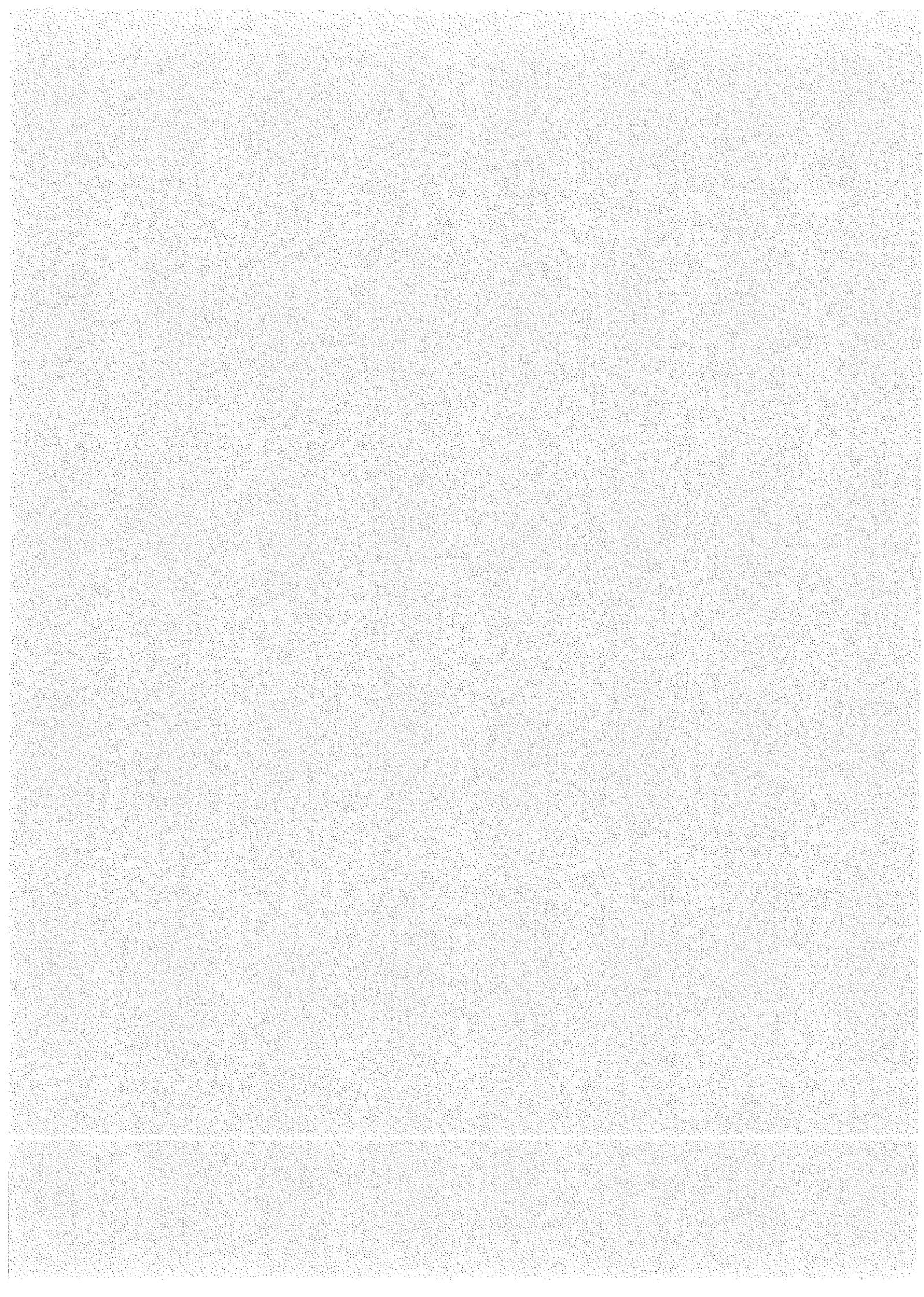
- [III-1] K. Terashima, T. Katsumata, F. Orito and T. Fukuda
Japan J. Appl. Phys. **23**, L 302 (1984)
- [III-2] C. W. Chen
Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials
Ed. E. P. Wohlfarth
- [III-3] M. Yu Abritska ,V. Kh. Vitola, Ya. Kh. Karklin, A. E. Mikelson,
V. N. Moshnyaga and S. I. Seminet
Magnitnaya Gidiodinamika **3**, 125 (1976)
- [III-4] L.D. Landau and E.M. Lifshits
Electrodynamics of Continuous Media, Addison-Wesley (1960)
- [III-5] D.C. Johnson
Physica C **153-155**, 572-577 (1988)
J. Rossat-Mignot, L. P. Regnault, C. Vettier, P. Burlet, J. Y. Henri and
G. Lapertot
Physica **B169**, 55-65 (1991)
D. Petitgrand and G. Collin
Physica C **153-155**, 192-193 (1988)
- [III-6] K. Fukuda, S. Shamoto, M. Sato and K. Oka
Solid State Comm. **65**, 1323-1328 (1988)
- [III-7] A. Junod, A. Bezingé and J. Müller
Physica C **152**, 50-64 (1988)
- [III-8] T.R. Mc Guire, T.R. Dinger, P.J.P. Freitas, W.J. Gallagher,
T.S. Plaskett, R.L. Sandstrom and T.M. Shaw
Phys. Rev. **B36**, 4032-4035 (1987)
- [III-9] M.M. Arjomand and D.J. Machin

- C. R. A. S., 1061-1066 (1975)
- [III-10] M. Miljak, G. Collin and A. Hamzic
J.M.M.M. **76 & 77**, 609-611 (1988)
- [III-11] M. Onoda, M. Sera, K. Fukuda, S. Kondoh and M. Sato
Solid State Comm. **66**, 189-193 (1988)
- [III-12] J.M. Tarascon, W.R. Mc Kinnon, L.H. Greene, G.W. Hull and
E.M. Vogen
Phys. Rev. **B36**, 226-234 (1987)
- [III-13] H.L. Luo, S.M. Green, C. Jiang, Yu Mei and C. Politis
Metallurgical Transactions A **19A**, 734-738 (1988)
- [III-14] D.E. Farrell, B.S. Chandrasekhar, M.R. De Guire, M.M. Fang, IV.G.
Kogan, J.R. Clem and D.K. Finnemore
Phys. Rev. **B36**, 4025 (1987)
- [III-15] J.M. Ferreira, M.B. Maple, H. Zhou, R.R. Make, B.W. Lee,
C.L. Seaman, M.W. Kuric and R.P. Guertin
J. Appl. Phys. **A47**, 105-110 (1988)
- [III-16] M. Guillot, J.L. Tholence, A. Marchand, G. Chouteau, M. Potel,
P. Gougeon, H. Noel and J.C. Levet
Physica B **155**, 140-144, (1989)
- [III-17] J.L. Tholence, H. Noel, J.C. Levet, M. Potel, P. Gougeon, G. Chouteau
and M. Guillot
Physica C **153-155**, 1479 (1988)
- [III-18] J.D. Livingston, H.R. Hart and W.P. Wolf
J. Appl. Phys. **64**, 5806-5808 (1988)
- [III-19] P. Boutron
Thèse d'Etat à l'Université de Grenoble, 1969
- [III-20] L.G. Schulz
J. Appl. Phys. **20**, 1030 (1949).
- [III-21] M. Ingold
Thèse de l'Université J. Fourier, Grenoble (1990)

Chapitre IV

- [IV-1] A. Sulpice
Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Grenoble
- [IV-2] M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda,
Y. Tomii, and H. Mazaki
J. J. A. P. **27**,1041 (1988)
- [IV-3] M. Mizuno, H. Endo, J. Tsuchiya, N. Kijima, A. Sumiyama, and Y.
Oguri
J. J. A. P. **27**,1225 (1988)
- [IV-4] H. Nobumasa, T. Amira, K. Shimizu, Y. Otsuka, Y; Murata and T. Kawai
J.J.A.P. **28**, L57 (1975)
- [IV-5] K.A. Müller, M. Takashige and J.G. Bednorz
Phys. Rev. Lett. **58**, 1143 (1987)

PUBLICATIONS



1 - *"New superconducting oxides in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system :
magnetic measurements and structural determination"*
Journal de physique, Colloque C8, 49, Décembre 1988.

NEW SUPERCONDUCTING OXIDES IN THE Bi-Sr-Ca-Cu-O SYSTEM: MAGNETIC MEASUREMENTS AND STRUCTURAL DETERMINATION

P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chailout, J. Chenavas, B. Giordanengo¹, M. Godinho¹, A. W. Hewat², E. A. Hewat³, J. L. Hodeau, P. Lejay¹, M. Marezio⁴, P. De Rango¹, A. M. Spieser, A. Sulpice¹, J. L. Tholence¹, R. Tournier¹ and D. Tranqui

Laboratoire de Cristallographie, CNRS, associé à l'U.J.F.-G., 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

Abstract. - Detailed neutron diffraction structure analysis of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ is reported. The effects of Pb-substitution on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ are discussed, and magnetization measurement results on the 110 K phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system are given.

Since the discovery of high T_c superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system [1], two superconducting phases have been unambiguously identified, namely $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ ($T_c \approx 10$ K) and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c \approx 80$ K), hereafter denoted as 2201 and 2212. The presence of transition temperatures around 110 K in mixed phase samples suggested the existence of a third phase, the composition of which could be 2223, based on an analogy with the later discovered thallium compounds [2]. We report here a detailed structural analysis of the 2212 phase and physical characterizations of the 110 K phase.

Three alternative models for the structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ were first proposed on the basis of X-ray single crystal diffraction data [3]. Then, Bordet *et al.* [4] used powder neutron diffraction to show that the double Bi-O layers do not adopt the usual Aurivillius structure, but are arranged in an NaCl-type structure. The problem with this model, refined in the Fmmm space group, is that the in-plane Bi-O distances are too long to satisfy the normal Bi^{3+} coordination. In fact, these oxygens appear disordered in this model. We show here a more precise analysis of our neutron data allowing a better determination of the Bi co-ordination.

As the space group Amaa or its non-centric subgroup A2aa have been confirmed by convergent beam electron diffraction [5], the neutron data were refined in Amaa by permitting all atoms to move off the y -axis special position of the Bordet *et al.* structure taken as the starting model. Only the BiO plane oxygen O3 (which appeared "disordered" in Fmmm) was much displaced. In Amaa, the best refinement was obtained by splitting O3 between two sites either side of the center of the Bi-square. In an attempt to remove the need for split atoms, we simply removed the center of symmetry (space group A2aa). O3 was then not constrained in any way, and immediately moved to occupy

a position close to a pair of Bi atoms. As these refinements were carried out in the subcell, they cannot take into account the displacements of the Bi atoms related to the existence of the ≈ 4.7 Å superstructure along the a -axis.

In the resulting structure (see Tab. I), each Bi has three close oxygen neighbours at between 2.12 Å and 2.28 Å, opposite to the Bi^{3+} "lone pair". This coordination is more satisfactory than that obtained with Fmmm, and all Bi remains essentially Bi^{3+} , as there is no experimental evidence for Bi^{5+} . The formula is close to $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

The substitution of Bi by Pb in the 2201 and 2212 phases as also been studied. It was found in both cases that as much as 0.4 Pb per unit formula can be incorporated without detection of extra phases by X-ray powder diffraction. Preliminary a.c. susceptibility measurements on powder and single crystal samples of both phases have been performed. They seem

Table I. - Atom positions, thermal and occupancy factors, Bi-O and Cu-O distances (Å) for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

Atom	x	y	z	B	n
Bi 8d	0	0.239(3)	0.4454(2)	4.5(2)	7.5(2)
Ca 4c	0	1/4	1/4	1.8(3)	3.9(2)
Sr 8d	0	0.737(2)	0.3586(2)	2.9(2)	8.3(2)
Cu 8d	0	0.264(2)	0.3041(2)	2.0(1)	8.7(2)
O11 8d	1/4	-0.011(4)	0.3109(2)	0.5(1)	8
O12 8d	1/4	0.496(5)	0.2905(2)	0.5	8
O2 8d	0	0.269(5)	0.3772(5)	5.4(4)	7.4(2)
O3 8d	0.378(6)	0.359(6)	0.4397(6)	9.6(9)	8.6(2)

Bi -O2	2.12(2)	Cu -O11	2.03(2), 1.94(2)
Bi -O3	2.15(3)	Cu -O12	1.90(2), 1.92(2)
Bi -O3	2.28(2)	Cu -O2	2.26(2)

$$a = 5.4095(4)\text{Å}, b = 5.4202(4)\text{Å}, c = 30.9297(25)\text{Å}$$

¹C.R.T.B.T., CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France.

²Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex, France.

³CEA, IRDI, D. LETI, CENG, 85X, 38041 Grenoble, France.

⁴Also at AT&T Bell Laboratories, Murray Hill, NJ 07974, U.S.A.

to indicate an increase of T_c for the Pb-substituted 2201 phase, and a ≈ 100 K transition for the Pb-substituted 2212 samples (Fig. 1). X-ray precession photographs and electron diffraction studies reveal the presence of superstructures for both phases which are different from those observed with the corresponding unsubstituted compounds.

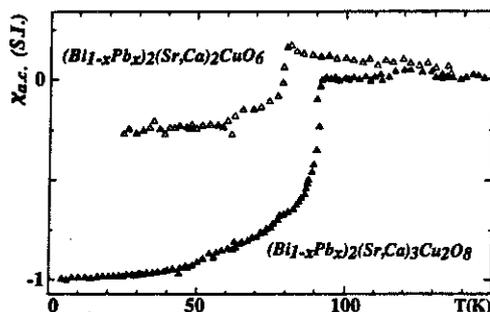


Fig. 1. - A.c. susceptibility curves for Pb substituted 2212 and 2201 polycrystalline samples.

It is now confirmed that a series of superconducting compounds of formula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ exists with $n = 1, 2, 3$. A crystal of the $n = 3$ phase has been observed to be superconducting at 103 K [2]. This result confirms other analyses which have shown the presence of a minor phase of this composition in superconducting samples containing simultaneously the major phase 2212 with a T_c of 85 K and a small fraction of the sample having a transition around 110 K [6].

We have prepared samples starting from different compositions of Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 and CuO at different firing temperatures and annealing times. The largest fraction of the superconducting phase having a T_c of 110 K that we have obtained reaches 15 % of the sample volume. The powders of initial composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ were fired at 800 °C for 12 hours in air and after grinding, a second firing of 12 hours at 865 °C in oxygen was applied to the pressed pellets. A fraction of about 1 % of superconducting phase at 110 K was obtained. By annealing in oxygen at 880 °C for 48 hours, this fraction has increased up to 15 %.

The Meissner and the screening effects are always identical between 90 K and 110 K as observed in figure 2 in all our samples. This property shows that the superconductivity observed below 110 K takes place in a well-crystallized phase, in agreement with other findings. No enhancement of H_{c1} is observed. Then, this superconductivity is established in crystallites having dimensions larger than the London penetration depth. The reversibility of the magnetization versus field and temperature gives us the opportunity of studying the thermodynamical properties of this phase. The condensation energy is given by the area under the mag-

netization curve:

$$\int_0^{H_{c2}} (M_s - M_n) dH = -H_c^2/8\pi.$$

A minimum value for this area can be extrapolated in high fields at different temperatures. The volume fraction of the sample having $T < T_c < T + dT$ is assumed to be dT/T_{c0} with $T_{c0} = 110$ K. This distribution leads to a linear decrease of the superconducting volume with temperature as observed in figure 2. If the thermodynamical critical field is assumed to vary as $H_c = H_0 (1 - (T/T_c)^2)$, there is a simple relation between the specific heat coefficient γ , T_c and H_0 : $H_0^2 = 2\pi\gamma T_c^2$. Assuming that the particles of the distribution have the same γ but different T_c 's, we can calculate using this distribution the mean square of H_c :

$$H_c^2 = 2\gamma/T_{c0} (T_{c0}^3/3 - 2T^2T_{c0} - T^4/T_{c0}^4 + 8/3T^3/T_{c0}^3).$$

We have determined a minimum of H_c^2 at different temperatures, and deduced a minimum γ value of about 10 mJ/mole.K² using the magnetization curves obtained at 100, 95 and 90 K. Such a γ value is similar to that already evaluated for the 2212 phase from specific heat measurements around 85 K [7].

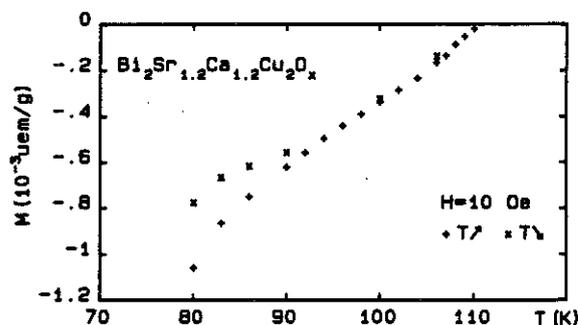


Fig. 2. - The zero-field cooled susceptibility (+) and the field-cooled susceptibility (x) in 10 Oe plotted versus temperature. The increase of the superconducting volume below 85 K is due to the "2212" phase. The total susceptibility of this powder sample corresponds to ≈ 70 % of superconducting volume at 4 K.

- [1] Maeda, H. *et al.*, to appear in *J.J.A.P. Lett.* **27**, 2 (1988);
Michel, C. *et al.*, *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- [2] Tarascon, J. M. *et al.* (1988) preprint.
- [3] Subramanian, M. A. *et al.*, *Science* **239** (1988) 1015;
Sunshine, S. A. *et al.* (1988) preprint;
Tarascon, J. M. *et al.*, *Phys. Rev.* (1988) in press.
- [4] Bordet, P. *et al.*, *Physica C* (1988) in press.
- [5] Withers, R. L. *et al.*, *J. Phys. C* **21** (1988) L417.
- [6] Tallon, J. L. *et al.*, *Nature* **333** (1988) 153;
Zandbergen, H. W. *et al.*, *Nature* **332** (1988) 620.
- [7] Fisher, R. A. *et al.* (1988) preprint.

2 - *"Superconductivity up to 110 K in Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ compounds"*

Revue. Phys. Appl. 24 (1989) 485-488.

Classification
 Physics Abstracts
 74.70

Superconductivity up to 110 K in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ compounds

P. Lejay ⁽¹⁾, P. de Rango ⁽¹⁾, A. Sulpice ⁽¹⁾, B. Giordanengo ⁽¹⁾, R. Tournier ⁽¹⁾, R. Retoux ⁽²⁾, S. Deslandes ⁽²⁾, C. Michel ⁽²⁾, M. Hervieu ⁽²⁾ and B. Raveau ⁽²⁾

⁽¹⁾ Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

⁽²⁾ Laboratoire de Cristallographie et de Chimie du Solide, ISMRA, Université de Caen, 14032 Caen, France

(Reçu le 9 décembre 1988, accepté le 2 février 1989)

Résumé. — Nous avons étudié dans le système Bi-Sr-Ca-Cu-O le composé responsable de la supraconductivité jusqu'à 110 K, de formule idéale $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Les mesures d'aimantation montrent la présence de deux phases dans les échantillons, avec des transitions à 80 K et 110 K. En faisant varier la composition et les traitements thermiques de ces échantillons, nous avons réussi à augmenter la proportion de la phase supraconductrice jusqu'à 110 K. L'effet Meissner atteint 30 % de $-3/8 \pi$ à 90 K pour les échantillons non dopés et 50 % pour ceux dopés au plomb. La grande réversibilité des courbes d'aimantation en fonction du champ au voisinage de T_c nous a permis d'évaluer le champ critique thermodynamique. Celui-ci conduit à un coefficient de chaleur spécifique électronique similaire à celui des composés YBaCuO.

Abstract. — In the Bi-Sr-Ca-Cu-O system, we have studied the compound with the ideal formula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, responsible for the superconductivity up to 110 K. The magnetic measurements reveal the presence of two phases in the samples with superconducting transitions up to 80 K and 110 K. By varying the composition and the thermal treatment of those samples, we have succeeded in increasing the amount of the superconducting phase with T_c up to 110 K. The Meissner effect reaches 30 % of $-3/8 \pi$ at 90 K for the undoped samples and more than 50 % for the samples doped with Pb. Because of the high reversibility of the magnetization *versus* magnetic field around T_c , we have evaluated the critical thermodynamic field. This one gives an electronic specific heat coefficient similar to the one of YBaCuO compounds.

Introduction.

A few time after the discovery of superconductivity below 20 K in the Bi-Sr-Cu-O system [1], Maeda *et al.* reported a bulk superconductivity up to 85 K and the presence of traces of superconductivity up to 110 K in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system [2].

The $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ compound was rapidly identified as the 85 K-superconducting phase [3, 4]. The formula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ was proposed for the 110 K-superconducting phase by Tarascon *et al.* who succeeded in isolating a small crystal [5]. These compounds belong to a family of general formula $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$. When $n = 1$, $T_c = 20$ K; when $n = 2$, $T_c = 85$ K; and when $n = 3$, $T_c = 110$ K.

However, the 110 K-superconducting phase is found to be hard to stabilize: no single-phased compounds have been obtained. Up to now this last phase only appears in some samples and in very small amounts. Before studying the physical properties of this phase, we thought it was necessary to increase its amount.

The measurement of the Meissner effect at 90 K has been used to evaluate the amount of the 110 K superconducting phase in our samples. By varying the nominal composition and the thermal treatments of the samples, we succeeded in raising it from 1 % to 15 %, then 30 % and finally 52 % of $-1/4 \pi(1 - n)$ where n , the demagnetization coefficient is assumed to be 1/3, corresponding to an assembly of independent spherical particules.

Undoped samples.

Different compositions were obtained by solid-state reactions of Bi_2O_3 , CuO, SrCO_3 et CaCO_3 powders mixtures. The powder mixtures are calcinated under air, 24 hours at 800 °C. After grinding and pressing the calcinated powders into pellets, different heat treatments are applied. We obtained the following results :

a sample (A) with nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ was heated 15 days at 800 °C, followed by natural cooling of the furnace to the

room temperature. The Meissner effect at 90 K is 6 % of $-3/8 \pi$;

a sample (B) with nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_x$ was heated 48 hours at 880 °C, followed by natural cooling of the furnace to the room temperature. The Meissner effect at 90 K is now 15 % ;

a sample (C) with nominal composition $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ was heated 120 hours at 870 °C, followed by a slow cooling at a rate of 50 °C/h. The Meissner effect at 90 K reaches 30 % of $-3/8 \pi$.

The measurement of the magnetization *versus* the temperature in a constant magnetic field of 10 Oe clearly reveals the presence of two superconducting phases with $T_c = 80$ K and $T_c = 110$ K (Fig. 2a). Our best samples reach 30 % of 110 K superconducting phase.

However, the X-ray diffraction pattern of these compounds corresponds to a structure with $n = 2$ in the bismuth family. But the peaks corresponding to

the $n = 3$ structure, especially the 002 peak (corresponding to $2q = 4.7$ degrees in the Fig. 1) could not be seen.

This phenomenon can be discussed as follow : in our samples, the $n = 3$ phase only exists as inter-growth defects of the $n = 2$ phase. The very small extent of those defects cannot be revealed by X-ray diffraction. This result could be also related to the paper of Tarascon *et al.* who proposed that this superconducting phase grow at the surface of the grains.

Lead doped samples.

Furthermore, we noticed that the formation of the 110 K-superconducting phase was particularly sensitive to the annealing temperature. Problems of reproducibility of the annealing exist. Then we tried to introduce lead oxyde, as reported by Kijima *et al.* [6], in order to stabilize the 110 K phase.

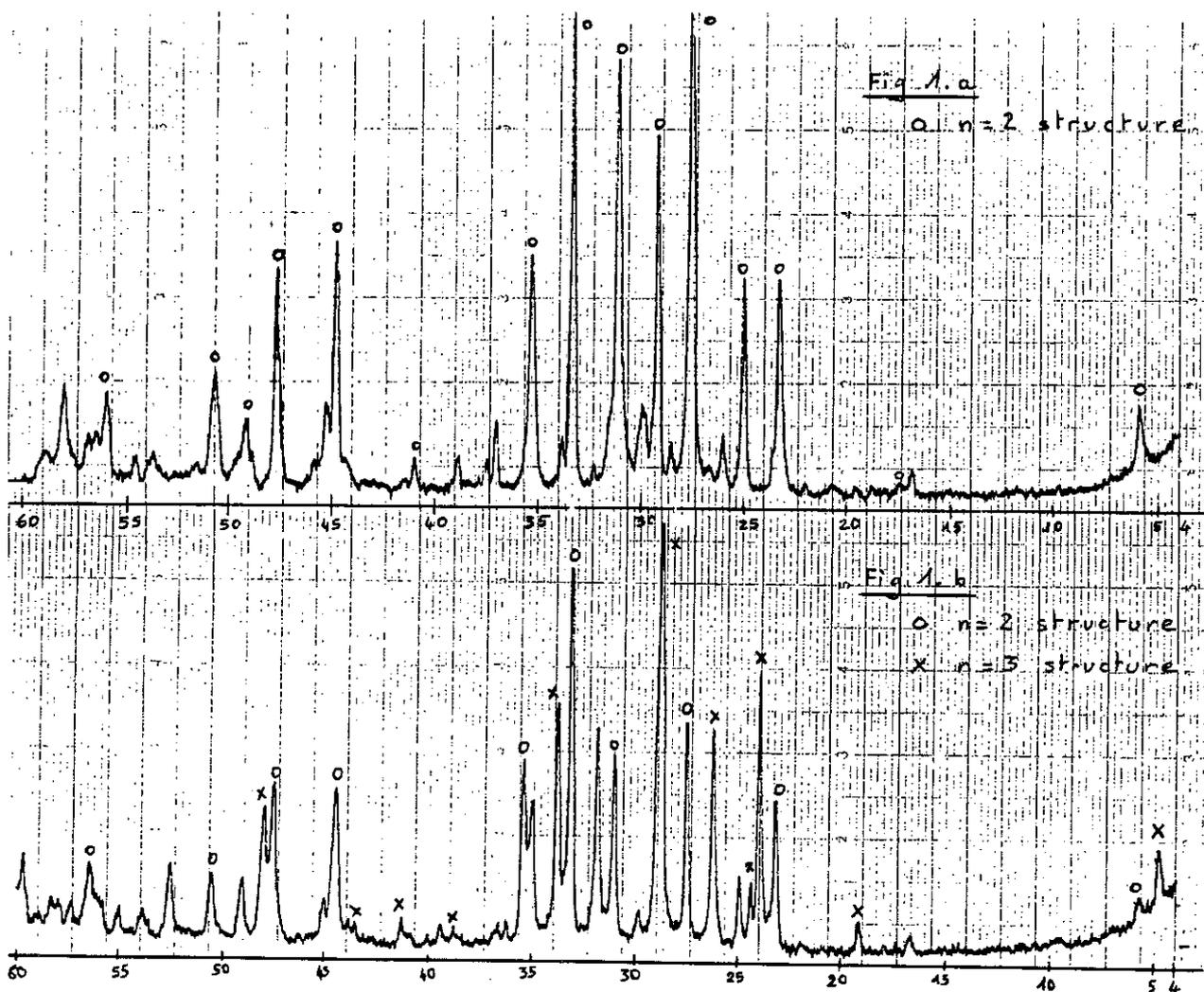


Fig. 1. — X-rays diffraction patterns of samples (C) and (D) : a) the X-rays pattern of sample (C) corresponds to a $n = 2$ structure ; b) the X-rays pattern of sample (D) showing a major phase with 002 reflection close to 18.4 Å (4.7 degrees), corresponding to the $n = 3$ member of the bismuth family.

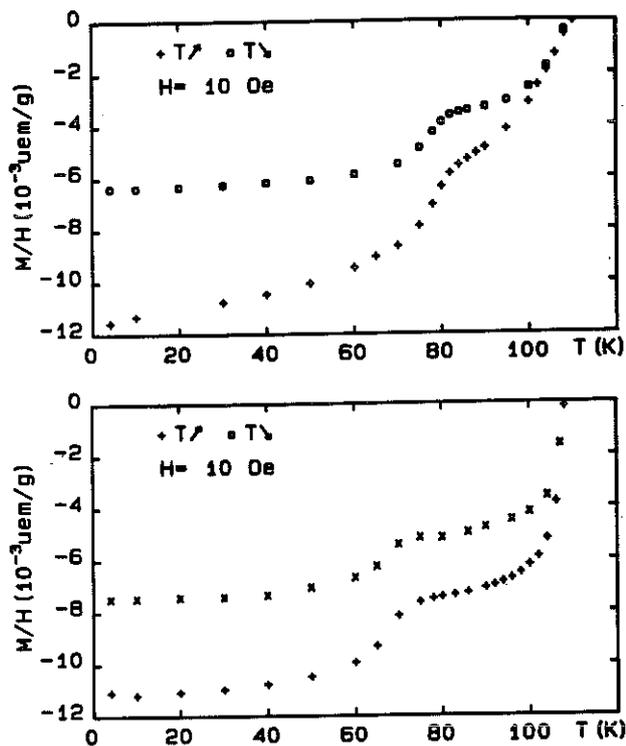


Fig. 2. — The zero-field cooled susceptibility (+), and the field-cooled susceptibility (□), measured in a field of 10 Oe plotted versus temperature : a) the susceptibility of sample (C) corresponds to 30 % of superconducting volume at 90 K. The increase of the superconducting volume below 85 K is due to the « 2212 » phase ; b) the susceptibility of sample (D) corresponds to 40 % of superconducting volume at 90 K.

Samples (D) with the nominal composition $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+d}$ were prepared from the intimate mixture of Bi_2O_3 , PbO , CuO , SrCO_3 , and

CaCO_3 . The samples were pressed into pellets and heated in air at 800 °C for 24 hours and 870 °C for 120 hours ; the samples were then slowly cooled, at a rate of 50 °C/h to the room temperature, according to the previously reported method [6]. The X-ray analysis of the sample show evidence of a mixture, with a weak reflection corresponding to the $n = 3$ member of the bismuth family. The resistivity measurements showed a broad transition with T_c close to 77 K. The samples were then fired again at 870 °C for 65 hours and slowly cooled (50 °C/h). The X-ray pattern showed a major phase with the 002 reflection close to 18.4 Å ($2\theta = 4.7$ degrees in the Fig. 1b), corresponding to the $n = 3$ member of the bismuth family [5, 6]. We infer that in the lead doped samples, the superconductivity takes place in well-crystallized particules.

According to the Meissner effect at 90 K (Fig. 2b), the proportion of the 110 K-superconducting phase is more than 40 % and zero resistance is obtained at 105 K (Fig. 3).

The role of the lead oxide in the formation of the 110 K-superconducting phase is not clear. It seems to favour the migration of the atomes and then the ordering at lower temperatures.

Evaluation of the specific heat coefficient.

The reversibility of the magnetization versus field and temperature gives us the opportunity of studying the thermodynamical properties of this phase. The condensation energy is given by the area under the magnetization curve :

$$\int_0^{H_c^2} (M_s - M_n) dH = -H_c^2/8\pi.$$

A minimum value for this area can be

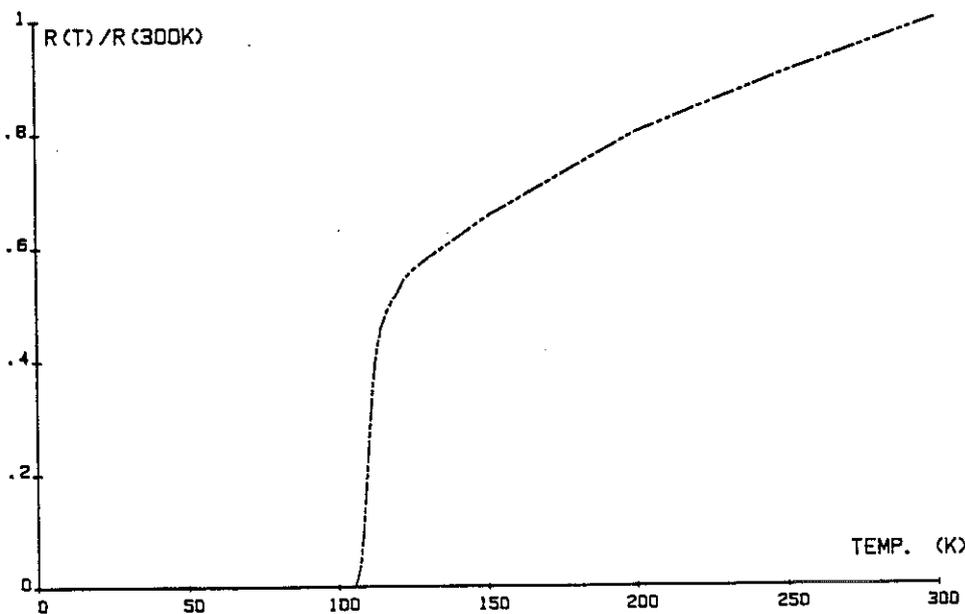


Fig. 3. — Resistivity measurements of sample (D). A zero resistance is obtained at 105 K.

extrapolated in high fields at different temperatures. The volume fraction of the sample having $T < T_c < T + dT$ is assumed to be dT/T_{co} with $T_{co} = 110$ K. This distribution leads to a linear decrease of the

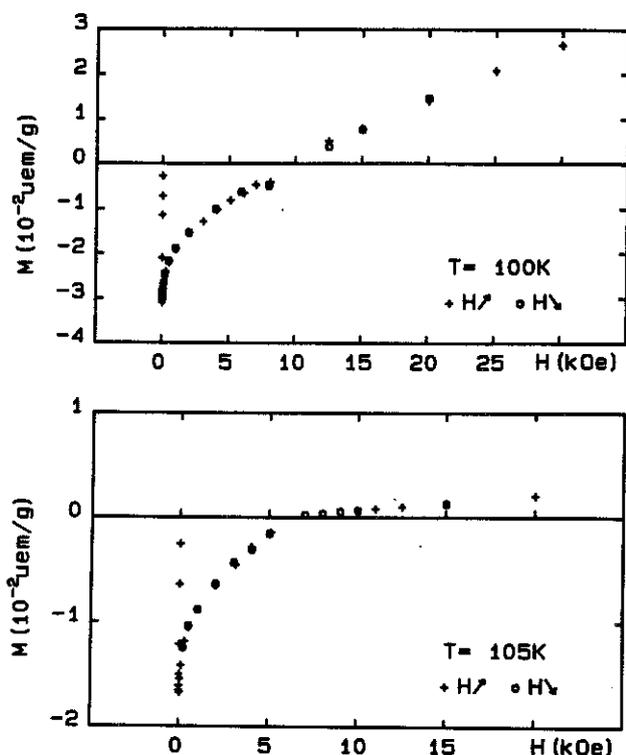


Fig. 4. — Measurements of magnetization *versus* magnetic field at 100 K and 105 K of sample (C).

superconducting volume with temperature as observed in figure 2a. If the thermodynamical critical field is assumed to vary as $H_c = H_0(1 - (T/T_c)^2)$, there is a simple relation between the specific heat coefficient g , T_c and $H_0^2 = 2 \pi g T_c^2$. Assuming that the particles of the distribution have the same g but different T_c 's, we can calculate using this distribution the mean square of H_c : $H_c^2 = 2g/T_{co}(T_{co}^3/3 - 2T^2T_{co} - T^4/T_{co} + 8/3 T^3/T_{co}^3)$. We have determined a minimum of H_c^2 at different temperatures, and deduced a minimum g value of about 30 mJ/mole.K² using the magnetization curves *versus* magnetic field obtained at 100 K and 105 K (Fig. 4). This value is of the same order of magnitude than the value deduced from the study of the thermodynamical critical field in a sample containing about 1 % of the 110 K phase [7].

Conclusion.

We have progressively increased the fraction of the superconducting phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system by annealing at different temperatures and increasing the time of annealing below the melting temperature. A zero resistivity is observed below 105 K and a Meissner effect of about 40 % attributed to the 110 K phase is obtained below 100 K. The calculation of thermodynamic critical field from the reversible $M(H)$ curve allows us to evaluate the electronic specific heat coefficient which appears to be larger than 10 mJ/mole.K².

References

- [1] MICHEL C., HERVIEU M., BOREL M. M., GRANDIN A., DESLANDES F., PROVOST J. and RAVEAU B., *Z. Phys. B* **68** (1987) 421.
- [2] MAEDA H., TANAKA Y., FUKUTUMI M. and ASANO T., *Jpn J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [3] TARASCON J. M., LEPAGE Y., BARBOUX P., BAGLEY B. G., GREENE L. H., MCKINNON W. R., HULL G. W., GIROUD M. and HWANG D. M., *Phys. Rev. B*.
- [4] SUNSHINE S. A., SIEGREEST T., SCHNEEMEYER L. F., MURPHY D. W., CAVA R. J., BATLOGG B., VANDOVER R. B., FLEMING R. M., OLARUM S. H., NAKAHANA S., FARROW R., KRAJEWSKI J. J., ZAHURAK S. M., WASZCZAK J. V., MARSHALL J. H., MARSH P., RUPP L. W. and PECK W. F., *Phys. Rev. Lett.*, submitted.
- [5] TARASCON J. M., MCKINNON W. R., BARBOUX P., HWAN D. M., BAGLEY B. G., GREENE L. H., HULL G., LEPAGE Y., STOFFET N. and GIROUD M. (submitted).
- [6] MUZINO M., ENDO H., TSUCHIYA J., KUJIMA N., SUMIYAMA A. and OGURI Y., *Jpn J. Appl. Phys.*, under press.
- [7] BORDET P., CAPPONI J. J., CHAILLOUT C., CHENEVAS J., GIORDANENGO B., HEWAT A. W., HEWAT E. A., HODEAU J. L., LEJAY P., MAREZIO M., DE RANGO P., SPIESER A. M., Sulpice A., THOLENCE J. L., TOURNIER R., TRANQUI D., *Int. Conf. Magnetism (Paris) 1988*.

3 - *"Amorphous $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0,6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtained by melt-spinning and its superconductivity after crystallisation"*

Revue. Phys. Appl. 25 (1990) 9-12.

Classification
 Physics Abstracts
 74.30 — 61.40D

Amorphous $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ obtained by melt-spinning and its superconductivity after crystallisation

R. Yavari ⁽¹⁾, P. De Rango ⁽²⁾ and A. Sulpice ⁽²⁾

⁽¹⁾ LTPCM-CNRS U.A. 29, Institut National Polytechnique de Grenoble, B.P. 75, 38402 St Martin d'Hères, France

⁽²⁾ CRTBT-CNRS, 25 avenue des Martyrs, 38402 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 28 mai 1989, révisé le 26 septembre 1989, accepté le 9 octobre 1989)

Résumé. — La technique d'amorphisation par trempe d'oxyde fondu a été appliquée aux supraconducteurs à haute T_c de type 2223 à base de bismuth avec addition de plomb. Des échantillons de $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ amorphe ont été obtenus sous forme de petits fils ou rubans. L'évolution lors de traitement thermique, de cet oxyde amorphe a été suivie par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Une transition vitreuse intervient à $T_g = 680$ K et la cristallisation commence à $T = 730$ K. Après recuit sous oxygène, la susceptibilité magnétique met en évidence deux phases supraconductrices avec $T_c = 110$ K et $T_c = 75$ K respectivement.

Abstract. — Previous quenching experiments on 2212 bismuth containing high T_c oxides have been extended to the 2223 compound with lead addition. Amorphous $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ was prepared by a modified melt-spinning technique and samples in the form of small tapes and wires were obtained. The subsequent evolution of the amorphous oxide during annealing was monitored by differential scanning calorimetry (DSC). The glass transition was found to occur at $T_g = 680$ K and the onset of crystallisation at $T = 730$ K. After oxygen annealing, magnetic susceptibility measurements showed evidence of two superconducting phases with transition temperatures at $T_c = 110$ K and $T_c = 75$ K respectively.

Introduction.

There are now several well known techniques for the preparation of high T_c oxide superconductors. We have used rapid solidification to prepare precursors of high T_c superconductors directly from the liquid state thus fixing their shape in a low porosity state. Three different improvements may become accessible *via* rapid solidification: a) the shaping of the brittle product; b) the achievement of high densities; c) the development of favorable textures. A homogeneous liquid state is a prerequisite for homogeneity after solidification and careful attention is needed when the liquid state contains immiscible elements. Yurek *et al.* [1] have reported the preparation of high T_c ceramics *via* oxidation of crushed alloy ingots but this technique does not present the possible potential improvements cited for rapid solidification and appears to produce heterogeneous (multiphase) oxides.

When the liquid alloy of composition corresponding to the metallic components of the superconduct-

ing oxides is homogeneous, it can be liquid-quenched to an amorphous or microcrystalline state usually in the shape of a ribbon. The ribbon can subsequently be oxidized at appropriate temperatures to obtain the oxide superconductor in ribbon shape [2]. Liquid $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3$ phase-separates due to unmixing tendency between Y and Ba. But we and others [3-6] have shown that the technique consisting of rapid solidification of the alloy followed by oxidation annealing is applicable to the preparation of $\text{Eu}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Yb}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Like the YBaCu alloys, BiCu and PbCu containing alloys also tend to phase separate. In such cases a second technique consisting of the rapid quenching of the oxide melt is applicable as demonstrated by Kim *et al.* [7] for the $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ system and by us and others [8-14] for the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ system. In the latter case, we found that the oxide melt is an easy glass former. In this work, we extend the application of this technique to $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ to which 0.6 moles of PbO were added.

Experimental results and discussion.

Oxide powders of Bi, Ca, Cu and Pb and SrCO_3 were mixed to obtain a nominal composition of metal components corresponding to $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and calcinated for diffusive mixing. The resulting black powder was molten and melt spun from $T \sim 1425$ K on a copper wheel in air at a substrats speed of about 10 m/s. Depending on the oxide melt temperature and substrate preparation, solidified samples took wire like forms with cylindrical cross section or ribbon shapes. The present castings were obtained in a closed chamber and broke into 1 to 2 cm long pieces upon collision with the chamber walls. Nevertheless they allow the conclusion that long oxide ribbons of constant shape can be obtained under optimum conditions. Abe *et*

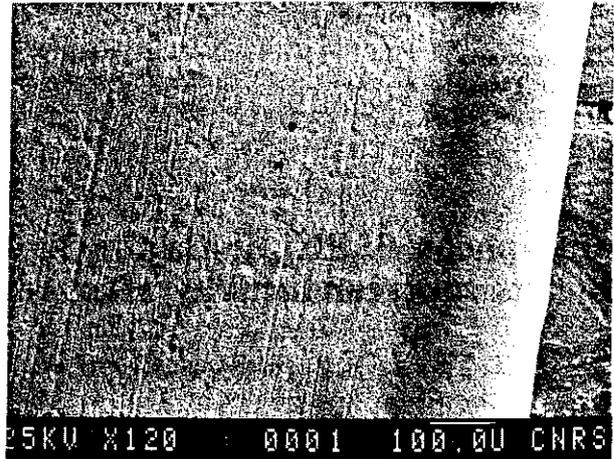


Fig. 1. — Amorphous $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ribbon.

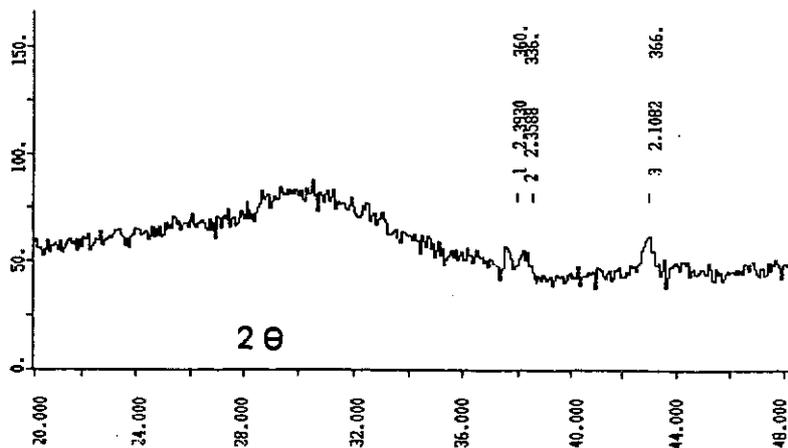


Fig. 2. — X-ray diffraction pattern of melt-spun $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

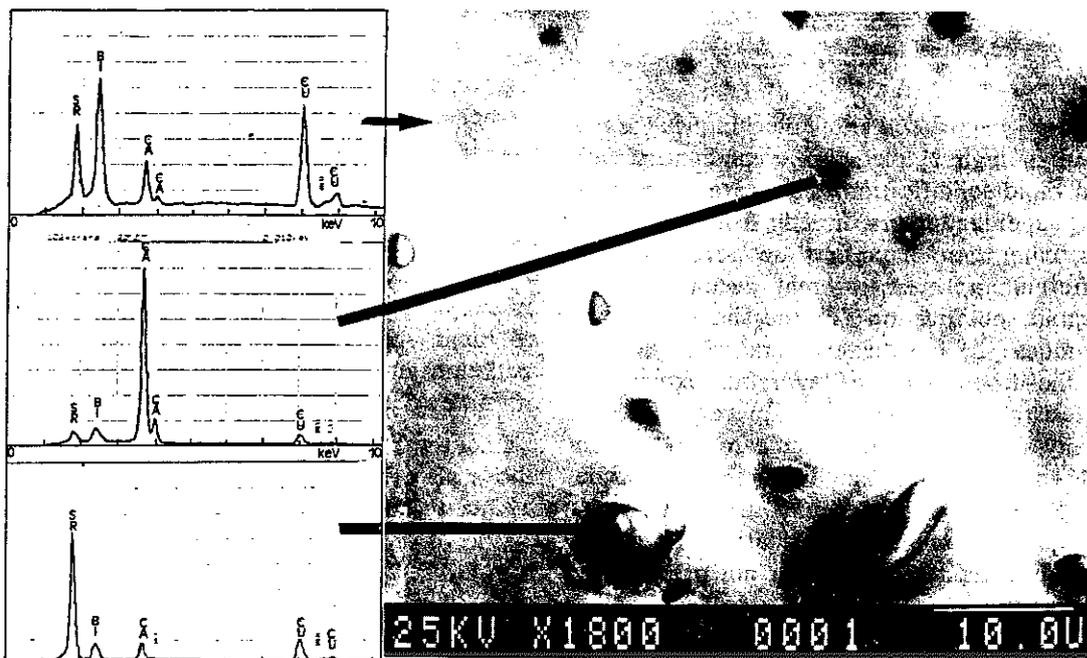


Fig. 3. — SEM secondary electron image of sample of figure 2 showing amorphous matrix and Ca and Sr rich precipitates.

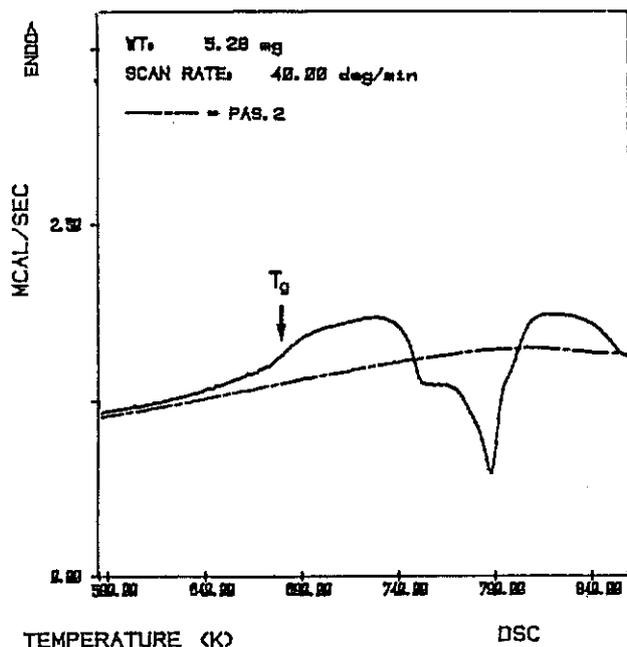


Fig. 4. — DSC thermogram of sample of figures 2 and 3 showing glass transition at $T_g \sim 680$ K and crystallisation at $T > 730$ K.

al. [15] have previously obtained BiCaSrCuO rods *via* the liquid state using a lower quench rate.

Figure 1 shows the substrate-side SEM micrograph of a ribbon segment. X-ray diffraction pattern taken on this sample with a copper tube (wavelength 1.54 \AA) showed the typical principal amorphous halo with traces of crystallinity of an unknown phase (Fig. 2). The SEM micrograph of figure 3 shows a secondary electron image of the amorphous bulk of a sample (this view is from a freely solidified side of

a fairly thick sample). Amidst the glassy bulk that appears clear, one notes large grey and darker and smaller diffuse particles. These particles which are likely to be at the origin of the weak Bragg peaks of figure 1 were found to be respectively predominantly calcium and strontium oxide derivatives as can be seen on the X-ray microanalysis peaks of figure 3. (The Pb peak is covered by that of Bi). The oxide nature is deduced from their darker colors indicating their low electron density. Such precipitation of Ca-rich and Sr-rich oxides, during quenching would be important thermodynamic indications for the study of the phase diagram in the liquidus region of composition $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ but require crystallographic (TEM) confirmation.

Differential scanning calorimetry (DSC) also showed the rapidly quenched oxide to be glassy with marked glass transition temperature $T_g \sim 680$ K and crystallisation beginning at ~ 730 K for a heating rate of 40 K/min (see Fig. 4). The glassy oxide was then annealed at ~ 1100 K under oxygen partial pressure.

Figure 5a shows a low magnification SEM micrograph of a wire like segment after such annealing. Figure 5b shows the microstructure of this sample at higher magnification: it can be seen that the amorphous featureless phase of figure 3 has been replaced by a crystalline phase with a predominant morphology of very anisotropic plate-like shapes of submicron thickness and diameters greater than $10 \mu\text{m}$ similar but more anisotropic than those previously observed to appear in the Pb-free 2212 tetragonal bismuth oxide [9, 16].

The appearance of these plates corresponds to the appearance of superconductivity as previously reported by resistivity measurements [9].

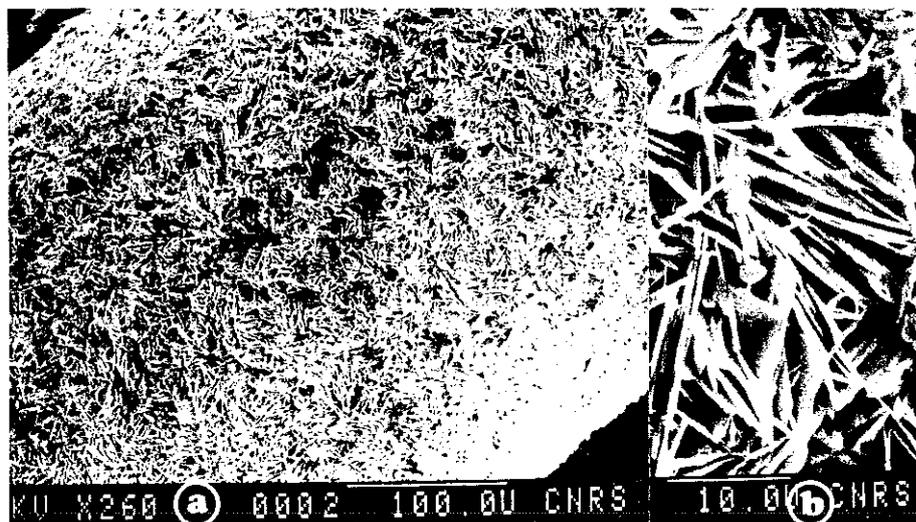


Fig. 5. — (a) SEM image of $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ melt-spun wire-like sample after oxygen annealing at $T \sim 1100$ K. (b) Higher magnification details showing thin plate-like crystals of superconducting phase.

Figure 6 shows d.c. magnetic susceptibility measured as a function of temperature on an annealed sample. Two transitions are clearly detected at $T \sim 107$ K and $T \sim 77$ K corresponding to the so-called 110 K and 80 K superconducting phases. X-ray diffraction patterns confirmed the two phase nature of the sample with the 110 K superconductor increasing its volume-fraction with increasing an-

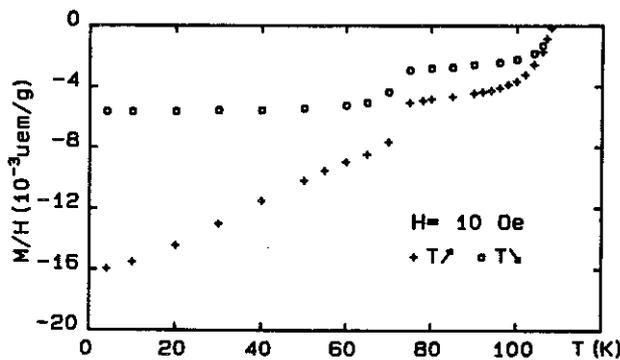


Fig. 6. — Susceptibility versus temperature for melt-spun $\text{Bi}_2\text{Pb}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ after oxygen annealing showing transitions T_c at 107 and 77 K.

nealing time [17]. It is expected that oxygen diffusion into these samples which have little or no porosity is slower and requires much longer annealing times for optimisation of the superconducting properties of the 2223 phase.

Conclusion.

We have found that addition of Pb to $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oxides increases their glass formability via melt-spinning. T_g is about 680 K, crystallisation occurs some 50 above T_g and the heat of crystallisation is of the order of that measured for metallic glasses (1 to 2 kcal/gm.at). High T annealing results in the formation of the tetragonal superconducting phase with $T_c \sim 110$ K but long annealing times are required to reach optimum superconductivity inside the samples. A detailed study of evolution with annealing, of the superconducting volume-fraction and phase distribution is now in progress [17]. It was found that melt-spinning is a viable technique for preparation of these oxide compositions in ribbon form but the experimental set-up has to be optimised to avoid high stresses and shocks below T_g .

References

- [1] YUREK G. J., VAN DER SANDE J. B., WANG W. X., RUDMAN D. A., ZHANG Y. and MATTHIESEN M. M., *Metall. Trans.* **18A** (1987) 1813.
- [2] MATSUZAKI K., INOUE A., KIMURA H., MOROISHI K. and MASUMOTO T., *Jpn Appl. Phys.* **26** (1987) L3 34.
- [3] YAVARI R. and WEISS F., *Europhys. Lett.* **4** (1987) 1315.
- [4] WEISS F., YAVARI R., ROUAULT A., MADAR R., SENATEUR J. P., DESRE P., High T_c superconductors, Interlaken (mars 1988).
- [5] HALDAR R., LU Y. Z. and GIessen B. C., *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 538.
- [6] MATSUZAKI K., INOUE A., KIMURA H., AOKI K. and MASUMOTO T., *Jpn J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1310.
- [7] KIM N. K., DROZDYK L., PAYNE D., FRIEDMAN T., WRIGHT W. H. and GINSBERG D. M., *Mater. Lett.* **5** (1987) 387.
- [8] HINKS D. G., SODERHOLM L., CAPONE D. W., DABROWSKI B., MITCHELL A. W., SHI D., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 423.
- [9] YAVARI R. and LEJAY P., *J. Crystal Growth* **91** (1988) 290.
- [10] SKUMRYEV V., PUZNIAK R., KARPE N., ZHENG-HE H., PONT M., MEDELIUS H., CHEN D. and RAO K. V., *Physica C* **152** (1988) 315.
- [11] KOMATSU T., SATO R., IMAI K., MATSUTA K. and YAMASHITA T., *Jpn J. Appl. Phys.* **27** (1988) L1839.
- [12] ZHENG H. and MACKENZIE J. D., *Phys. Rev. B* **38** (1988) 7166.
- [13] NISHI Y., MORIYA S. and MANABE T., *J. Appl. Phys.* **65** (1989) 2389.
- [14] KOMATSU T., SATO R. and MATSUTA K., *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1169.
- [15] ABE Y., HOSONO H., HOSOE M., IWASE J. and KUBO Y., *Appl. Phys. Lett.* **53** (1988) 1341.
- [16] YAVARI R., *Mém. Sci. Revue Métall.* **9** (1988) 452.
- [17] DE RANGO P., SULPICE A. and YAVARI R., to be published.

4 - *"The irreversibility line of $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: the breakdown of an intrinsic proximity effect"*

Physica B 165&166 (1990) 1141-1142

THE IRREVERSIBILITY LINE OF $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$: THE BREAKDOWN OF AN INTRINSIC PROXIMITY EFFECT

P. de RANGO, B. GIORDANENGO*, J.L. GENICON, P. LEJAY, A. Sulpice, R. TOURNIER

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble-Cédex, France,

*Merlin-Gerin, Département de Recherches Générales, rue Henri Tarze, 38050 Grenoble-Cédex, France.

The presence of an "irreversibility line" is interpreted as being due to the existence of a breakdown field in which a proximity effect induced superconductivity is destroyed. This compound is described as a superlattice of superconducting blocks made up of Cu-O layers separated by blocks composed of normal layers. A second order phase transition seems to take place on the "irreversibility line".

In all superconductors [1-4], it is now expected that the magnetization hysteresis cycle become reversible above a certain field H^* for a characteristic time of measurement near T_c . The "irreversibility line" has to vary as

$$H^* = H_0 [1 - (T/T_c)]^n \quad (1)$$

H_0 is time dependent and n is an exponent close to 1.5. This phenomenon can be described in terms of "giant flux creep" [1-3]. The energy barrier U_0 opposing the motion of fluxons is proportional to the condensation energy $[H_c^2(T)/8\pi]$ and to a volume element containing a bundle of fluxons. Consequently, this barrier height is also proportional to $(\phi_0/B)\xi$. (ϕ_0/B) is the square of the distance between fluxons, ξ is the coherence length, ϕ_0 is the flux quantum, and B the flux density. The normalized barrier for thermally activated processes which varies as $[1 - (T/T_c)]^{3/2} \cdot (1/B)$ determines the relaxation time for the motion of fluxons. Then for a given relaxation time, the irreversibility line follows equation (1).

We have observed this variation [4] for $80 \text{ K} < T < 110 \text{ K}$ in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ where $T_c = 110 \text{ K}$. The ac susceptibility disappears in a certain d.c. field H^* and for $H^* < H < H_{c2}$ a fully reversible steady diamagnetism is measured for $H^* < H < H_{c2}$. The field-cooled and the zero-field-cooled magnetizations are identical above the temperature T^* . Below 80 K, H^* increases much more rapidly than eq. (1) as T decreases. An exponential law is observed down to 15 K. For $T < 80 \text{ K}$,

$$H^* = 147000 e^{-T/13.3} \quad (2)$$

The presence of this irreversibility line at low temperatures has recently been interpreted by the existence of a breakdown field in which a proximity effect induced superconductivity is destroyed. The 2.2.2.3 phase structure is seen as a superlattice composed of laminae which are alternatively normal and superconducting. The normal lamina could be the SrO-BiO-BiO-SrO layers, the superconducting ones being the 3 CuO layers.

The induced superconductivity into the SrO-BiO-BiO-SrO block is easily weakened by introducing a normal wall between the superconducting layers at the breakdown field H_b^* [5] where

$$H_b^* = H_0 \exp\left(\frac{d_N 2\pi k_B T}{\hbar v_N}\right) \approx H_0 \exp\left(\frac{d_N}{\xi_N}\right) \quad (3)$$

$$H_0 = \frac{3.8 \phi_0}{2\pi \xi_N \lambda(0)} \quad \text{and} \quad \xi_N = \frac{\hbar v_N}{2\pi k_B T}$$

ξ_N and $\lambda(0)$ are respectively the coherence length and the penetration depth at the interface between a normal and the superconducting layer. d_N is the thickness of the normal layers which is chosen to be equal to $d_N = 12.16 \text{ \AA}$. Using eq. (2) and eq. (3), we can calculate $\xi_N \cdot \lambda_L(0)$ which appears to be temperature independent:

$$\xi_N \lambda_L(0) = 8200 \text{ \AA}^2$$

We deduce

$$\xi_N = \frac{165}{T(K)} \text{ \AA} \quad \text{and} \quad \lambda_N = 50 T(K) \text{ \AA}$$

ξ_N increases and $\lambda_L(0)$ decrease as T decreases.

The exponential variation in H^* cannot be used at temperatures which are too low because $d_N < \xi_N$. Below a temperature of 13.5 K for which $\xi_N = d_N$, a more homogeneous behaviour is expected and perhaps the disappearance of any breakdown field.

Considering that the superconducting blocks are extremely high κ materials, the equilibrium magnetization M for $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ is given [6] by

$$4\pi M = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \left[\ln(H - H_{c1}) - \ln \frac{\phi_0}{4\pi\xi^2} \right] \quad (4)$$

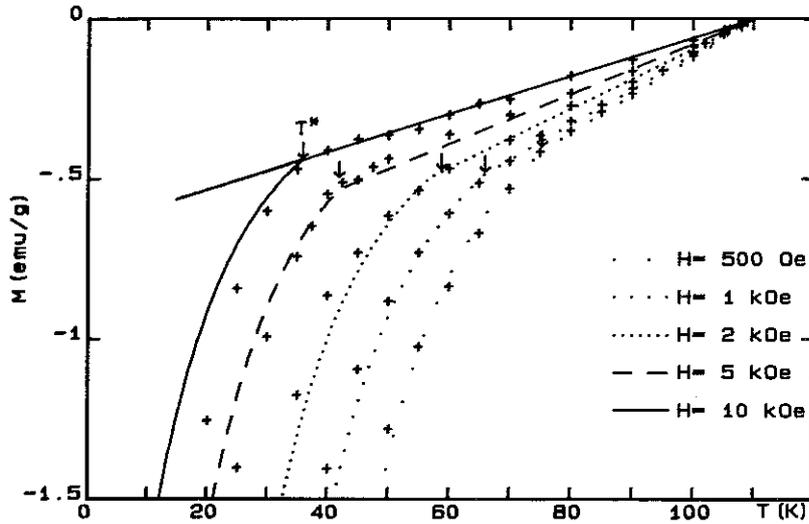


FIGURE 1
The zero-field-cooled magnetization measured in different constant fields applied at 4 K is plotted versus the temperature. Above T^* the magnetization is reversible and varies as $1-(T/T_c)$. Below T^* a supplementary magnetization ΔM appears. The experimental points are indicated by crosses (+). ΔM is calculated using eq. (5) and added to the thermal variation of the reversible magnetization that we would observe in the absence of a phase transition. The position of the phase transition is indicated by an arrow (\downarrow).

Neglecting H_{c1} and knowing the experimental data we are able to calculate λ and ξ . At $T = 77$ K,

$$M \text{ (emu/g)} = 0.207 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) (\ln H - 12.6)$$

and we deduce $\xi = 23 \text{ \AA}$ and $\lambda = 2400 \text{ \AA}$ without any correction for the random orientation of the c-axis in this sintered sample. After correction $1500 < \lambda < 2000 \text{ \AA}$.

At the breakdown field H_b^* there is a first order transition [5] in type I superconductors. In our sample, the proximity effect superconductivity has a very high κ_N value: $\kappa_N = (\lambda_L(0)/\xi_N)$ is 120 at $T = 20$ K and 3660 at $T = 110$ K. The existence of a second order phase transition is the most probable. Knowing the equilibrium magnetization above $H^* = H_b$ and assuming that the magnetization as deduced from the Gibbs free energy is continuous at the transition temperature T^* , the supplementary magnetization which appears below $H = H^*$ can be predicted from $(\delta G/\delta H)_{T^*} = -M$ [7]:

$$4\pi\Delta M = \frac{-\phi_0}{8\pi^2\lambda^2} \frac{H^* - H}{H} \quad (5)$$

The total magnetization below H^* is now $M + \Delta M$ where M and ΔM are given in equations (4) and (5). H^* is well known and the other parameters are deduced from experiments.

In figure 1, the calculated magnetization at constant field is plotted versus temperature. The experimental points fit very well with the calculated curves.

CONCLUSION

The irreversibility line of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ could be due to the breakdown field of a proximity effect induced superconductivity. The structure of the compound is viewed as a superlattice of superconducting blocks of 3 Cu-O layers separated by normal blocks.

A second-order phase transition seems to take place at the breakdown field because we are able from thermodynamic considerations to quantitatively predict the change of magnetization at the phase transition.

REFERENCES

- [1] M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. **61** (1988) 1658.
- [2] K.A. Müller *et al.*, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 1143.
- [3] Y. Yeshurun *et al.*, Phys. Rev. Lett. **60** (1988) 2202.
- [4] P. De Rango *et al.*, J. Physique (France) **50** (1989) 2857.
- [5] A.L. Fetter *et al.*, Superconductivity, ed. R.J. Parks (Marcel Dekker Inc. New York) Vol. 2 (1969) p. 817.
- [6] Deutscher G *et al.*, same reference as [5], p. 1005.
- [7] R. Tournier *et al.*, this conference.

5 - *"The "irreversibility line" viewed as a phase transition :
thermodynamic properties"*

Physica B 165&166,1115-1116 (1990)

THE "IRREVERSIBILITY LINE" VIEWED AS A PHASE TRANSITION :
THERMODYNAMIC PROPERTIES

R. TOURNIER, B. GIORDANENGO*, P. DE RANGO, A. Sulpice

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS, BP 166X, 38042
Grenoble, France

*Merim Gerin, Département de Recherches Générales, rue Henri Tarze, 38050
Grenoble Cédex, France

ABSTRACT - The irreversibility line could be a second order phase transition. A vortex-lattice-dependent term in the Gibbs free energy is assumed to go to zero as $H-H^*$ for $H < H^*$. The reversible magnetization of extremely high κ materials and $H^*(T)$ are used to predict the change of susceptibility and specific heat at the transition without any adjustable parameter.

Two types of irreversibility lines have been observed in high T_c superconductors. The first type which follows the universal law $(1,2)$ $H^{2/3} \sim (1 - T/T_c)$ exists near T_c in many superconductors. This phenomenon is induced by flux creep. Thermal activation processes tend to produce the motion of fluxon bundles at high temperature. The second type which seems to correspond to a flux-line lattice melting (3), exists at low temperature. A strong weakening of the pinning energy would be produced above a critical field H^* . Mechanical measurements have opened a discussion about the possible existence of such a phase transition which would be the consequence of a reduction of the correlation energy among vortices. More recently, we have proposed (4) that the origin of the weakening could be the existence of breakdown field of an intrinsic proximity effect induced superconductivity (5). The high T_c superconductor structure is viewed as a superlattice of superconducting CuO layer blocks separated by normal blocks. The breakdown field (6) which would correspond to the entrance of a normal wall between superconducting blocks is roughly proportional to e^{-T/T_c} .

The first type of irreversibility line is time dependent while the second type does not seem to be influenced by the time of the measurement. The irreversibility as observed in the d-c magnetization disappears in the region where the a-c susceptibility begins to fall to zero. In addition, the imaginary part of the a-c susceptibility exhibits a very high peak. In the reversible region, the magnetization linearly decreases with the temperature. Below T^* , there is a sharp increase of the magnetization as for a change of superconducting volume. All these properties (6) are signs in favour of the existence of a second order phase transition.

The reversible magnetization which is observed in a large range of fields and temperatures can be used as a thermodynamic variable to analyze this phenomenon. The equilibrium lattice structure is a triangular array of flux-lines. In materials having high κ values and for $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ the first order terms (7) in the magnetization can be written :

$$M_j = \frac{-\phi_0}{32\pi^2\lambda^2} \left[\ln \left(\frac{\phi_0}{4\pi\xi^2(H-H_{c1})} \right) \right] \quad (1)$$

ϕ_0 is the flux quantum, H_{c1} and H_{c2} the lower and the higher critical field of type II superconductor, the London penetration depth and ξ the coherence length. The corresponding free energy G_j of such a magnetization can be easily deduced because

$$\left(\frac{\partial G_j}{\partial H} \right)_T = -M_j \quad \left(\frac{\partial G_j}{\partial H} \right)_T = 0$$

$$G_j(H > H^*) = \frac{\phi_0(H-H_{c1})}{2(4\pi)^2\lambda^2} \left[1 + \ln \left(\frac{\phi_0}{4\pi\xi^2(H-H_{c1})} \right) \right] + G_{oj} \quad (2)$$

The reversible magnetization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ varies with $\ln H$ and the parameters λ and ξ which are deduced from eq. (2) are compatible with other results. Consequently, interacting vortices are always present beyond the irreversibility line. Then the leading term in the free energy is given by eq. 2.

The irreversibility line $H^*(T)$ could be a second order phase transition line if the magnetization is continuous at the transition. At $H = H^*$, the formula for the free energy G_i below H^* has to lead to the same magnetization as the formula for

the free energy G_j above H^* . The vortex-lattice-dependent term in the Gibbs free energy G_i is assumed to be proportional to $(H-H^*)$ in order to take account of the weakening of the correlation energy of vortices at $H = H^*$.

$$G_{i(H < H^*)} = \frac{\phi_0}{2(4\pi)^2\lambda^2} (H-H^*) \ln\left(\frac{\phi_0}{4\pi\xi^2(H-H_{c1})}\right) + G_{oi} \quad (3)$$

$$M_i = \frac{-\phi_0}{32\pi^2\lambda^2} \left[\frac{H^*-H}{H-H_{c1}} + \ln\left(\frac{\phi_0}{4\pi\xi^2(H-H_{c1})}\right) \right] \quad (4)$$

G_{oi} does not depend on the field. For $H=H^*$ we have $M_i = M_j$. If the irreversibility line is a second order phase transition, a supplementary magnetization appears below H^* .

$$\Delta M_i = \frac{-\phi_0}{32\pi^2\lambda^2(T)} \frac{H^*(T)-H}{H-H_{c1}(T)} \quad (5)$$

The numerical coefficient is easily deduced from the coefficient of $\ln(H-H_{c1})$ in the study of the magnetization versus the field at a constant temperature (see eq. 1).

The change of susceptibility at the transition $H^*(T)$ is given by :

$$\left. \frac{d\Delta M_i}{dH} \right|_{T=T^*} = \frac{\phi_0}{32\pi^2\lambda^2 (H^*-H_{c1})} \quad (6)$$

It is also equal to the susceptibility before the transition :

$$\frac{\Delta\chi_i(H < H^*)}{\chi_j(H > H^*)} = 1 \quad (7)$$

It can be also compared to the susceptibility change at $H = H_{c2}$:

$$\frac{\Delta\chi_i(H=H^*)}{\Delta\chi_j(H=H_{c2})} = 0.58 \frac{H_{c2}}{(H^*-H_{c1})} \quad (8)$$

The jump of specific heat at the transition can be calculated using the Ehrenfest relation.

$$\frac{C_i - C_j}{T} = \left(\frac{dH^*}{dT} \right)^2 \left[\frac{\phi_0}{32\pi^2\lambda^2 (H^* - H_{c1})} \right] \quad (9)$$

If we assume that $H^* = H_0 e^{-T/T_0}$

$$\frac{\Delta C}{T} \approx \frac{H^{*2}}{(H^*-H_{c1}) T_0^2} \frac{\phi_0}{32\pi^2\lambda^2} \quad (10)$$

If $H^* = 10$ kOe at 38 K (4) we obtain :

$$\frac{\Delta C}{T} = 32 \frac{\text{mJ}}{\text{mole K}^2}$$

for $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Larger values (4) are expected at lower temperatures.

CONCLUSION

Some thermodynamic properties associated with an "irreversibility line" $H^*(T)$ viewed as a second order phase transition line have been calculated. The Gibbs free energy for $H \leq H^*$ is assumed to contain vortex correlation energy which goes to zero as $(H-H^*)$ when the field H tends to H^* . Consequently, a supplementary magnetization ΔM appears for $H \leq H^*$. This quantity is calculated from the free energy, the well-known equilibrium magnetization of extremely high κ type II superconductors for $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ and the knowledge of $H^*(T)$. An application of the Ehrenfest relation gives the specific heat jump at the transition.

ΔM has been measured (6,8) for $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. The experimental results are in agreement with the calculated ones. Then, the irreversibility line at low temperatures is a phase transition.

REFERENCES

- 1) Müller K.A. et al., Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 1143
- 2) Yeshurun Y. et al., Phys. Rev. Lett., **60** (1988) 2202
- 3) Gammel P.L. et al., Phys. Rev. Lett., **61** (1988) 1666
- 4) de Rango P. et al., J. Phys. France, **50** (1989) 2857
- 5) Deutscher G. et al., Superconductivity Eds R.J. Parks (Marcel Dekker Inc. New York), vol. 2, (1969) 1005
- 6) Giordanengo B. et al. at this conference
- 7) Fetter A.L. et al., Same reference as 5, p. 817
- 8) de Rango P. et al. (this conference)

6 - *"Nouvelle voie pour la texturation de $TRBa_2Cu_3O_7$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe"*

J. Phys. III France **1** (1992)

Classification
Physics Abstracts
74.70B

Nouvelle voie pour la texturation de (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ à partir d'une phase liquide sans surchauffe

P. Lejay, P. de Rango, A. Sulpice et R. Tournier

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, C.N.R.S., BP 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 25 mars 1991, accepté le 30 octobre 1991)

Résumé. — Nous montrons qu'il est possible d'obtenir à 1 050 °C, sans surchauffe préalable, un liquide permettant la solidification directionnelle, tout comme dans le procédé nécessitant de hautes températures pour éliminer les germes de cristallisation de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dispersés dans le liquide. Une montée rapide d'un mélange de Y_2BaCuO_5 , de BaCuO_2 et de CuO en proportion stœchiométrique 1-2-3 permet de former un liquide hors équilibre à partir de 880 °C, dû à de fortes variations de composition locale au sein du mélange réactif, et permet d'atteindre ainsi 1 050 °C, le liquide ayant les propriétés du liquide surchauffé. On montre qu'il est possible de maîtriser une texturation radiale d'un cylindre à partir d'une combinaison de gradients de température de symétrie cylindrique et axiale. Les grains prélevés ont un comportement de monocristaux avec des densités de courants critiques voisines de celles observées dans les autres méthodes.

Abstract. — We show that at a temperature of 1 050 °C, it is possible to obtain, without overheating, a liquid which allows a directional solidification. Similar to that obtained in the process in which a high temperature is used to dissolve the crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ dispersed in the liquid. Due to strong variations in the local composition of the starting material, a fast heating of a mixture of Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 and CuO in the stoichiometric ratio 1-2-3 gives starting at a temperature of 880 °C. At 1 050 °C this material has the same properties as the overheated liquid. It is then possible to obtain a radially textured cylinder by combining axial and radial thermal gradients. The grains obtained from this ceramic are single crystal like and have superconducting critical currents comparable to those obtained in the other melt texture process.

1. Introduction.

Du fait de la forte anisotropie de la valeur des courants critiques mesurés dans les monocristaux des composés (TR) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, de nombreuses études ont été réalisées dans le but de produire des céramiques texturées visant à égaler les performances de courants critiques des monocristaux.

Dans ce but, l'étude précise du diagramme de phase (composition-température) $(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-BaO-CuO}$ s'est révélée importante pour révéler les équilibres liquide-solide des composés pseudo-binaires de ce diagramme [1, 2].

Le composé supraconducteur $YBa_2Cu_3O_7$ fond de manière incongrue à la température de 1020°C sous air à pression atmosphérique. Ce phénomène empêche l'utilisation des méthodes classiques de cristallogénèse (CZ, Bridgman, zone fondue ...) pour obtenir de gros monocristaux de la phase pure, sans inclusion de phases parasites. De plus, étant donnée une cinétique de décomposition lente au-dessus de 1020°C ajoutée à une forte réactivité des composants vis-à-vis de la plupart des supports, les céramiques obtenues à partir du composé pré-réagi $YBa_2Cu_3O_7$ fondu à 1050°C ont de mauvaises propriétés supraconductrices (abaissement de la température critique et élargissement de la transition supraconductrice [3]).

R. S. Roth a montré qu'il existe une région du diagramme de phases de composition variable comprise entre les composés Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$ et CuO où l'on peut obtenir un équilibre liquide-solide à plus basses températures au-dessus de 880°C . Cette région du diagramme est utilisée comme pseudo-flux pour la croissance des monocristaux de $(TR)Ba_2Cu_3O_{7-x}$ [4] mais impose une composition hors stœchiométrie.

Nous montrons que, tout en conservant une stœchiométrie globale $Y + 2 Ba + 3 Cu$, il est possible, en partant du mélange $Y_2BaCuO_5 + 3 BaCuO_2 + 2 CuO$, d'obtenir temporairement une phase liquide à cause de la forte variation de la composition locale des échantillons. En présence d'un gradient thermique, la croissance d'une céramique orientée est alors possible par une technique de type Bridgman. Nous présentons deux types d'expériences : d'une part le composé réactif sous forme de pastilles sans gradient thermique et, d'autre part, sous forme de barreaux dans un gradient directionnel.

2. Synthèse et caractérisation des matériaux.

Les composés définis Y_2BaCuO_5 et $BaCuO_2$ sont préparés à l'état solide à partir du mélange d'oxydes et de carbonates : Y_2O_3 , $BaCO_3$ et CuO dans les proportions stœchiométriques. Ces mélanges de poudres sont homogénéisés plusieurs fois au cours de leur synthèse par broyage. Les températures de réaction sous air sont respectivement 950°C et 900°C pour Y_2BaCuO_5 et $BaCuO_2$. Le mélange final de composition globale $Y + 2 Ba + 3 Cu$ obtenu à partir des phases précédentes et de l'oxyde de cuivre est homogénéisé et compacté sous forme de pastilles $\varnothing 10$ mm avec une pression uniaxiale de 1 tonne/cm². Le four est composé d'un résistor en carbure de silicium positionné verticalement. Son gradient thermique longitudinal est de $20^\circ/\text{cm}$ alors que son gradient transverse est de $5^\circ/\text{cm}$. Il est à noter que ces mesures sont effectuées four vide de tout creuset ; l'introduction d'un creuset réfractaire perturbe fortement le système et les gradients existants réellement dans les échantillons sont difficiles à mesurer. Les creusets utilisés sont en alumine et tous les traitements thermiques sont effectués sous balayage d'oxygène pur.

La figure 1 décrit le traitement thermique utilisé. La température est stabilisée à 1050°C pendant 2 h puis décroît à $20^\circ/\text{h}$ jusqu'à la température ambiante, sans étape ultérieure d'oxygénation du composé vers 400°C .

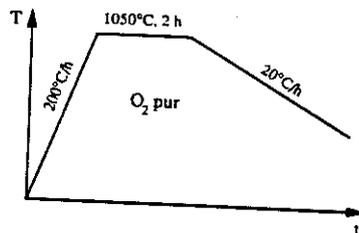


Fig. 1. — Traitement thermique du mélange réactif ($Y_2BaCuO_5 + 3 BaCuO_2 + 2 CuO$) compacté sous forme de pastille.

[Sintering schedule of the mixture ($Y_2BaCuO_5 + 3 BaCuO_2 + 2 CuO$).]

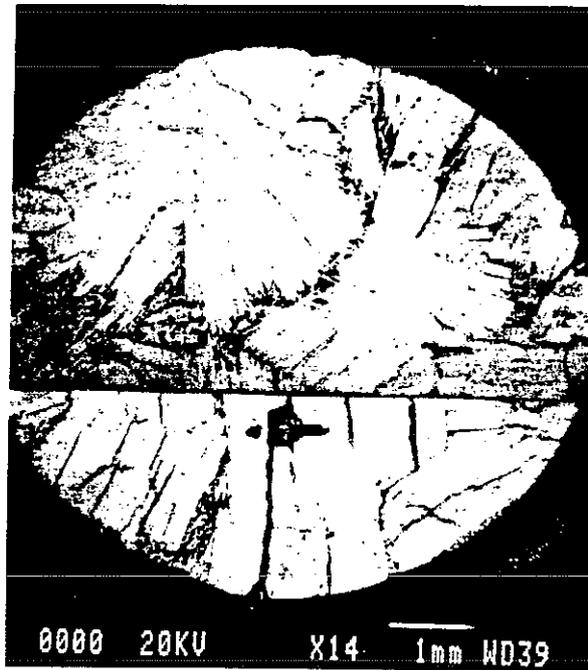


Fig. 2. — Coupe d'une pastille suivant son épaisseur obtenue après traitement thermique.
[Microstructure of a sample cutted after sintering.]



Fig. 3. — Diagramme de Laue. La surface plane et brillante d'un grain est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X.
[Laue diagramm. The bright and flat surface of a grain is orientated perpendicularly to the X ray beam.]

Un chauffage rapide voisin de 200 °C/h est nécessaire pour limiter considérablement la recombinaison dans l'état solide du composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A partir de ce mélange, une fusion partielle est possible dès les basses températures (880 °C) du fait de la coexistence de BaCuO_2 -CuO dans le mélange réactif. Néanmoins, dans le but d'augmenter la quantité de phase liquide, une température de 1 050 °C est nécessaire. Cette température élevée évite d'autre part la recombinaison du composé 1-2-3 avant la décroissance en température.

La figure 2 montre une coupe suivant l'épaisseur d'une pastille obtenue après réaction. On distingue clairement un pavage concentrique de l'échantillon, comme dans l'effet « lingot » en métallurgie. La dimension des grains atteint plusieurs millimètres. Afin d'éviter les déformations mécaniques dues au tronçonnage et au polissage (couchage des grains), les pavés constituant l'échantillon sont extraits mécaniquement. Ils présentent des faces plates et brillantes.

La figure 3 représente le diagramme de Laüe obtenu pour un grain dont l'une des faces planes est positionnée perpendiculairement au faisceau de rayons X. Ce film étant identique à celui obtenu pour la diffraction d'un monocristal montre bien la parfaite texturation du grain. La face plane correspond aux plans (a, b) , l'axe c de la maille orthorhombique (visible par le dédoublement des tâches) étant ici parallèle à l'axe du faisceau de rayons X. Un film identique est obtenu pour une rotation de 180° du grain par rapport à l'axe du faisceau des rayons X.

La figure 4 correspond à la diffraction de ce même grain tourné cette fois de 90° par rapport à la position précédente, les directions $H00$ ou $0K0$ sont cette fois nettement visibles. Ces clichés de rayons X prouvent que nous avons un grain pseudo-monocristallin. La croissance de la phase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a lieu de manière tridimensionnelle comme dans la croissance des monocristaux.

Revenons à la figure 2 de la coupe transverse de la céramique. Nous constatons que la germination du composé démarre à partir de la périphérie pour se propager vers l'intérieur de l'échantillon : c'est l'effet lingot connu en métallurgie. Ces échantillons sont positionnés dans une zone du four homogène en température. Ceci prouve que, d'une part, le cœur du

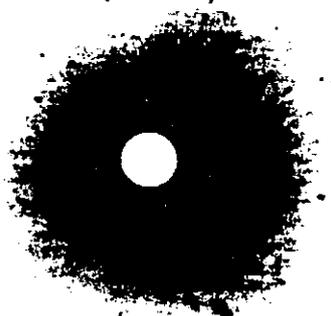


Fig. 4. — Diagramme de Laüe du grain après rotation de 90° par rapport à l'axe du faisceau de rayons X.
[Laüe diagram of the same grain after a 90° rotation of the sample perpendicularly to the X ray beam.]



Fig. 5. — Grossissement du joint séparant deux grains désorientés. Les parties sombres ont été analysées comme étant de l'oxyde de cuivre.
[SEM observation of the boundary between two desoriented grains. Black areas are CuO.]

matériau s'est refroidi moins vite que l'extérieur lors de la décroissance en température et que, d'autre part, des gradients thermiques faibles, induits par les échanges de chaleur du cœur vers la périphérie imposés par le refroidissement progressif du four, permettent la croissance de pseudo-monocristaux dont les dimensions peuvent être de plusieurs millimètres.

L'analyse du matériau, réalisée au microscope électronique, montre la présence d'inclusions de la phase verte Y_2BaCuO_5 et de CuO dans la matrice $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. La quantité totale de phases parasites, mesurée par analyse d'images, est estimée à 15 %. Sur la figure 5, bien que la connexion intergrains ne soit pas rompue, l'oxyde de cuivre, en sombre sur la photographie, semble avoir été repoussé au point séparant deux grains désorientés l'un par rapport à l'autre.

Dans le but d'augmenter la taille de ces pseudo-monocristaux, nous avons entrepris des expériences de croissance en imposant un gradient thermique au cours de la solidification de telle sorte que la texture observée s'amplifie le long de l'axe vertical. Dans ce cas, les échantillons constitués comme précédemment du mélange $Y_2BaCuCO_5$, $BaCuO_2$ et CuO dans les proportions 1-2-3 sont compactés sous forme de cylindres (\varnothing 8 mm sur une longueur de 7 cm) sous une pression de 5 kbar à l'aide d'une presse isostatique dans un bain de glycérol. Les creusets cylindriques à bout conique utilisés sont en alumine, d'un diamètre de 8 mm sur une hauteur de 10 cm.

Le traitement thermique est le même que précédemment (Fig. 1). Le gradient thermique est réalisé par le déplacement du creuset dans le four. Un moteur à courant continu assure une vitesse de translation de 3 mm/h. Lorsque toute la partie utile du creuset (contenant le produit) a traversé la zone de température maximale, le four est alors refroidi à la vitesse de 20 °C/h sous courant d'oxygène pur jusqu'à la température ambiante, sans étape d'oxydation du composé vers 400 °C. Lors de la translation du creuset à travers le gradient thermique naturel du four, la germination et la croissance du composé $YBa_2Cu_3O_7$ se fera au niveau d'un front de solidification où la phase liquide joue le rôle d'agent de transport. La fusion étant non congruente, une translation lente est nécessaire pour permettre une homogénéisation du liquide à l'interface par courants de conversion.

Nous montrons sur la figure 6 une photo prise au microscope électronique d'un morceau de céramique extrait mécaniquement du creuset découpé suivant un plan diamétral du cylindre.

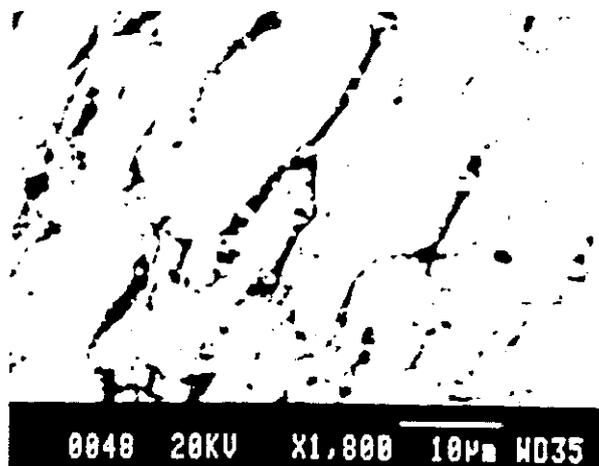


Fig. 6. — Grossissement d'un grain « pseudo-monocristallin » extrait mécaniquement d'un barreau refroidi sous gradient unidirectionnel.
 [SEM observation of a « pseudo-monocristalline » grain mechanically extracted from a textured bar.]

On distingue clairement les surfaces planes orientées parallèlement au plan de la photo correspondant aux plans (*a*, *b*). La diffraction des rayons X par ces grains fournit des « Laue » identiques à ceux obtenus précédemment. Il est à remarquer que ces plans (*a*, *b*) tendent à croître dans le sens du gradient thermique imposé par la translation verticale du creuset dans le four. La légère désorientation observée est due à un décentrage dans le four dû au passage des thermocouples et donc à l'effet du gradient thermique transverse existant dans le four.

La réaction avec le creuset d'alumine reste faible et limitée à la périphérie de la céramique. Aucune trace d'aluminium n'a pu être détectée au cœur de l'échantillon. Kramer et son équipe [2] ont obtenu une très forte réaction avec l'alumine et la présence sous forme d'aiguilles du composé Al_2BaO_4 . Leur technique impose un chauffage long à haute température (12 h). Dans notre cas, dès la stabilisation du four à la température de 1 050 °C, nous avons un état liquide suffisant, permettant la translation du creuset et limitant ainsi une réaction excessive avec le support.

3. Propriétés supraconductrices.

Les propriétés supraconductrices des matériaux préparés sous forme de pastilles à partir de l'état fondu ont été décrites précédemment [5] bien avant que la méthode de texturation à partir de la phase liquide se développe [6]. La résistance électrique de ces matériaux montrait un comportement métallique linéaire en fonction de la température. La valeur de la résistivité était faible, de l'ordre de 1 mΩ/cm pour ce type de matériau à la température ambiante. Elle s'extrapolait à zéro pour $T = 0$ K. Ceci traduisait, comme dans les très bonnes céramiques texturées préparées aujourd'hui, une excellente connexion intergrains dans les échantillons préparés par cette voie. Le résultat important, prouvant la bonne qualité de ces céramiques orientées était que la résistance électrique demeurait égale à zéro jusqu'à des températures de 75 K sous un champ magnétique de 20 T. Ce record n'est toujours pas égalé dans les meilleurs monocristaux et céramiques orientées.

Sur la figure 7, nous avons représenté la courbe de première aimantation d'un échantillon refroidi sous champ magnétique nul et issu d'une expérience avec gradient thermique imposé

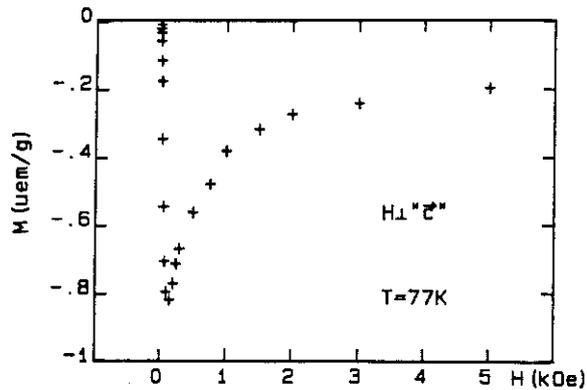


Fig. 7. — Courbe de première aimantation à 77 K d'un échantillon obtenu avec gradient thermique imposé de type « Bridgman ».

[First magnetization plot at 77 K for a sample obtained with the Bridgman technique.]

de type Bridgman. Le champ est appliqué dans ce cas perpendiculairement à l'axe c du pseudo-monocristal. La valeur maximale de l'aimantation prise par l'échantillon est de $-0,85$ uem/g : cette valeur est identique à celle mesurée dans les monocristaux orientés dans les mêmes conditions, ceci malgré le fait que nous utilisons un creuset qui a pour effet d'empêcher l'oxydation radiale et que nous n'avons pas effectué de réoxydation de l'échantillon prélevé dans la masse de la céramique.

A partir des cycles d'hystérésis de l'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, nous avons pu estimer la valeur des courants critiques circulant dans l'échantillon en utilisant la loi de Bean : à $T = 77$ K, $J_c = 22\,500$ A/cm² sous champ magnétique nul.

4. Conclusion.

Les méthodes de texturation par voie liquide rapportées dans la littérature utilisent généralement des hautes températures suivies de trempes dans le but de détruire rapidement les cristallites du composé $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Nous avons mis au point une méthode permettant de supprimer ces surchauffes. Le mélange $Y_2BaCuO_5 + 3 BaCuO_2 + 2 CuO$ nous permet d'obtenir un liquide à la température de $1\,050$ °C, exempt de germes $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Nous avons montré [7] qu'à partir d'un précurseur sous forme d'aérogel homogène à l'échelle submicronique.

La synthèse d'une céramique $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ est très rapide sans formation de phases intermédiaires pouvant être liquides. Dans ce procédé, nous utilisons au contraire des fortes variations de composition locale existant dans un mélange de poudres dans le but de l'obtention d'une phase liquide. A partir de ce liquide, une texturation du matériau est alors possible dans un gradient thermique. Les grains prélevés des céramiques préparées dans ces conditions ont un comportement de monocristaux avec des courants critiques importants égalant ceux annoncés pour des matériaux texturés.

Bibliographie

- [1] ROTH R. S., DAVIS K. L. and DENNIS J. R., *Adv. Ceram. Mat.* **2** (1987) 303.
- [2] FRASE K. G., LINIGER E. G. and CLARKE R. R., *J. Am. Ceram. Soc.* **70** (1987) C-204.
- [3] KRAMER W. E., STEWART A. M., GADA W., HOPKINS R. H. and WAGNER G. R., *J. Cryst. Growth* **94** (1989) 572.
- [4] KAISER D. L., HOLTZBERG F., CHISHOLM M. F. and WORTHINGTON T. K., *J. Cryst. Growth* **85** (1987) 593.
- [5] LABORDE O., THOLENCE J. L., LEJAY P., Sulpice A., TOURNIER R., CAPPONI J. J., MICHEL C., PROVOST J., *Solid State Commun.* **63** (1987) 1169.
- [6] JIN S., SHERWOOD R. C., GYORGY E. M., TIEFEL T. H., VAN DOVER R. B., NAKAHARA S., SCHNEEMEYER L. F., FASTNACHT R. A. and DAVIS M. E., *Appl. Phys. Lett.* **6** (1989) 54.
- [7] POMMIER B., TEICHNER S. J., LEJAY P., Sulpice A., TOURNIER R., Proc. 2nd Int. Conf. on Aerogels (Montpellier 1988); *Rev. Phys. Appl.* **24** Suppl. 4 (1989) C4-41.

7- *"Production of bulk oriented YBCO ceramics from a crystallites suspension at room temperature"*

International Conference from Modern Superconductivity

Towards Applications, Grenoble les 15 & 16 octobre 1990

(Ed. IITT International, 49-54)

PRODUCTION OF BULK ORIENTED YBCO CERAMICS FROM A CRYSTALLITE
SUSPENSION AT ROOM TEMPERATURE.

M Lees*, P. de Rango, B. Giordanengo*, T. Fournier, P. Lejay, R. Tournier.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
B.P. 166X, 38042 Grenoble Cédex (FRANCE).

*Also at Merlin Gerin
Département de Recherches Générales,
Rue Henri Tarze,
38050 Grenoble Cédex (FRANCE).

ABSTRACT.

Samples of highly oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ceramic have been prepared by magnetically induced alignment of a collection of single crystal grains suspended in an organic fluid. X-ray diffractometry, SEM and magnetization studies have been made in order to characterise the nature and the extent of the orientation.

KEYWORDS.

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, superconductor, field induced orientation.

INTRODUCTION.

Since the discovery of high T_c superconductors, and in particular the $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ type 90K superconductors[1], progress towards finding major technical applications for these materials has been limited by the low transport critical current densities (typically 10^2 - 10^3Acm^{-2} at 77K) observed in bulk ceramic material and their severe degradation in weak magnetic fields (1Acm^{-2} in $H=1\text{T}$ at 77K)[2] In contrast, magnetically determined intragranular critical currents in polycrystalline and single crystal YBCO material (although strongly anisotropic with larger values obtained for currents flowing in the Cu-O basal plane) lie between 10^4 and 10^6Acm^{-2} at 77K[3]. This suggests that the low critical currents are not an intrinsic property of bulk ceramic materials. The differences between the magnetization and transport critical current values observed in ceramic YBCO and the observed field dependence of J_c are attributed to poor coupling between intrinsically high J_c grains. There exist a number of possible sources of these weak links which appear to be located at or near the grain boundaries[4]. These include:

1. The presence of impurities such as carbonates which can easily form in Ba containing compounds, and Cu and Ba rich phases formed as a result of melting during the sintering process.

2. The presence of porosity due to insufficient densification or microcracks resulting from anisotropic expansion during thermal cycling and stresses created during oxygenation.

3. Severe anisotropy in the conductivity causing weak connections at high angle grain boundaries where a redistribution of the supercurrents is necessary.

Several approaches have been used in an attempt to overcome the problems associated with these weak links. Replacement of the 'conventional' two stage sinter/anneal process by new synthesis techniques such as melt growth utilise preferential growth of grains during the fabrication process. This has resulted in very dense materials with a large degree of alignment and transport critical currents as high as $7.5 \cdot 10^4 \text{Acm}^{-2}$ in zero field and $4 \cdot 10^3 \text{Acm}^{-2}$ in $H=1\text{T}$ at 77K [5]. A second approach takes advantage of the plate or needle like shape of single crystal grains of YBCO to align the material mechanically. E.g., the application of a large uniaxial pressure leads to alignment of the c axis of the grains parallel to the direction of the applied pressure. This method has yielded bulk ceramic YBCO material with transport critical currents of $4 \cdot 10^3 \text{Acm}^{-2}$ at 77K [6]. A third approach involves the alignment of an assembly of single crystal grains in a magnetic field. Because of an anisotropy in the paramagnetic susceptibility of YBCO the crystals rotate under the influence of a magnetic field so that the direction of maximum susceptibility (in this case the c axis) lies parallel the applied field direction. At room temperature the difference in volume susceptibility $\Delta\chi = \Delta\chi_{//c} - \Delta\chi_{\perp c} = 10 \text{JT}^{-2} \text{m}^{-3}$ produces an energy difference in a field H of 1T , for a crystal of length $L = 10 \mu\text{m}$ of $\Delta E = \Delta E_{//c} - \Delta E_{\perp c} = \Delta\chi L^3 H^2 / 2 = 10^6 \text{kT}$ [7]. This is large enough to overcome the thermal disordering effects and leads to magnetically induced alignment. A field of 7T produces almost perfect alignment of YBCO powder embedded in epoxy[8]. Textured samples can also be prepared by the alignment of YBCO powder suspended in an organic fluid. This method allows the production of oriented material in which the grain size can be carefully controlled. Ceramics can also be produced at lower sintering temperatures avoiding the formation of liquid phases which may be detrimental to high critical currents.

The initial aim of the present research, discussed below, has been to develop a method for preparing bulk magnetically oriented YBCO ceramics from a liquid suspension of single crystals as a first step toward the study of the effects of crystal size, material stoichiometry and annealing schedules on the anisotropic properties of bulk ceramics and to compare these effects with results obtained in unoriented material.

EXPERIMENTAL DETAILS.

Single crystal grains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ were prepared by first calcining a commercially available YBCO precursor powder in an alumina crucible in air at temperatures between 870 and 920°C. The powder was then reground, formed into pellets and annealed under flowing oxygen at a temperature of 980°C for 12 hours. The pellets were then cooled at a rate of 20°C/h and ground to a fine powder. The powder was then separated into collections of large and small grains with a sieve with openings of 20 μm . Around 3 grams of the smaller crystals were vigorously mixed with approximately 25cl of ethanol alcohol and the mixture was then poured into a die placed in a magnetic field of 6.5T. The ethanol was then allowed to evaporate (~6h). The dried ensemble of crystals was then pressed into a pellet using an uniaxial pressure applied parallel to the field direction of 2 tonnes/cm². The pellet was then sintered at 950°C for 24 hours and cooled at a rate of 20°C/h under flowing oxygen. The resulting pellet typically has a diameter of 10mm and height of between 5 and 10mm. The density of the samples are between 70 and 75% of the theoretical density of YBCO.

RESULTS.

The orientation of a sample prepared in this way is demonstrated by the X-ray spectra shown in figure 1. Here the sample has been cut with a low speed diamond saw to reveal faces parallel and perpendicular to the direction of the applied field H_A .

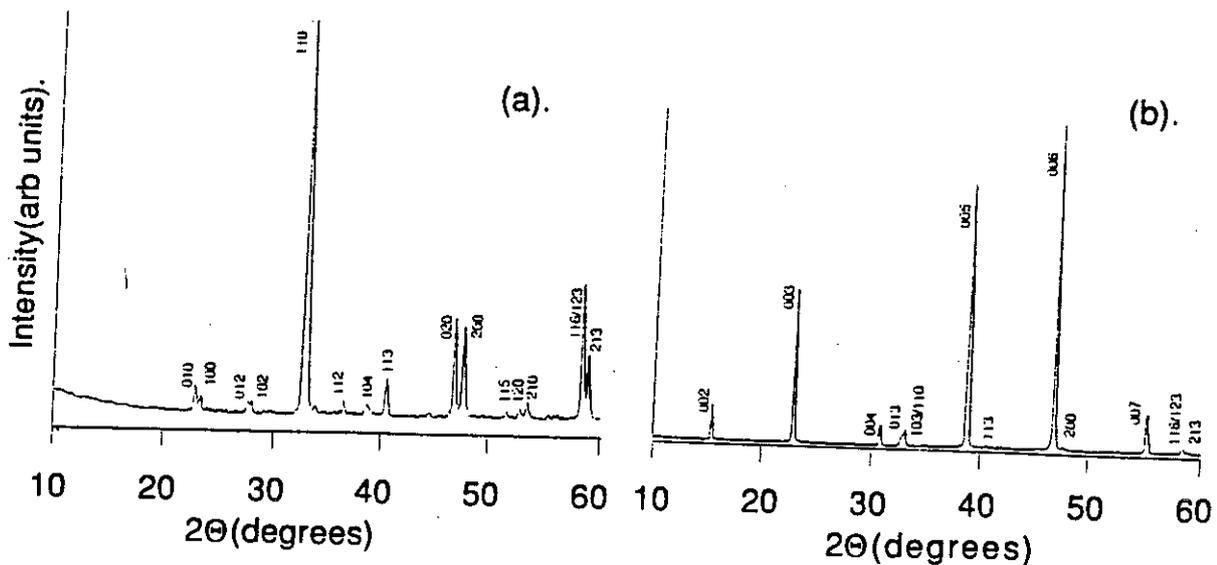


Figure 1. X-ray diffraction patterns for sample faces (a). parallel and (b) perpendicular to the direction of the applied field

In the case of the face perpendicular to H_A the intensities of the (00l) peaks are markedly enhanced, while all the other reflections are diminished in strength, consistent with an alignment of the c axis of the YBCO grains parallel to H_A . In contrast, the pattern for the surface parallel to H_A shows the intensity of the (hk0) lines are strongly increased whilst the strength of the (00l) lines are reduced. Taken together, these spectra confirm that alignment occurs throughout the bulk of the sample and is not simply a surface effect. Comparisons with patterns taken from samples prepared by an identical method, but without the field orientation step confirm the orientation is significantly enhanced by the application of a magnetic field and that alignment is not simply a result of the application of uniaxial pressure during processing. A more quantitative measure of the orientation can be obtained by defining an orientation factor $P=(1-\Gamma)\cdot 100\%$ [9] where Γ is the relative intensities of the strongest forbidden (non (00l)) line (I_{hkl}) and the strongest allowed (00l) line (I_{00l}) normalised to the intensities observed for an unoriented sample.

i.e. $\Gamma=(I_{hkl}/I_{00l})^{\text{oriented}}/(I_{hkl}/I_{00l})^{\text{unoriented}}$. In the case of YBCO the (006) line is the strongest (00l) line whilst the nearly degenerate (110) and (103) lines are the strongest non (00l) lines. Thus $P=98.33\%$. If the sample is assumed to contain a gaussian spread of c axes of width θ this measure P in turn indicates a spread of 9.6° .

In figure 2 we show SEM micrographs of sample faces perpendicular and parallel to the applied field. The face perpendicular to the field direction (i.e. parallel to the a-b planes) contains a disordered array of rectangular grains. In contrast, for the face parallel the direction of the applied field, (i.e. parallel to the c axis) one observes plate like grains stacked up along the direction of the applied field. This again illustrates alignment along the c axis.

Figure 3 contains magnetization versus field curves taken at 4K with the measuring field applied perpendicular and parallel to the c axes of the aligned crystal grains. The observed magnetic hysteresis ΔM is such that $\Delta M(H//C) > \Delta M(H\perp C)$ and is consistent with earlier work on magnetically aligned YBCO powder embedded in epoxy and single crystal results[8]. These results indicate the intragranular critical current density is larger for supercurrents flowing in the basal a-b CuO planes than for current flowing perpendicular to these planes. At 5kOe the ratio of the observed hysteresis $\Delta M(H//C)/\Delta M(H\perp C)=2.2$. This compares with values of 1.8-6.7 observed in YBCO aligned in epoxy and 11-23 for single crystals[8]. An estimate of the intragranular critical current density obtained using the Bean model where $J_c=20\Delta M/d$ (here d is the average grain size in microns) gives $J_c(//C)=0.5\cdot 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ and $J_c(\perp C)=1.125\cdot 10^6 \text{ Acm}^{-2}$ at 4K.



Figure 2. SEM micrographs of sample faces (a) perpendicular and (b) parallel to the direction of the applied field.

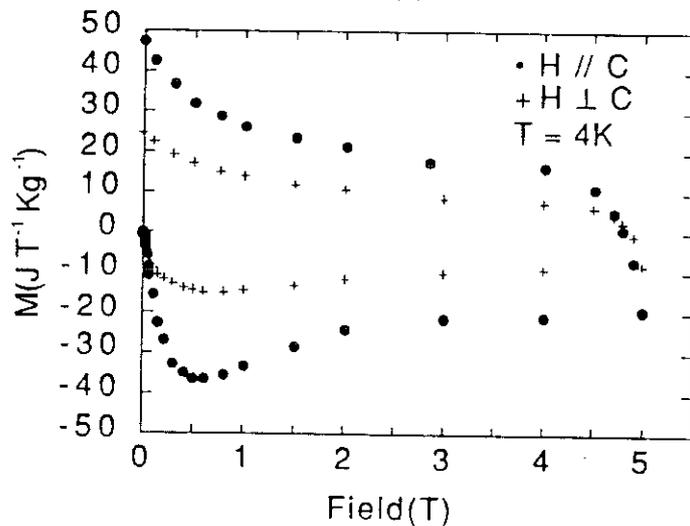


Figure 3. Magnetization versus field at 4K for fields applied parallel(•) and perpendicular(+) to the c axis of the sample.

CONCLUSIONS.

We have succeeded in producing highly oriented bulk ceramic YBCO samples by magnetically aligning a suspension of single crystal grains. The observed intragranular critical currents indicate that the crystals used are of a good quality. It is hoped that a lowering in the number of high angle grain boundaries and a reduction in the amount of other phases produced during sintering at high temperature will reduce the number of intergranular weak links and lead to materials with improved transport critical current values. The introduction of a new improved die and smaller crystal grains should also lead to an increase in the density of the material produced. Experiments are now under way to examine the effects of particle size, stoichiometry and various annealing schedules on the transport properties of oriented material.

REFERENCES.

- [1]. BEDNORZ, J.G. and MULLER, K.A., Z. Phys., (B64), 189, (1986); WU, M.K., ASHBURN, J.R., TORNG, C.J., HOR, P.H., MENG, R.L., GAO, L., HOANG, Z.J., WANG, Y.Q. and CHU, C.W., Phys. Rev. Lett., (58), 908, (1987).
- [2]. GYORGY, E.M., GRADER, G.S., JOHNSON, D.W., FELDMAN, L.C., MURPHY, D.W. and RHODES, W.W., Appl. Phys. Lett. (52), 328, (1988); EKIN, J.W., Adv. Ceram. Mater., (2), 586, (1987).
- [3]. DINGER, T.R., WORTHINGTON, T.K., GALLAGHER, W.J. and SANDSTROM, R.L., Phys. Rev. Lett., (58), 2687, (1987).
- [4]. CLARKE, D.R., SHAW, T.M. and DIMOS, D., J. Am. Ceram. Soc. (72), 1103, (1989) and references therein.
- [5]. JIN, S, TIEFEL, T.H., SHERWOOD, R.C., DAVIS, M.E., VAN DOVER, R.B, KAMMLOTT, G.W., FASTNACHT, R.A. and KEITH, H.D., Appl. Phys. Lett., (52), 24, (1988); SALAMA, K, SELVAMANICKAM, V., GAO, L. and SUN, K., Appl. Phys. Lett., (54), 23, (1989); MENG, R.L., KINALIDIS, C., SUN, Y.Y., GAO, L., TAO, Y.K., HOR, P.H. and CHU, C.W., Nature, (345), 326, (1990).
- [6]. ZHENG, X., KURIYAKI, H. and HIRAKAWA, K., Japanese J. of Appl. Phys., (28), L52; (1989).
- [7]. LIVINGSTON, J.D, HART, H.R. and WOLF, W.P., J. Appl. Phys., (64), 5806, (1988).
- [8]. FARREL, D.E., CHADRASEKHAR, B.S., DEGUIRE, M.R., FANG, M.M., KOGAN, V.G., CLEM, J.R. and FINNEMORE, D.K., Phys. Rev. B, (36), 4025, (1987); FERREIRA, J.M., MAPLE, M.B., ZHOU, H., HAKE, R.R., LEE, B.W., SEAMAN, C.L., KURIC, M.V. and GUERTIN, R.P., Appl. Phys. A, (47), 105, (1988).
- [9]. MARKIEWICZ, R.S., CHEN, K., MAHESWARAN, B., SWANSON, A.G. and BROOKS, J.S., J. Phys.:Condens Matter, (1), 8945, (1989).

8 - "Exploration of the effect of a magnetic field on the orientation of REBaCuO crystallites at high temperature"

International Conference from Modern Superconductivity

Towards Applications, Grenoble les 15 & 16 octobre 1990

(Ed. IITT International, 21-26)

ICMAS 90
(15 & 16 Oct. Grenoble)

EXPLORATION OF THE EFFECT OF A MAGNETIC FIELD ON THE ORIENTATION OF REBaCuO CRYSTALLITES AT HIGH TEMPERATURE.

P. de Rango, M Lees , P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
B.P. 166X, 38042 Grenoble Cedex (FRANCE).

ABSTRACT.

With the intention of testing for the existence of a significant paramagnetic anisotropy at high temperature, we have prepared some assemblies of single crystal grains with the formula $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ which we have attempted to orient under magnetic field in liquid silver. The orientation effects obtained will be described and the difficulties analysed. We are already able to draw the positive conclusion that there exists an anisotropy energy which permits magnetically induced orientation, whatever the rare earth. The application of a magnetic field may provide a method for producing texture whilst in the liquid phase.

KEYWORDS.

$\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, superconductor, field induced orientation, texture.

INTRODUCTION.

For technical applications, the transport critical currents of high T_C superconductors, J_C , must be increased to values (10^5 - 10^6 A/cm² at 77K) two or three orders of magnitude greater than those typically observed at 77K in bulk polycrystalline samples fabricated from sintered powder. Because J_C is highly anisotropic in the high T_C single crystals, there has been considerable interest in developing methods of producing crystallographic alignment in these materials. An effort has been made to produce highly textured bulk YBaCuO by melt textured growth techniques and J_C values as high as $7.5 \cdot 10^4$ A/cm² in zero field at 77K have been reported[1]. In this technique, the grain growth is controlled by the temperature gradient. So far however, the dimensions of the samples produced have been relatively small and have often involved annealing schedules lasting several weeks. Thus, many difficulties remain to be solved before this method can be applied to the production of samples suitable for industrial applications. Farrel et al.[2] have demonstrated that the anisotropy in the paramagnetic susceptibility of YBaCuO at room temperature is sufficient to produce magnetically induced alignment. The anisotropy energy can be written as $\Delta E = \Delta E_{//} - \Delta E_{\perp} = VH^2 \Delta\chi / 2$ (where V (cm³) is the volume of each particle, H (T) is the applied field and $\Delta\chi = \Delta\chi_{//} - \Delta\chi_{\perp}$ the anisotropy of the paramagnetic susceptibility) which will tend to align the particles so that the axis with maximum susceptibility lies parallel to the field. Ferreira et al.[3] have extended this work to include

the other rare earths, finding that the c axis aligns parallel to the applied field in some compounds and perpendicular in others (see table 1). Livingston and others[4] analysed the various factors contributing to this anisotropy. Since yttrium is non magnetic, the magnetically induced alignment of YBaCuO is attributed to the anisotropy in the paramagnetic susceptibility associated with the CuO planes. For the magnetic rare earths, the paramagnetic susceptibility is dominated by the RE³⁺ ion and the most likely source of the anisotropy is the single ion anisotropy associated with the crystal fields at the RE sites. Their calculations show that $\Delta\chi$ is expected to vary as $1/T^2$. The anisotropy in the paramagnetic susceptibility has been used to produce aligned sintered ceramics[5] from particles suspended in a liquid and oriented at room temperature. Lusnikov et al.[6] observed that a magnetic field induced a significant orientation during the crystal growth of YBaCuO at 920°C. Lie-Ming Xie[7] has proposed a theoretical model to explain this effect. He confirms that the magnetic field can enhance the crystal growth of grains whose axis of maximum paramagnetic susceptibility already lie parallel to the applied field. However, alignment in the solid state is very slow since it takes place by a diffusion process, and also because the anisotropy of the susceptibility is small at high temperatures. Therefore, we have attempted to develop a process by which textured material can be produced by magnetically induced orientation in the liquid state. Texturing under a magnetic field should be possible on condition that one is able to simultaneously obtain a liquid and crystallites of a size sufficient that the anisotropy energy associated with the crystals, driving the orientation, is larger than the energy associated with thermal disordering effects. To date, this approach has not been studied because it requires the existence of an anisotropy in the paramagnetic susceptibility at temperatures sufficient to melt REBaCuO ($T > 1000^\circ\text{C}$). With the aim of testing for the existence of a significant paramagnetic anisotropy at high temperature, we have prepared some assemblies of single crystal grains with the formula REBa₂Cu₃O_{7- δ} which we have attempted to orient under magnetic field in liquid silver.

EXPERIMENTAL DETAILS

Single crystal grains of REBa₂Cu₃O_{7- δ} (here RE is either Y, Ho, Er, Eu, Sm or Dy) were prepared by first grinding together stoichiometric quantities of RE₂O₃, BaCO₃ and CuO. This mixture was then calcined in air for 12 hours at 875°C, ground and recalcined at 900°C for 12 hours. The powder was then subjected to a thermal treatment (shown schematically in figure 1a) similar to that used to obtain textured ceramic to encourage the growth of large grains (>1mm) in order to produce a large number of single crystals after a subsequent grinding. This collection of single crystals was then mixed with Ag₂O powder in the ratio 2/3Ag₂O to 1/3REBaCuO by weight. This mixture was then formed into a pellet by application of an uniaxial pressure of 1tonne/cm². The samples were then subjected to a thermal treatment under flowing oxygen which

included the application of a magnetic field during the high temperature step. This treatment was carried out in a specially constructed vertical furnace, placed inside a 10cm diameter bore of a superconducting magnet, capable of generating a field of 8T whilst the furnace is in operation. The annealing schedule used is shown in figure 1b.

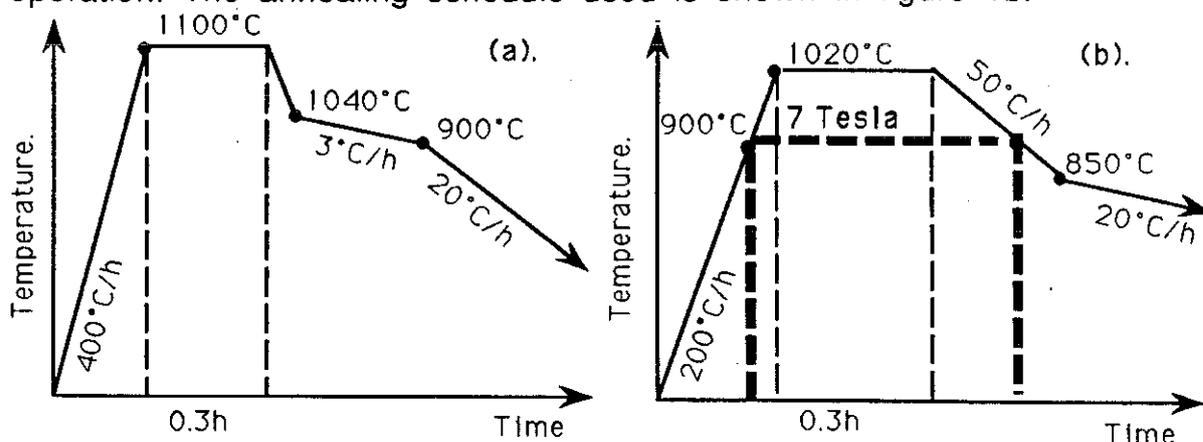


Figure 1. (a). Thermal treatment used to produce large single crystals and (b). thermal treatment under field.

SAMPLE CHARACTERISATION.

The samples were characterised by measuring the magnetization versus field in the normal and superconducting states using an extraction magnetometer. For REBaCuO in the superconducting state it has been shown that the critical current density J_C is higher for supercurrents flowing in the basal a-b CuO planes than for the current flowing perpendicular to these planes. This in turn results in a magnetic hysteresis which is larger for fields applied parallel to the c axis than for fields applied perpendicular to the c axis. Cubes of dimension $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ were cut and a measuring field H applied parallel and perpendicular to the direction of the applied field H_A used during the fabrication process. From these results, we were able to determine firstly whether any orientation has taken place, and if so, whether the c axis or the a b planes of the crystal grains align parallel to the applied field.

RESULTS.

For all the REBaCuO materials studied we have been able to observe a magnetically induced orientation.

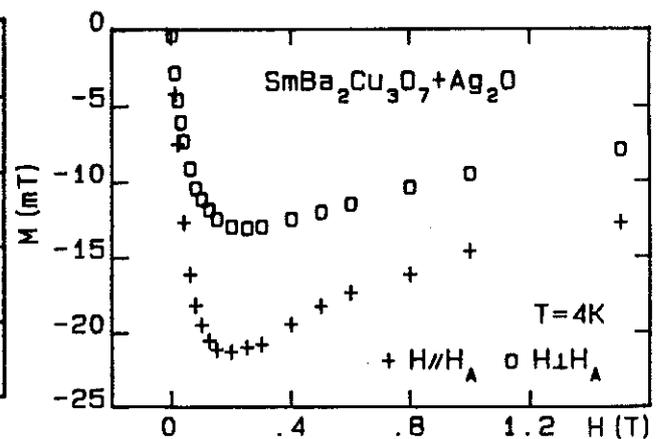
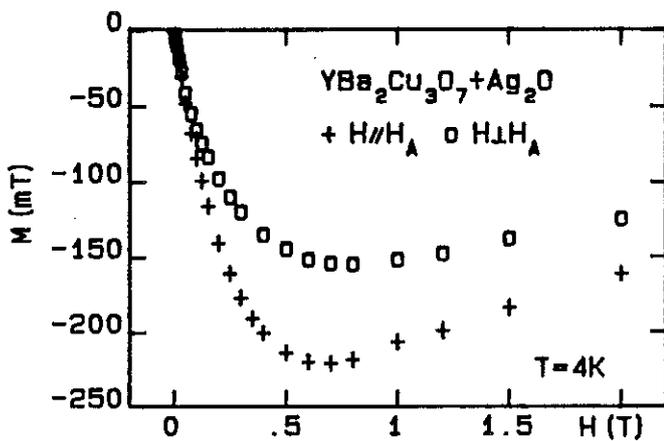
M(H) in the superconducting state at 4K. Figures 2, 3 and 5 show the magnetization versus field curves at 4K for the Y, Sm, and Er REBaCuO samples prepared as described above. For all the rare earths studied except Er, a magnetic hysteresis ΔM is observed such that $\Delta M(H//H_A) > \Delta M(H \perp H_A)$ (see table 1). Here, $\Delta M(H \perp H_A)$ is the magnetic hysteresis observed when the measuring field H is applied perpendicular to sample axis which lay parallel to the applied field H_A during the

fabrication process. These results imply that for Y, Ho, Dy, Eu, and Sm the c axis aligns parallel to the applied field H_A at high temperature. For Er $\Delta M(H//H_A) < \Delta M(H \perp H_A)$ indicating that the a-b planes align parallel with the applied field during fabrication. Table 1. also contains hysteresis ratios $\Delta M(H//H_A)_{\max} / \Delta M(H \perp H_A)_{\max}$. For example for, Y and Sm the observed hysteresis ratios are 1.5 and 1.8 respectively. These values can be compared with those obtained by Ferreira et al.[3] of 1.8 and 3.5 for almost perfectly aligned YBaCuO and SmBaCuO powder embedded in epoxy.

M(H) in the normal state at 100K. Figure 4 shows the magnetization versus field curve for SmBaCuO at 100K. Here, we confirm the existence of an anisotropy in the paramagnetic susceptibility ($\Delta\chi = 5.8 \cdot 10^{-6}$) which leads to the alignment of the c axis parallel to the applied field.

Table 1. Alignment direction and magnetic hysteresis values of REBa₂Cu₃O_{7-x} oriented at high temperature in liquid silver and at room temperature in epoxy.

RE	as reported by Ferreira et al.[3]		our experimental data	
	c relative to H_A	$\Delta M(H//H_A) / \Delta M(H \perp H_A)$	c relative to H_A	$\Delta M(H//H_A) / \Delta M(H \perp H_A)$
Y	//	1.8	//	1.4
Ho	//	5.3	//	1.6
Er	\perp	0.67	\perp	0.71
Eu	\perp	0.26	//	1.4
Sm	//	3.5	//	1.7
Dy	//	4.3	//	1.3



Figures 2 and 3. Zero field cooled magnetization versus field for YBaCuO and SmBaCuO respectively. Curves reveal the existence of an anisotropy and confirm that the crystallites align with their c axes parallel to H_A .

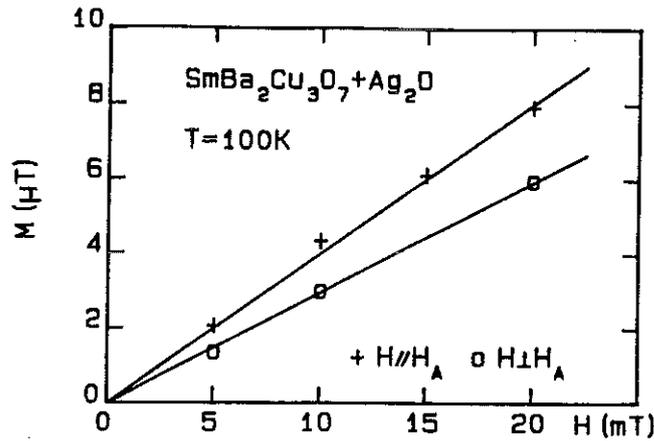
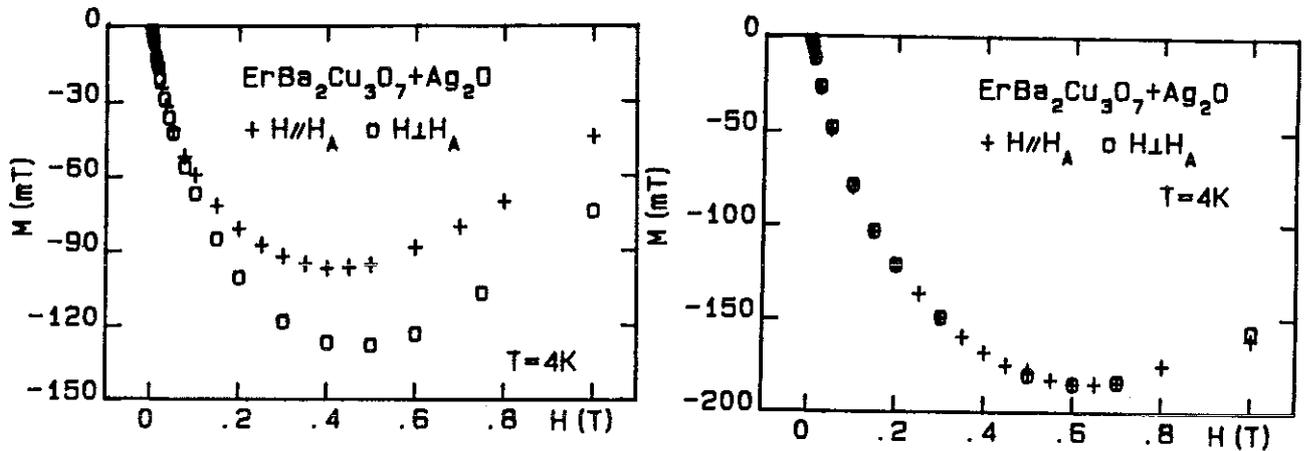


Figure 4. Magnetization as a function of field for SmBaCuO at 100K.



Figures 5 and 6. Zero field cooled magnetization versus field for ErBaCuO samples prepared with and without application of a magnetic field during the high temperature step. Fig 5 indicates that the ErBaCuO crystallites align with their a b planes parallel to H_A .

DISCUSSION.

This work confirms that the nature of the anisotropy in the paramagnetic susceptibility at high temperature ($T \sim 1000^\circ\text{C}$) which produces c axis alignment parallel to an applied field for Y, Ho, Sm and Dy and the a b planes parallel to the applied field for Er is essentially unchanged from the anisotropy at room temperature. In the case of Eu, we observe that at high temperature the c axis aligns parallel to the applied field. This contrasts with the findings of Ferreira et al.[3] who reported that EuBaCuO aligns with its a b planes parallel to the applied field at room temperature. A possible explanation for this discrepancy may be that there are two mechanisms which give rise to the anisotropy in the paramagnetic susceptibility of REBaCuO compounds with a magnetic RE. Namely the anisotropy associated with the CuO planes and the anisotropy which arises from crystal fields at the RE^{3+} ion sites. It is possible that these two mechanisms combine to produce a net anisotropy. If, as is likely, the two effects have different temperature dependences this may lead to a crossover in the direction of the maximum in susceptibility between room and high temperature. Lusnikov and others [6] have

reported that a significant amount of alignment can be produced by the application of uniaxial pressure before annealing at high temperature (920°C) under a magnetic field. Figure 6 shows a magnetization versus field curve taken at 4K for an ErBaCuO sample prepared by the same method as described above but without the application of a magnetic field. No anisotropy is observed. Since during our preparation procedure the REBaCuO grains are free to rotate in liquid silver any orientation which may result from uniaxial pressure is lost. Thus the orientation observed in our other samples can be attributed solely to magnetically induced alignment. Our results also show that the magnitude of the anisotropy in the paramagnetic susceptibility at high temperature is little changed for the different RE elements studied. There is no REBaCuO compound for which $\Delta\chi$ is significantly larger. Small changes in the observed degree of orientation with RE may be due to changes in the magnitude of $\Delta\chi$, but may equally well be due to changes in the sintering temperature of the REBaCuO particles with different RE elements. For those in which the sintering temperature is slightly lower, the reaction between grains and grain growth may occur before the Ag is sufficiently liquid, thus inhibiting the extent of the orientation.

CONCLUSIONS.

A large degree of magnetically induced orientation has been observed for all the REBaCuO samples examined regardless of the RE element present. This allows us to conclude that there remains a significant anisotropy in the paramagnetic anisotropy at high temperature for all the REBaCuO studied. The application of a magnetic field may provide a method of producing texture in REBaCuO materials whilst in the liquid phase.

REFERENCES.

- [1]. JIN, S, TIEFEL, T.H., SHERWOOD, R.C., DAVIS, M.E., VAN DOVER, R.B, KAMMLOTT, G.W., FASTNACHT, R.A. and KEITH, H.D., Appl. Phys. Lett., (52), 24, (1988); SALAMA, K., SELVAMANICKAM, V., GAO, L. and SUN, K., Appl. Phys. Lett., (54), 23, (1989); MENG, R.L., KINALIDIS, C., SUN, Y.Y., GAO, L. TAO, Y.K., HOR, P.H. and CHU, C.W., Nature, (345), 326, (1990).
- [2]. FARREL, D.E., CHADRASEKHAR, B.S., DEGUIRE, M.R., FANG, M.M., KOGAN, V.G., CLEM, J.R. and FINNEMORE, D.K., Phys. Rev. B, (36), 4025, (1987).
- [3]. FERREIRA, J.M., MAPLE, M.B., ZHOU, H., HAKE, R.R., LEE, B.W., SEAMAN, C.L., KURIC, M.V. and GUERTIN, R.P., Appl. Phys. A, (47), 105, (1988).
- [4]. LIVINGSTON, J.D, HART JNR, H.R. and WOLF, W.P., J. Appl. Phys., (64), 5806, (1988).
- [5]. NAKAGAWA, Y., YAMASAKI, H., OBARA, H. and KIMURA, Y., Japanese J. of Appl. Phys., (28), L547, (1989); LEES, M., DE RANGO, P., GIODANENGO, B., FOURNIER, T., LEJAY, P. and TOURNIER, R., this conference.
- [6]. LUSNIKOV, A., MILLER, L.L., MCCALLUM, R.W., MITRA, S., LEE, W.C. and JOHSTON, D.C, J. Appl. Phys., (65), 3136, (1989).
- [7]. LIE-MING XIE, preprint.

9 - *"Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field"*
Nature **349**, 770-772, (1991)

Texturing of magnetic materials at high temperature by solidification in a magnetic field

P. de Rango*, M. Lees*, P. Lejay*, A. Sulpice*, R. Tournier*, M. Ingold†, P. Germit† & M. Pernet†

* Centre National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, associé à l'Université Joseph Fourier, BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

† Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire de Cristallographie, BP 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

THE ability to impose a preferred orientation, or 'texture', on a crystalline material is important in many fields of materials science. In general, crystalline materials are more or less anisotropic in their properties, depending on their lattice structure, and texturing allows the most favourable direction (for example, for current flow or magnetic susceptibility) to be used in applications. Ferromagnetic materials can be textured by 'magnetic annealing'—the orientation of powdered material in a magnetic field, usually followed by a sintering step—but this must be done at temperatures below the material's Curie temperature. Here we present a new method of texturing materials that have a residual anisotropy in their magnetic susceptibility at high temperature, by solidification in a magnetic field. This one-step process, which may be called 'paramagnetic annealing', is demonstrated by application to the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Farrel *et al.*¹ have demonstrated that at room temperature the anisotropy energy associated with the paramagnetic state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is strong enough to induce alignment of particles in a magnetic field (the *c* axis aligns parallel with the applied field). As yttrium is non-magnetic, this anisotropy energy is attributed to the paramagnetic susceptibility associated with the Cu—O planes². This energy has been used to produce aligned sintered ceramics from particles suspended in a liquid and oriented at room temperature^{3,4}. Until now, this approach has not been extended to solidification from a melt, because it was doubted that sufficient anisotropy would remain at temperatures high enough to induce partial melting of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($T > 1,000^\circ\text{C}$). But we have confirmed that this condition is satisfied by orienting collections of single crystals of $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R = rare earth element) in liquid silver at $1,020^\circ\text{C}$ (ref. 5). A second requirement for magnetic alignment is that one must be able simultaneously to obtain both liquid and crystallites that are of a size sufficient that the anisotropy energy associated with the

crystals ($\Delta E = \mu_0 \Delta\chi V H_A^2 / 2$, where V is the volume of each particle, H_A is the annealing field and $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ is the anisotropy of the paramagnetic susceptibility) is larger than the energy associated with thermal disordering effects ($\sim kT$). Using the room-temperature value⁶ of $\Delta\chi$ for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (this quantity decreases slowly as temperature increases because of strong magnetic correlations in the Cu—O layers), ΔE is 5,000 times larger than kT for $V = 1 \mu\text{m}^3$, $T = 1,500 \text{ K}$ and $H_A = 5 \text{ T}$.

We have attempted to produce a bulk textured sample of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by application of a magnetic field whilst the sample is in the liquid state. A pellet was prepared by mixing stoichiometric quantities of Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 and CuO . We have found that this starting composition leads to the formation of a liquid phase at lower temperature ($\approx 1,050^\circ\text{C}$) than that required for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ itself. The chemical precursor was heated at a rate of 100°C h^{-1} . The sample was then annealed at $1,050^\circ\text{C}$ for 2 h in a 5-T magnetic field, and cooled at a rate of 20°C h^{-1} to allow $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to form via a peritectic reaction. Note that the high-temperature cooling rate is relatively rapid compared with that used in the melt-growth process^{7–9} ($\sim 1^\circ\text{C h}^{-1}$).

We obtained X-ray diffraction pole figures of the sample using the Schulz reflection technique¹⁰. The intensity is measured by fixing the Bragg angle θ_B and rotating the sample simultaneously around the surface normal (angle β) and the tilt axis (angle ϕ). These figures show the diffraction intensities, corrected for geometric defocusing, on a polar stereographic projection. Iso-intensity lines indicate the relative intensity of the pole; 100% corresponds to the maximum diffracted intensity. Figure 1a and b shows pole figures for two orthogonal directions with β ranging from 0 to 360° and ϕ ranging from 0 to 35° with a step of 1.8° . The (007) pole figure defines the *c*-axis alignment; the localization of these poles within a very small area indicates that the crystallites are aligned strongly with their *c* axes parallel to H_A . In an orthogonal direction, the (007) poles are extremely weak whereas the (200) poles are localized within a small area. Taken together, these results allow us to conclude that the sample exhibits at least a fibrous texture in which the fibre axis coincides with the direction of the applied magnetic field and lies about 15° from the normal of the projection plane of Fig. 1a. (This displacement of the fibre axis is attributed to a misalignment of the crucible containing the sample relative to the annealing field and misalignment introduced during the cutting and mounting of the sample before obtaining the pole figures.) The large size of the crystallites (as seen in micrographs) explains the discontinuous contour around the fibre axis. As the pictures of the two surfaces studied remain coherent, we can conclude that the observed texture is a bulk, and not a surface, property.

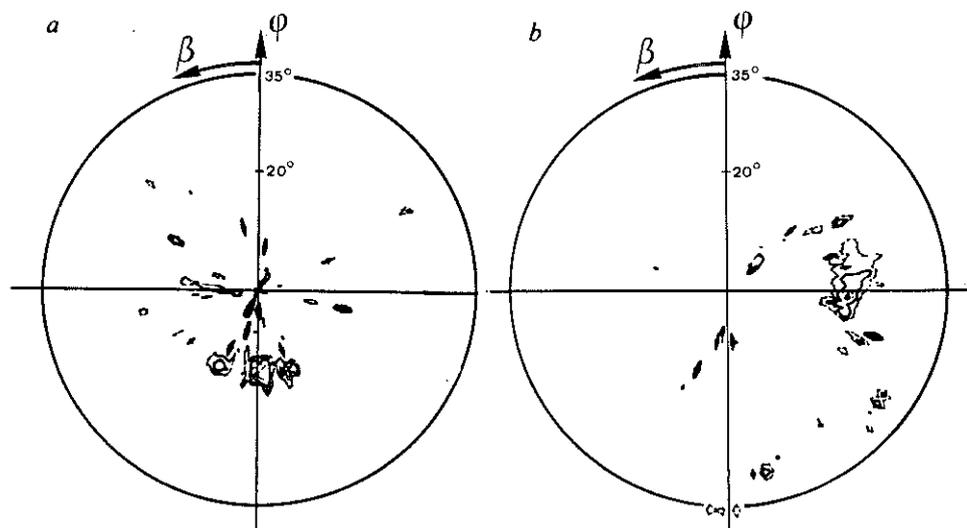


FIG. 1 a, (007) pole figure ($\theta_B = 27.50^\circ$) measured by diffraction on a 7-mm-diameter surface cut perpendicular to the annealing field H_A for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ textured at $1,050^\circ\text{C}$ in a 5-T field. No pole appears for $\phi > 35^\circ$. b, (200) pole figure ($\theta_B = 23.76^\circ$) measured by diffraction on a 2-mm-diameter surface cut parallel to the annealing field H_A for the same sample. No pole appears for $\phi > 38^\circ$. In both cases, the outermost contour corresponds to an intensity of 15% and subsequent contours increase from 30% to 60% to 90%.

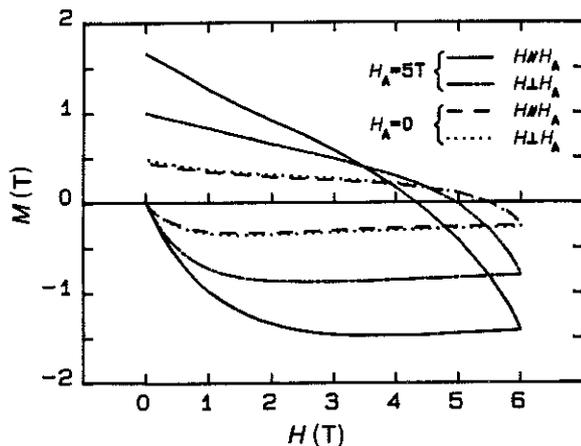


FIG. 2 Magnetization hysteresis at 4 K measured on $2 \times 2 \times 2$ mm cubes cut from two samples, with the measuring field H parallel and perpendicular to the vertical axis of the furnace used for the thermal treatment. For a sample textured in an annealing field $H_A = 5$ T, there is an anisotropy of about a factor of two. (The critical-current densities j_c deduced from these curves using the Bean model are $j_c^{ab} = 4.2 \times 10^5$ A cm $^{-2}$ and $j_c^c = 2.5 \times 10^5$ A cm $^{-2}$.) For a sample prepared using the same thermal treatment but without the application of a magnetic field, no significant anisotropy is observed and the diamagnetism is four times smaller.

We have examined the faces parallel and perpendicular to H_A using the scanning electron microscope. For the face parallel to H_A we observe a highly textured microstructure throughout the entire sample, with plate-like grains stacked with their c axes aligned parallel to the direction of the applied field. Some misorientation was observed on the circumference of the pellet which may explain the weak distribution observed in the pole figures.

The magnetic hysteresis was measured at 4 K on a $2 \times 2 \times 2$ mm cube, with the measuring field H parallel and perpendicular to

H_A (Fig. 2). These measurements confirm the existence of an anisotropy of about a factor of two, with the orientation of the c axis parallel to H_A . This value compares well with those observed for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ crystallites aligned in epoxy resin.

To verify that the observed orientation has not been induced by the presence of a thermal gradient or other external causes, another sample was prepared using exactly the same procedure but without the application of a magnetic field during the annealing. The magnetization hysteresis measured for this sample exhibits a very small anisotropy relative to that obtained for the sample prepared in the presence of a field (Fig. 2). Note that the diamagnetism of the sample prepared in zero field is four times smaller than that of the sample annealed under a field of 5 T. This indicates that annealing in a field not only introduces crystallographic orientation but also improves the quality of the intergranular contacts. Several samples have also been prepared at different annealing temperatures in the solid state, with a magnetic field applied whilst the sintering and crystal growth take place. In all cases no significant anisotropy is observed, indicating that melting is necessary to obtain alignment.

Our method has several advantages over existing techniques. The temperatures and magnetic fields required during sample preparation are relatively modest. The direction of the crystal orientation can be controlled carefully and easily. In addition, because of the relatively rapid cooling rates used during the thermal treatment cycle, the sample production times are significantly shorter than those commonly experienced in melt-texture-growth techniques⁷⁻⁹. If the alignment is due to the presence of anisotropic magnetic particles into a liquid, the efficiency of the process will depend on the size and the number of nuclei that are aligned by the field, and consequently on the heating rate, the time and the temperature of the annealing and the cooling rate, all of which govern the grain growth. The process could be adapted for industrial production of textured samples and may prove to be generally applicable to all magnetic substances that have a residual magnetic anisotropy at high temperature. □

Received 17 October 1990; accepted 8 January 1991.

1. Farrel, D. E. *et al.* *Phys. Rev. B* **36**, 4025-4027 (1987).
2. Livingston, J. D., Hart, H. R. Jr & Wolf, W. P. *J. appl. Phys.* **64**, 5806-5808 (1988).
3. Nakagawa, Y., Yamasaki, H., Obara, H. & Kimura, Y. *Jap. J. appl. Phys.* **28**, L547-L550 (1989).
4. Lees, M. *et al.* in Proc. Int. Conf. 'From Modern Superconductivity Towards Applications' (ed. Tournier, R. & Suryanarayanan, R.) 49-54 (IIT International Gournay-sur-Marne, 1990).
5. De Rango, P., Lees, M., Lejay, P., Suljice, A. & Tournier, R. in Proc. Int. Conf. 'From Modern

6. Superconductivity Towards Applications' (ed. Tournier, R. & Suryanarayanan, R.) 21-26 (IIT International, Gournay-sur-Marne, 1990).
7. Miljak, M., Collin, G. & Hamzic, A. *J. Mag. Mater.* **76** & **77**, 609-611 (1988).
8. Jin, S. *et al.* *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2074-2076 (1988).
9. Salama, K., Selvamankam, V., Gao, L. & Sun, K. *Appl. Phys. Lett.* **54**, 2352-2354 (1989).
10. Meng, R. L. *et al.* *Nature* **345**, 326-328 (1990).
11. Schulz, L. G. *J. appl. Phys.* **20**, 1030 (1949).

10 - *"Electromagnetic behaviour of bulk textured YBaCuO"*
Twelfth International Conference on Magnet Technology
23-28 june 1991 Leningrad, URSS

ELECTROMAGNETIC BEHAVIOUR OF BULK TEXTURED YBaCuO

V. Winter, P.F. Herrmann, C. Agnoux,
A. Leriche, M. Mautref, F. Grivon, A. Février
ALCATEL ALSTHOM RECHERCHE
Route de Nozay
91460 - Marcoussis - France

P. de Rango
CNRS - CRTBT
25, avenue des Martyrs
38042 - Grenoble - France

Abstract - We report electrical and magnetic results obtained on bulk YBaCuO samples manufactured by Melt Textured Growth process. These studies are important for the understanding of the limitation mechanisms of transport current.

Resistive measurements on textured samples confirm the interest of these materials. Transport critical current densities in excess of $2.5 \cdot 10^8 \text{ A/m}^2$ have been measured in a field of 2 T, at 77 K in oriented YBaCuO.

The critical state concept for the calculation of internal flux profiles is used to model the magnetization behaviour of textured materials.

We compare magnetization measurements with theoretical curves for different orientations of the magnetic field with respect to crystallographic axes. This study allows to determine inductive critical current densities which are strongly influenced by the current path geometry.

Then, we compare these results to transport J_{ct} values. Self field losses values are also presented.

INTRODUCTION

Ceramic superconductors, because of their high critical temperature could be used in large current applications, at liquid nitrogen temperature, providing that sufficient transport critical current density values (J_{ct}) are obtained.

In these materials, J_{ct} is essentially limited by :

- weak links (junctions, surface properties)
- inhomogeneity of grains
- crystallites of grains (junctions, anisotropy) [1]

For the moment, in YBaCuO materials, we know that intrinsic critical current density is high enough and is, in zero field, around 10^{10} A/m^2 at 77 K.

The small values of J_{ct} measured thus far are due to the small critical current density of weak links (for sintered samples, at 77 K : $J_{ct} \sim 10^6 \text{ A/m}^2$).

Results obtained on YBaCuO bulk textured by liquid phase process confirm the interest of texturation. At 77 K, Ekin [2] has measured on these materials a transport critical current density of $8.5 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ in a field of 8 T applied perpendicular to the c axis.

In order to understand their J_c limitations, we have analysed the magnetization measurements with the help of a

theoretical simulation based on Bean model and which introduces the notion of texturation.

SAMPLES

The samples under consideration are manufactured by Melt Textured Growth in an horizontal furnace and without temperature gradient. This method of elaboration is described elsewhere [3]. After heat treatment, we obtain unidirectional textured material a few centimetres in size. With this procedure several samples with homogeneous microstructures can be obtained cut from the main sample. These microstructures are observed by optical microscopy and electron microscopy. These studies show that samples have essentially 123 textured phase with green phase precipitates and that they contain cracks and microcracks. Thickness of ab-plane slabs is about $10 \mu\text{m}$ (picture 1).



Picture 1. Micrograph of textured sample

- Studies of X-Ray pole figures [4] and Laue diagrams show the homogeneity of orientation in the ab-plane and reveal a small angle between the cutting up axis and the crystallographic axis.

Superconductor transition measured by susceptibility shows a "Tc onset" temperature of 92.5 K.

MODELISATION

The proposed theoretical analysis is based on Bean model. To derive magnetic properties of hard type II superconductors, Bean introduced the critical-state model. It assumes that field is screened by supercurrents which flow with a density equal to the critical current density J_c . The lower critical field H_{c1}

is supposed to be zero. The critical state is reached when : $\vec{J}_c \wedge \vec{B} = \vec{F}_p(B)$ where \vec{F}_p is the pinning force per unit volume. A direct consequence of this model is Maxwell-Bean

$$\text{equation : } \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{J}_c .$$

Field profiles can be drawn using Bean model and we estimate J_c values from the width of magnetization loops. For a slab of thickness $2a$, this width ΔM is related to J_c by $\Delta M = J_c \cdot a$ (1).

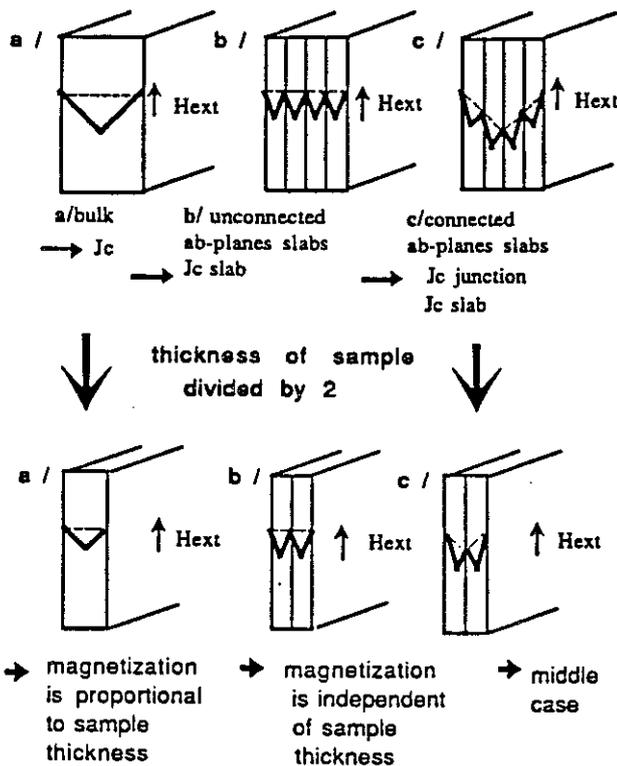


Fig. 1. Schematic representation of flux penetration into a sample and into a sample of half thickness.

Textured samples can react magnetically by different ways. On figure 1, we indicate three possible configurations :

- for case a, the sample behaves as a bulk and current flows through the whole sample.
- for case b, the sample is a juxtaposition of unconnected ab-plane slabs, current flows inside these slabs and each slab reacts independently.
- for case c, slabs are magnetically connected. Samples have two critical current densities : $J_{c \text{ junction}}$, $J_{c \text{ ab-plane}}$.

In the case of bulk-like behaviour (figure 1a), magnetization (per unit volume) is proportional to sample thickness. On the other hand, in the case of juxtaposed ab-plane slabs (figure 1b), magnetization is directly proportional to ab-plane slabs thickness and does not depend on the bulk sample thickness. Therefore, magnetization cycle measurements performed on similar samples of different thicknesses will provide an experimental insight as to the slab connections.

The proposed mathematical model allows to calculate magnetization values (major and minor, see fig. 2, below as an example). The experimental data (minor only) are obtained by a method which has already been described in details elsewhere [5]. These magnetization data are analysed in the light of this model for different sample geometries, for different field and temperature dependences for J_c junction and J_c slab.

EXPERIMENTS

Experiments are carried out with fields parallel and perpendicular to ab-planes, at 77 K. We perform minor cycles with polarization field between 0 and 6 T. This method gives us information about the connection between the ab-plane slabs and provides critical current density values of $J_{c \text{ junction}}$ and J_c slab.

$H \parallel ab\text{-plane}$

Magnetization cycles on textured samples of e , $e/2$ and $e/4$ thicknesses are similar when a magnetic field is applied parallel to the ab-planes, at 77 K.

- (sample 1 : $7 \times 2 \times 1.02 \text{ mm}^3$
 2 : $7 \times 2 \times 0.52 \text{ mm}^3$
 3 : $7 \times 2 \times 0.27 \text{ mm}^3$)

We observe that field profile is independent of sample thickness, which is an evidence of unconnected ab-plane slabs and magnetization is due to the current inside the slab.

In figure 2, we have superposed experimental curves (minors) and theoretical magnetization loop (major). To calculate this loop we have considered experimental results :

$J_{c \text{ junction}} \ll J_{c \text{ slab}}$
 (for calculation purposes, we approximate $J_{c \text{ junction}} = 0$).

$$J_{c \text{ ab-plane}}(H) = \frac{\Delta M(H)}{l_s}$$

($l_s = \text{half thickness of slab } (5 \mu\text{m}))$).

Influence of $J_{c \text{ junction}}$ on magnetization curves.

For one Josephson junction, the field dependence of critical current density is given by Fraunhofer pattern. However, for a statistical distribution of Josephson junction lengths the field dependence can be approximated by [1] :

$$J_{c \text{ junction}} = J_{c0} e^{-B/B_0} \quad (77 \text{ K})$$

We find that for J_{c0} less than 10^8 A/m^2 , shape and amplitude of cycles do not depend on $J_{c \text{ junction}}$. This gives us an upperbound value of the critical current density between the slabs.

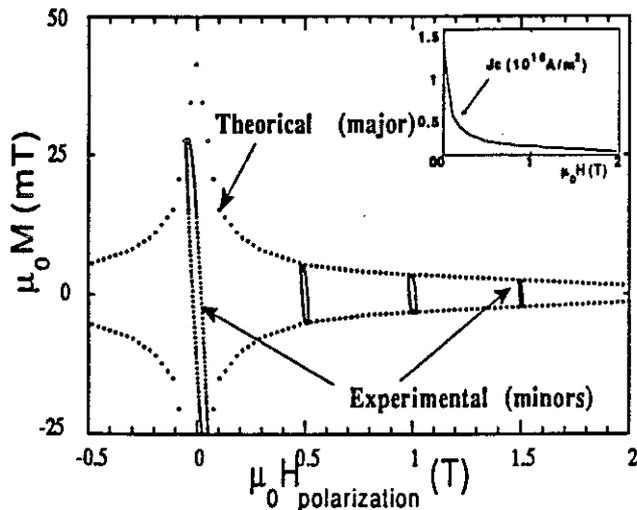


Fig.2. Comparison between theoretical curve (major) and experimental curves (minors)
 T=77 K - H // ab-plane slabs.
 inset : Inductive critical current density.

H ⊥ *ab*-plane

For the field oriented perpendicularly to *ab*-planes we first measured the magnetization curves of a whole sample (sample 4 : 4.9 x 3.01 x 1.27 mm³ where the long dimension is along the *c* axis) and then of the two halves obtained from this parent sample. Magnetization cycles of these two halves are exactly the same, therefore the sample can be considered homogeneous on the millimetre scale.

In figure 3, we superposed experimental curve of sample 4 and of one of its halves. The width Δ*M* of magnetization is proportional to sample thickness. Thus, the sample behaves as a bulk for this field orientation.

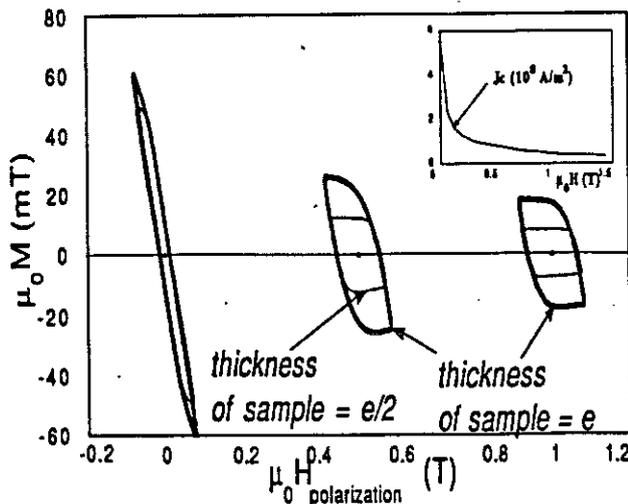


Fig. 3. Experimental curves for a whole sample and for one of its halves. Magnetization is proportional to sample thickness. T=77 K. H ⊥ *ab*-plane slabs.
 inset : Inductive critical current density.
 For *H* polarization = 0, the Δ*M* amplitude ratio between the two samples is smaller than their thickness ratio. This is because full saturation is not reached for the thicker sample.

J_c slab (*H*) are deduced with equation (1) using the sample thickness as the 2 *a* value (inset figure 3).

A study based on the difference between the two experimental *J_c* slab values (figure 2, figure 3) is in progress. Results and conclusions will be published elsewhere.

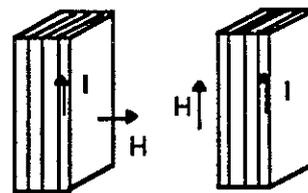
TRANSPORT CRITICAL CURRENT

Transport critical current results demonstrate the possibility of obtaining high transport supercurrents for applications.

We measure critical current transition by four points method, and with the 1 μV/cm criterion. Measurements are performed at 77 K with the current parallel to the *ab*-planes.

The samples used for magnetization measurements (above paragraphs) have also been subjected to transport critical current measurements at 77 K, with the field applied along two different directions with respect to the current's direction (figure 4).

The values thus obtained are similar to those deduced from magnetization curves with the field applied perpendicularly to *ab*-planes.



$\mu_0 H$ (T)	J_c (A/m ²) H perp (a,b)	J_c (A/m ²) H // I
0	2.5 10 ⁸	2.5 10 ⁸
2	3.7 10 ⁸	4.7 10 ⁸

Fig. 4. Critical current densities values of sample 2 for different directions of the applied field with respect to the current direction, T = 77 K

In addition, transport critical current densities in excess of 2.5 10⁸ A/m² have been measured on another oriented sample with a 0.54 mm² cross section, and in a field of 2 T applied parallel to the current direction.

LOSSES

In figure 5, we report the 50 Hz self field losses divided by *J_c* versus the transport current peak value, at 77 K.

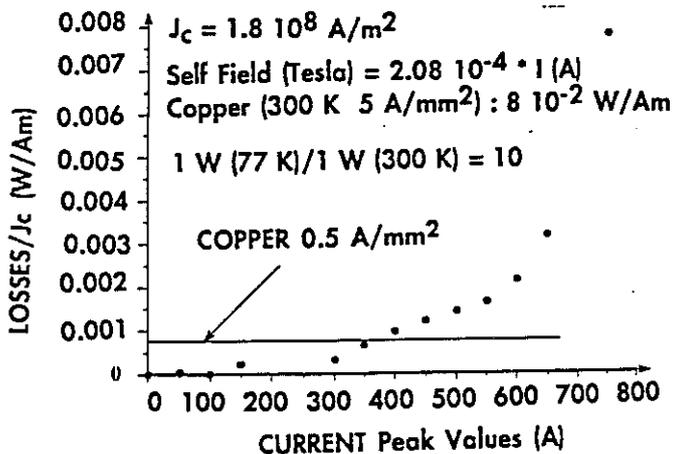


Fig. 5. 50 Hz self field losses divided by J_c versus the transport current peak value.

Losses for copper at 300 K are $8 \cdot 10^{-2}$ W/Am with a J_{ct} of 5 A/mm². We use for nitrogen refrigeration an efficiency ratio $\frac{77 \text{ K}}{300 \text{ K}}$ of 10. On these samples, at 2/3 of I_c ($I_c = 550 \text{ A}$, $1 \mu\text{V/cm}$) we obtained losses an order of magnitude lower than with conventional copper.

CONCLUSION

In order to obtain large values of transport critical current densities in textured YBaCuO, it is essential to understand the limitation mechanisms in these materials.

Their structures are bi-dimensional with a superposition of ab-plane slabs.

Magnetization experimental studies and model considerations allow to determine the dimension of the screening current loop and the J_c values.

The measurements performed at 77 K on textured samples have shown that :

- When the magnetic field H is parallel to the ab-plane, the sample behaves as a juxtaposition of unconnected ab-plane slabs. This is consistent with the following hypothesis : the critical current density contribution from the junctions between the ab-plane slabs is negligible compared to the critical current density inside these slabs, i.e : $J_c \text{ junctions} \ll J_c \text{ ab-plane}$.

- When H is perpendicular to the ab-plane slabs, the sample behaves as a bulk, with no internal limitations within the ab-plane slabs. The $J_c \text{ slab} (H)$ values deduced from these measurements are similar to these obtained from transport current density experiments.

A similar study based on magnetization curves obtained at different temperatures is in progress. This will allow us to obtain the field and the temperature dependence of $J_c \text{ junctions}$ and $J_c \text{ ab-plane}$.

REFERENCES

- [1] A. Février, J. Cave "Réflexions théoriques sur la densité de courant critique de transport des céramiques massives", Journées du Club Crin Cryogénie-Supraconductivité, juin 1989, Toulouse.
- [2] J.W. Ekin. "Current record in superconductors", Nature, vol 350, 26.
- [3] A. Wicker. "Courants forts dans YBaCuO texturé par voie liquide". Journées SEE, 6-7 Novembre 1990, Caen.
- [4] M. Ingold "Synthèse, études microstructurale et texturale d'oxydes supraconducteurs à haute température critique YBaCuO", Thesis, University of Grenoble, 1990.
- [5] J.R. Cave, M. Mautref, C. Agnoux, A. Leriche, A. Février "Electromagnetic properties of sintered YBaCuO superconductors : critical current densities, transport currents and a.c. losses." Cryogenics, March 89.
- [6] J.R. Cave, P.R. Critchlow, P. Lambert, B. Champagne "Calculation of magnetic flux profiles and deduction of critical current densities for type II superconductors.", IEEE Transactions on magnetics n° 27
- [7] A.M. Campbell, J.E. Evetts, "Flux vortices and transport currents in type II superconductors", Physics, Vol. 21 n° 90, p. 199, March 1972.

11 - *"Properties of Magnetically Textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}"*
International Conference from Modern Superconductivity
Towards Applications, Paris les 7 & 8 Octobre 1991
(Ed. IITT International, 209)



Properties of Magnetically Textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

M. R. Lees, D. Bourgault, D. Braithwaite, P. De Rango, P. Lejay, A. Sulpice and R. Tournier.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
BP 166X, 38042 Grenoble Cédex, France.

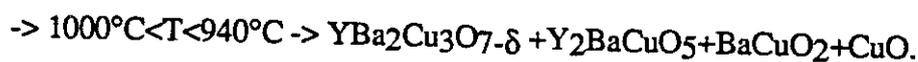
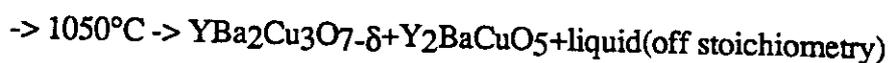
*Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier,
Grenoble, France.*

Abstract. Bulk textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics have been prepared by solidification in a magnetic field. The form and the microstructure of the samples obtained are discussed. Variations in the material stoichiometry allow the production of samples which maintain their form during processing. Magnetic and electrical transport measurements in the superconducting state are reported. Transport critical current densities in excess of $8000\text{A}/\text{cm}^2$ at 77K in static magnetic fields of 6T have been observed.

Keywords. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, superconductivity, high J_C , magnetically induced texture.

Introduction.

We have recently demonstrated that it is possible to prepare textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ceramic material by solidification under a magnetic field [1]. The final goal of this research is to produce samples having useful dimensions, with critical currents of 10^4 - $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ in magnetic fields of several tesla, which may find practical applications within the power generation and supply industries. It is well known that the intrinsic properties of YBCO do not preclude critical currents of this magnitude, since critical currents as high as $10^5\text{A}/\text{cm}^2$ at 77K have been observed in thin film samples. Low critical currents in bulk polycrystalline material ($10^3\text{A}/\text{cm}^2$ in $H=0\text{T}$ at 77K) and their strong field dependence ($1\text{A}/\text{cm}^2$ in $H=1\text{T}$ at 77K) have been attributed to the presence of weak links at or close to the grain boundaries within the material. These weak links arise from: (i) anisotropy in the electrical conductivity resulting in weak connections at high angle grain boundaries, (ii) local or global variations in chemistry or crystal structure e.g. deficiency in oxygen, (iii) mechanical or structural defects due to insufficient densification or microcracks arising from anisotropic expansion which occurs during thermal cycling and oxygenation, or (iv) the presence of an impurity layer such as carbonates which form easily in compounds containing Ba or secondary phases such as Y_2BaCuO_5 , CuO and BaCuO_2 formed during the fabrication process. To date, the most promising approach used to overcome these difficulties involves the preparation of the material from a high temperature melt. After heating stoichiometric YBCO to temperatures in excess of 1200°C the solidification sequence during cooling is the following.



Solidification from a molten state improves several aspects of the material. Melting the precursor products dissolves many of the impurity phases which may be present at the grain boundaries. Slow cooling through the peritectic temperature combined with more rapid crystal growth rates due to the presence of liquid increases the average grain size and thus reduces the number of grain boundaries. Imposition of a temperature gradient can induce a texture within the material. We have chosen a different approach in which the application of a magnetic field during the fabrication process is used to both induce and control an orientation within the material. Briefly, the principle underlying this technique is the following. In the absence of other effects, it can be shown [2] that when placed in a magnetic field, a body made up of a material with an anisotropic magnetic susceptibility will rotate so that the direction in which the susceptibility is a maximum aligns parallel with the direction of the applied magnetic field. In the case of YBCO, this leads to an alignment of the *c* axis parallel to the applied field [3]. Both calculations and experiments [4] have shown that at temperatures which are sufficiently high to melt YBCO in preparation for resolidification under field, this force is large enough to overcome disorienting forces arising from thermal agitations or shape anisotropy.

In the following we will present an overview of the work involving magnetically textured YBCO. The physical characteristics of material prepared using different precursor materials and annealing schedules will be presented. Particular attention is paid to the variations in form and microstructure of the samples, the degree and character of the induced orientation, and the magnetic and electrical transport properties of the material in the superconducting state.

Experimental procedure.

All the samples are prepared from unoriented pellets made up of one of two kinds of different precursor material. The first kind of material used consists of a YBCO precursor powder furnished by Rhône-Poulenc. This material has the advantage of being extremely homogeneous, reactive, and is available in large quantities. The powder is first calcined in air at 875°C for 24 hours, ground, pressed into the form of a pellet of the desired size, and then sintered in flowing oxygen at 920°C for 12 hours. The relatively low temperatures used during this preparatory treatment, and the high quality of the initial powder, ensure that the unoriented pellets are pure stoichiometric YBCO. Samples prepared using this precursor are labelled with the prefix RP. The second kind of material used is made up from a mixture of Y₂BaCuO₅, BaCuO₂ and CuO. The Y₂BaCuO₅ (BaCuO₂) is prepared by repeated grinding and calcination in air at temperatures between 900 and 950°C (900-930°C) of appropriate quantities of Y₂O₃, BaCO₃ and CuO (BaCO₃ and CuO). These materials, together with commercially available CuO are then ground together and formed into a pellet by the application of uniaxial pressure, to give an unoriented blank with the desired stoichiometry. In this way, we are able to study the effects of variations in the stoichiometry of the starting material, e.g. addition of excess Y₂BaCuO₅, on the properties of the samples obtained. This precursor mixture has a second advantage in that lower temperatures are required to produce a liquid phase during the final anneal. Samples prepared using this precursor are labelled with the prefix D. The annealing under field takes place in a tubular furnace, placed in the room temperature bore of a superconducting magnet. A field of 7T may be applied parallel to long axis of the furnace whilst it is in operation. The samples are placed at the field maximum, where they are annealed under an atmosphere of flowing oxygen, in ZrO₂ crucibles. The temperature is controlled using a Pt-Pt/Rh thermocouple which also serves as a sample support. An example of a typical thermal treatment used is shown schematically in figure 1. The exact parameters of each cycle are sometimes varied from sample to sample in a search for the optimum thermal treatment. However, the essential ingredients of each treatment remain the same. Firstly, a rapid heating to the desired annealing temperature. It is during this step that melting occurs to form a mixture of Y₂BaCuO₅ (solid) + (perhaps YBa₂Cu₃O_{7-δ} (solid)) + liquid { BaCuO₂ + CuO off stoichiometry }. A brief stay at the maximum annealing temperature is followed by a slow cooling through the solidification temperature, in order to maximise the grain size. This is then followed by a more rapid cooling to room temperature with perhaps a hold at 420°C to improve the oxygen content of the material.

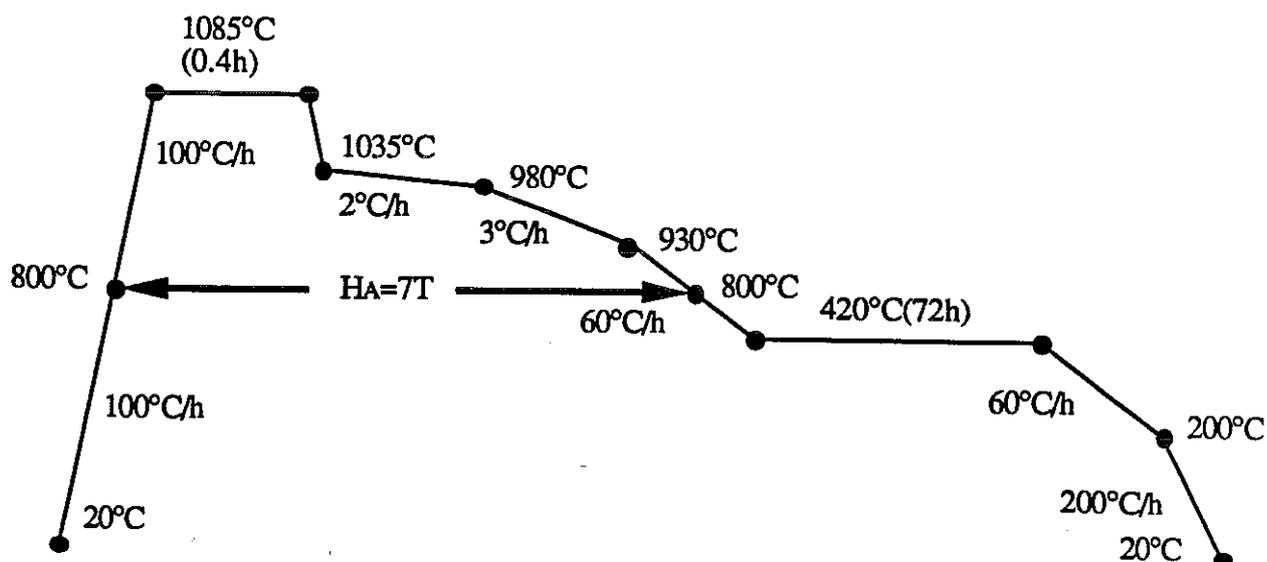


Figure 1. Typical thermal cycle used to produce field textured material.

For each of the samples discussed below the most important parameters of the thermal treatment will be given. (I.e the value of, and the time spent at, the maximum annealing temperature. The cooling rates used during solidification and the temperature ranges between which the rates quoted were applied). Thus the treatment shown in figure 1 is given as $1085^{\circ}\text{C}(0.4\text{h})+2^{\circ}\text{C/h}(1035-980^{\circ}\text{C})+3^{\circ}\text{C/h}(980-930^{\circ}\text{C})$. A magnetic field of 7T is applied at temperatures above 800°C .

Sample Form and Microstructure.

Once the samples are removed from the furnace they are first examined under an optical microscope. Several important aspects of the material are readily apparent. The degree to which the pellet has deformed during annealing, and the extent and the number of mechanical defects present (e.g. macroscopic cracks, bubbles). Important progress has been made towards the goal of producing samples which retain their form during annealing. Consider the case of a sample which was made from a pellet whose initial composition was a stoichiometric 123 mixture of Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 and CuO , using a thermal treatment $\{1050^{\circ}\text{C}(2\text{h})+2^{\circ}\text{C/h}(1050-1030^{\circ}\text{C})+5^{\circ}\text{C/h}(1030-900^{\circ}\text{C})\}$. After annealing, the pellet had completely melted and flowed to fill the crucible in which it was placed. Extraction of the sample required that the crucible be cut from the sample. In contrast a sample subjected to the same thermal treatment but with a 25% excess of Y_2BaCuO_5 , labelled D38, retained its initial form (see figure 2). The sample was easily removed from the crucible and any pollution arising from the crucible material was reduced. Evidently, this opens the possibility for the manufacture of items with a predetermined form e.g. rings, cylinders with a high aspect ratio. All samples discussed here have densities of around 6g/cm^3 , close to the maximum theoretical density. After these initial observations the samples are cut using a low speed diamond saw to produce samples with geometries suitable for magnetisation and electrical transport measurements. Micrographic specimens of sample faces parallel and perpendicular to the direction of the magnetic annealing field are also mounted and polished for X-ray and microscopy studies. Each samples microstructure is examined using optical and scanning electron microscopes. A photograph of a sample prepared from a stoichiometric 123 mixture of Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 and $\text{CuO} + 25\%$ excess Y_2BaCuO_5 (D38), taken using a S.E.M. is shown in figure 3. The findings of observations made for all samples discussed here are much the same and typically include the following: (i) the samples are made up of plate shaped grains whose sizes vary between 0.5-10mm perpendicular to the c axis and 0.5-2mm parallel to the c axis, (ii) grains all contain inclusions of green phase Y_2BaCuO_5 with dimensions ranging between 1 and $10\mu\text{m}$. Traces of BaCuO_2 and CuO are found both within individual grains in the microcracks which occur parallel to the a-b planes, and in larger cracks between grains in the microcracks which occur parallel to the a-b planes, and in larger cracks between grains in the microcracks which occur parallel to the a-b planes, and in larger cracks between grains in the microcracks which occur parallel to the a-b planes, (iii) for faces parallel to applied field one observes grains and also trapped at intergrain boundaries, (iii) for faces parallel to applied field one observes grains with their shortest axis (c-axis) aligned parallel to the direction of the applied magnetic field. Powder X-ray diffraction

spectra reveal that all the samples are mainly composed of orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Weak peaks indicating the presence of Y_2BaCuO_5 and BaCuO_2 are also observed. Applying an empirical relationship between the lattice parameters and the oxygen content [5] suggests that the oxygen content is between $\text{O}_{6.7}$ and $\text{O}_{6.9}$.

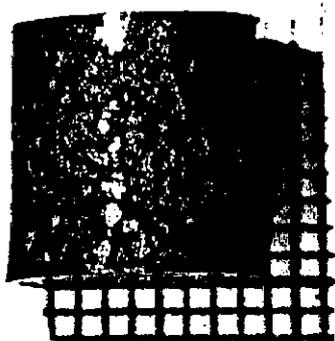


Figure 2. Optical photograph of D38 showing sample form after processing.

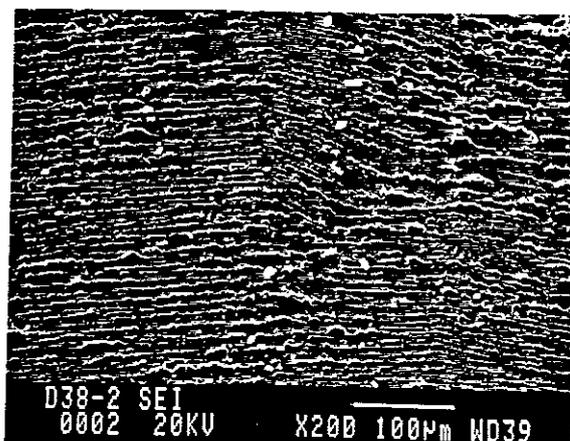


Figure 3. S.E.M. photograph of a field textured YBCO sample D38 showing a face parallel to applied magnetic field.

X-ray diffraction spectra are taken of faces parallel and perpendicular to the applied magnetic field. In figure 4 we show the spectrum of a face perpendicular to the applied annealing field for the sample RP45 $\{1085^\circ\text{C}(0.4\text{h})+2^\circ\text{C}/\text{h}(1035-980^\circ\text{C})+3^\circ\text{C}/\text{h}(980-930^\circ\text{C})\}$. A strong enhancement of the (00l) lines and the near extinction of the forbidden non (00l) lines demonstrates the strong degree of alignment of the c axis of the crystal grains parallel to the applied magnetic field.

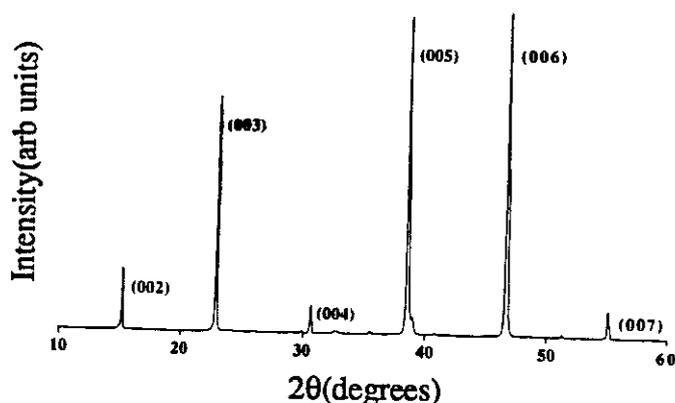


Figure 4. X-ray diffraction spectrum of RP45 for the face perpendicular to H_A .

Further confirmation of the extent and the nature of the induced alignment comes from magnetisation versus magnetic field data. Cubes of dimension $2 \times 2 \times 2 \text{mm}^3$ are cut from each sample and the magnetisation versus field measured in the superconducting state, where the excitation field is applied both parallel and perpendicular to the direction of the magnetic annealing field. In figure 5a we show the results for such a measurement made at 4K for sample RP46 $\{1085^\circ\text{C}(0.4\text{h})+2^\circ\text{C}/\text{h}(1035-980^\circ\text{C})+3^\circ\text{C}/\text{h}(980-930^\circ\text{C})\}$. An anisotropy of 3 is observed in the ratio of magnetic hysteresis for directions parallel and perpendicular to the annealing field H_A . Single crystal data has shown that this anisotropy results from stronger diamagnetic signal for directions parallel to the c axis associated with higher critical current densities within the a-b planes. Thus, these measurements confirm the crystals align with their c axis parallel to H_A . We have performed a similar measurement on a sample prepared using the same thermal treatment but without the application of a magnetic field during solidification (see figure 5b). No anisotropy is observed in the magnetisation hysteresis when the excitation field is applied along the sample axes

which lay parallel and perpendicular to the axis of the furnace (remember, the annealing field is normally applied parallel to the axis of the furnace). Notice also, that the diamagnetic signal is reduced by as much as a factor 4 compared to that obtained for the field annealed sample.

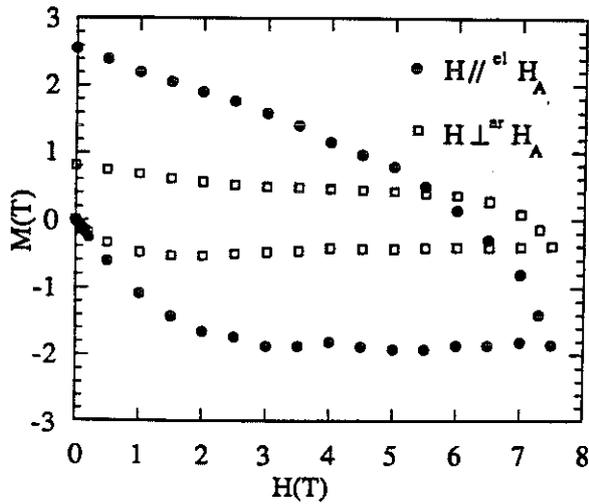


Figure 5a. Magnetisation (measured in tesla) hysteresis loop for a textured sample RP46. The measuring field H was applied parallel and perpendicular to the direction of the magnetic annealing field H_A .

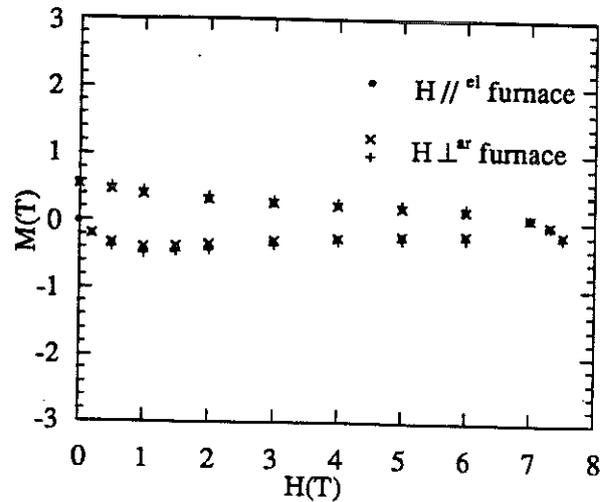


Figure 5b. Magnetisation hysteresis loop at 4K for a sample prepared in zero field. The measuring field H was applied parallel and perpendicular to the vertical axis of the furnace.

Superconducting properties.

The superconducting properties of the field textured samples are examined by magnetisation and transport critical current measurements. Magnetisation hysteresis loops for sample RP45 taken at 4 and 77K are shown in figure 6. The sample has dimensions $4.0 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$ where the longest axis is perpendicular to the annealing field. The excitation field is applied parallel to the c axis. The sample exhibits a large magnetisation hysteresis ΔM at all temperatures in fields of up to 2T. Applying an extended Bean model [6] the intergranular critical currents at 1T are calculated to be $5.6 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ and $1.25 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ at 4.2K and 77K respectively.

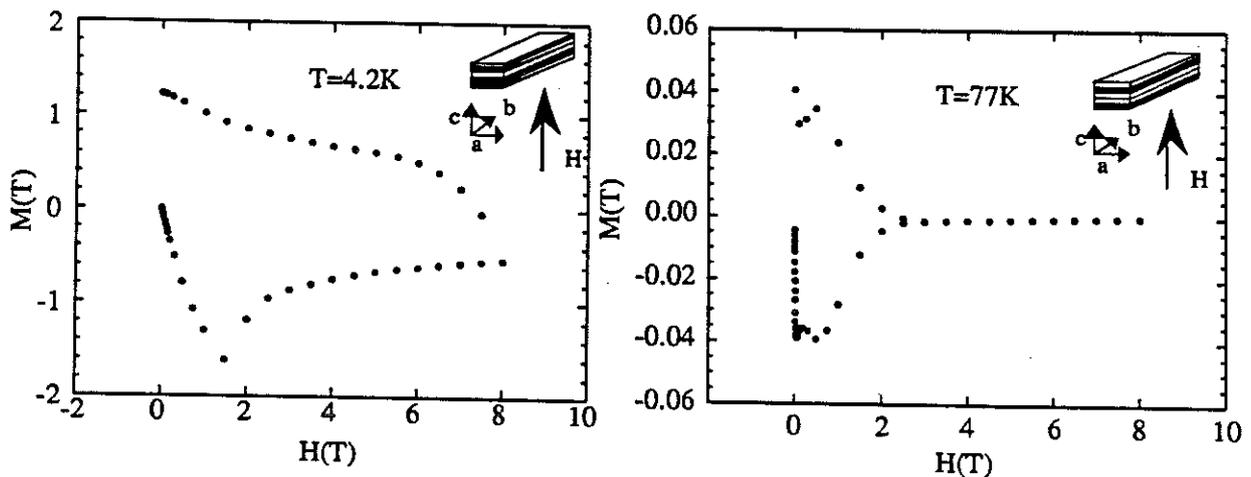


Figure 6. Magnetisation (measured in tesla) hysteresis loops at 4 and 77K for a field textured sample RP45. The sample was in the form of a bar of dimensions $4.0 \times 0.7 \times 0.6 \text{ mm}^3$

Transport critical current measurements are made at 77K in magnetic fields of up to 6T using a standard four point method with an electric field criteria of $10 \mu\text{V/cm}$. Samples of between 5 and 10mm in length with cross sections of between 0.1 and 1.0 mm^2 are cut so that their long axis lies

perpendicular to the annealing field H_A . Contacts are painted onto the surface of the samples using silver loaded paint. The samples are then heated to 900°C , held at this temperature for 30 minutes, and then cooled at a rate of 20°C/h to room temperature with a hold of 3 days at 420°C to ensure good oxygenation. The samples are mounted on a sample holder designed to withstand high Lorentz forces which may accompany the measurements in magnetic fields. Continuous currents of up to 50 amperes are introduced into the sample via two copper plates which are soldered to the silver current pads using an In/Sn eutectic. The combined contact resistance of the two current contacts, determined using a separate 4 point measurement, are found to lie between 10^{-3} - $10^{-4}\Omega$. At 6T the contact resistance increases by less than 5%. Voltage sense leads consisting of fine, gold plated copper wires are glued to the two silver voltage contacts using silver epoxy. The sample holder is immersed in liquid nitrogen. The current is passed parallel to the a-b planes and the magnetic field may be applied parallel to any one of the three axes of the sample. The magnetic field dependence of the critical current density for all three field directions of the sample labelled D38 is shown in figure 7.

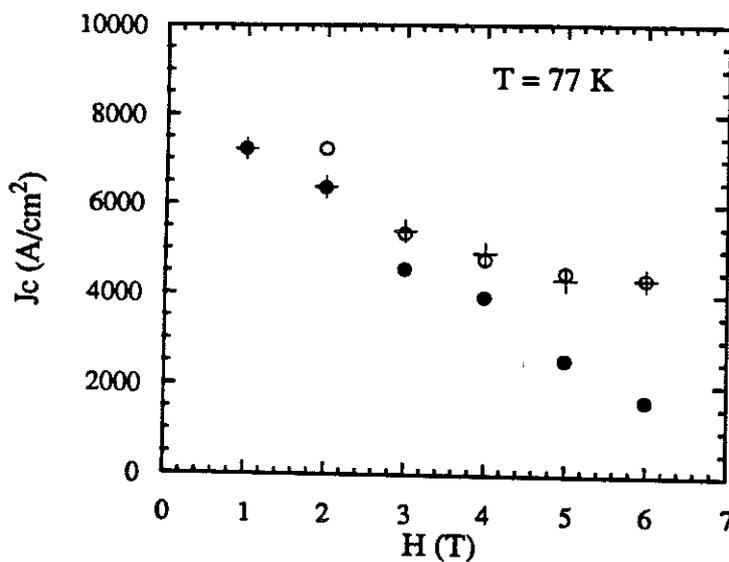
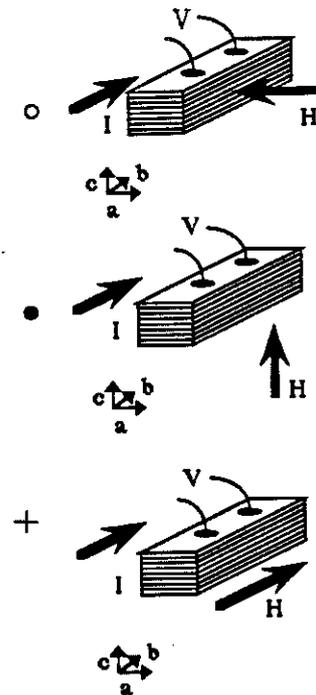


Figure 7. Transport J_C versus H of sample D38



For all the samples in which we were able to measure the critical currents at lower fields, ($H \leq 2\text{T}$), (N.B. at present our power supply is limited to 50A) the magnitude of the critical currents observed decrease quite rapidly with increasing field. However the values at any given field vary little with the field direction. At higher fields ($2 \leq H \leq 6\text{T}$) the critical current densities decrease more slowly with increasing field, if the field is applied perpendicular to the c axis. However, the critical currents continue to decrease rapidly if the field is applied parallel to c axis, i.e. at higher fields the critical current densities depend strongly on the angle between the applied field and the c axis. The critical currents for several samples determined for the case where the applied magnetic field is perpendicular to both the direction of the current flow and the c axis (i.e. the geometry which leads to the maximum values of J_C) are summarised in table 1. We have observed critical currents of up to 50A at fields of 2T and 30A at 6T. The weak field dependence of the critical currents in magnetic fields between 2 and 6T indicates a dramatic improvement in the quality of the material. The maximum critical current observed exceeded 8000A/cm^2 at 6T.

Sample	Annealing treatment	Applied field (T)	Critical current IC(A)	Critical current density J _C (A/cm ²)	Cross section (mm ²)
D38 123+25%Y ₂ BaCuO ₅	1050°C(2h)+2°C/h(1050-1030°C)+5°C/h(1030-900°C)	6 2	30 50	4337 7230	0.691
D43 123+10%Y ₂ BaCuO ₅	1050°C(2h)+2°C/h(1050-1030°C)+5°C/h(1030-900°C)	2 0.3	11.5 20.0	2229 3876	0.516
D37 123+25%Y ₂ BaCuO ₅	1050°C(2h)+2°C/h(1050-1030°C)+5°C/h(1030-900°C)	1	33.8	4339	0.779
RP52 123	1085°C(.4h)+2°C/h(1035-980°C)+3°C/h(980-930°C)	6	>11.2*	>8064*	0.138
RP45 123	1085°C(.4h)+2°C/h(1035-980°C)+3°C/h(980-930°C)	6 2	13.5 17.9	3269 4334	0.413
RP35 123	1085°C(.4h)+2°C/h(1035-980°C)+3°C/h(980-930°C)	6	25	3500	0.714

*Sample broke before transiting.

Table 1. Transport current carrying capacity of selected samples at 77K in an applied magnetic field. Here the magnetic field is applied perpendicular to both the current direction and the c axis.

Conclusions.

We have developed a new process using which we can prepare magnetic field textured YBCO ceramic material. We are able to produce samples of a predetermined form. Transport critical currents in excess of 8000A/cm² at 77K and 6T have been observed.

Acknowledgements.

This work was supported by Alcatel Alsthom, Framatome, Merlin Gerin, Rhône Poulenc, the "Ministère de la Recherche et de la Technologie" and the "Direction des Recherches Etudes Techniques".

References.

- [1]. DE RANGO, P., LEES, M.R., LEJAY, P., SULPICE, A., TOURNIER, R., INGOLD, M., GERMI, P., and PERNET, M., Nature, 349, 770, (1991).
- [2]. MIKELSON, A.E. and KARKLIN, Y.K., J. of Crystal Growth, 52, 524, (1981).

[3]. FARREL, D.E., CHADRASEKHAR, B.S., DEGUIRE, M.R., FANG, M.M., KOGAN, V.G., CLEM, J.R. and FINNEMORE, D.K., *Phys. Rev. B*, **36**, 4025, (1987); FERREIRA, J.M., MAPLE, M.B., ZHOU, H., HAKE, R.R., LEE, B.W., SEAMAN, C.L., KURIC, M.V. and GUERTIN, R.P., *Appl. Phys. A*, **47**, 105, (1988).

[4]. DE RANGO, P., LEES, M.R., LEJAY, P., SULPICE, A., TOURNIER, R., ICMAS 90, 21, (IITT-International), 1990; LIVINGSTON, J.D, HART, H.R. and WOLF, W.P., *J. Appl. Phys.*, **64**, 5806, (1988).

[5]. WOLF, T., APFELSTEDT, I., GOLDACKER, W., KUPFER, H. and FLUKIGER, R., *Physica C*, **153-155**, 351, (1988).

[6]. GYORGY, E.M., Van DOVER, R.B., JACKSON, K.A., SCHEEMEYER, L.F. and WASZCZAK, J.V., *Appl. Phys. Letts.*, **55**, 283, (1989).

12 - *"A study of the use of a magnetic field to control the microstructure of the high temperature superconducting oxide $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ "*

A paraître dans Philosophical Magazine

A study of the use of a magnetic field to control the
microstructure of the high temperature superconducting oxide
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

M. R. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, P. Lejay,

A. Sulpice and R. Tournier.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
BP 166X, 38042 Grenoble Cédex, France.

*Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier,
Grenoble, France.*

Abstract.

This paper demonstrates that, by taking advantage of the anisotropy in the paramagnetic susceptibility of the high temperature superconducting oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, it is possible to prepare bulk textured samples of this material by solidification in a magnetic field. The effects of increasing the annealing temperature employed, varying the strength of the annealing field and altering the temperature range in which an annealing field is applied on the properties of the material obtained are discussed.

§1. Introduction.

A magnetic field may be used to control the direction of crystal growth (i.e. induce a preferred orientation or texture) during solidification, within materials which possess an anisotropy in their magnetic susceptibility, at temperatures high enough to produce a partial or complete melting of the material (de Rango, Lees, Lejay, Sulpice, Tournier, Ingold, Germi, Pernet, 1991). This technique has been applied to the preparation of the high temperature superconducting oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) since it has the potential to improve several aspects of the material produced. In particular, it is now generally accepted that the low critical current densities observed in bulk sintered Y-123 (10^3A/cm^2 at 77K in zero field and 1A/cm^2 in a magnetic field of 1T) are due to weak links within the material located at or near the grain boundaries. These weak links arise from: impurity or secondary phases, microcracks, chemical inhomogeneities or high angle grain boundaries. Solidification from a high temperature melt in a magnetic field improves several aspects of the material. Melting the precursor products dissolves many of the impurity phases which may be present at the grain boundaries and can increase both the density and the mechanical integrity of the material. Crystals grow more rapidly within a liquid flux, thus reducing the number of grain boundaries. Slow cooling through the peritectic temperature in the presence of a magnetic field can lead to preferential grain growth in a predetermined direction producing bulk textured material.

§2. Magnetically Induced Alignment.

Alignment of a magnetic material placed in a magnetic field may occur via one of several mechanisms. When placed in a homogeneous magnetic field, the force acting on a crystal which has an isotropic magnetic susceptibility χ and has the shape of an ellipsoid of revolution is proportional

to $\chi^2(1-3d)H^2V\sin 2\theta$, where d is the demagnetizing factor, θ is the angle between the major axis of the ellipsoid of revolution and the direction of the applied field H and V is the volume of the crystal (Mikelson and Karklin, 1981). Thus both paramagnetic and diamagnetic materials align with their long axis parallel to an applied magnetic field. In the case of Y-123, more rapid growth rates along the a-b planes result in platelike crystallites with their long axes parallel to the a-b planes. Thus, in the absence of other forces, Y-123 crystals would align with their c axis perpendicular to an applied magnetic field.

The orienting force resulting from the effects of a homogeneous magnetic field acting on a crystal whose magnetic susceptibility differs along two mutually perpendicular crystallographic axes by a factor $\Delta\chi$ is proportional to $\Delta\chi H^2 V \sin 2\alpha$ where α is the angle between the applied magnetic field and the crystallographic axis along which $|\chi|$ is a maximum (Mikelson and Karklin, 1981). Thus a crystal with an anisotropic paramagnetic susceptibility will align with the axis along which χ has a maximum value parallel to the applied field. For Y-123, where the non-magnetic rare earth Y carries no moment, the paramagnetic susceptibility associated with the Cu-O planes is a maximum along the c axis (Farrel, Chandrasekhar, DeGuire, Fang, Kogan, Clem and Finnemore, 1987, Livingston, Hart and Wolf, 1988.). In the absence of other effects the anisotropy in the magnetic susceptibility should result in the Y-123 crystallites aligning with their c axes parallel to an applied magnetic field.

Thus, for magnetically induced alignment, driven by an anisotropy in the magnetic susceptibility to take place, it is necessary that the energy associated with this anisotropy ΔE_{mag} is larger than both the energy associated with anisotropy in form ΔE_{form} , and thermal disordering effects, at temperatures which are sufficiently high that it is possible to obtain Y-123 crystallites which are free to rotate in a liquid melt.

We have measured the magnetic susceptibility of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ where $\delta \cong 1.0$ (since the Y-123 crystallites are in this oxygen state during the orientation process) at temperatures of between 30°C and 1060°C . A sample of our starting material prepared as outlined below was heated to 800°C in an atmosphere of flowing Ar, held at this temperature for 1 hour, then rapidly cooled to room temperature. A X-ray powder diffraction spectrum of the resulting product confirmed the material had a tetragonal structure with lattice parameters $a=3.855\text{\AA}$ and $c=11.82\text{\AA}$. At low temperatures, the measured susceptibility agrees well with the published values (Yamaguchi, Tokumoto, Waki, Nakagawa and Kimura, 1989). The susceptibility is nearly constant with increasing temperature and is $1.2 \cdot 10^{-8} \text{m}^3/\text{kg}$ at 1000°C . Above this temperature a sharp rise in the susceptibility indicates the decomposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ into Y_2BaCuO_5 and a liquid phase. The value for $\Delta\chi$ at high temperature is not available at present. However $\Delta\chi$ is reported to be temperature independent between 100°C and 330°C where $\Delta\chi=1.2 \cdot 10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$ at 330°C (Yamaguchi et al. 1989). Using this value, at a temperature of 1000°C , in an applied field H_A of 7 teslas, with crystals of dimensions $1\mu\text{m} \cdot 1\mu\text{m} \cdot 1\mu\text{m}$, ΔE_{mag} is approximately $10^4 kT$ and $10^5 \Delta E_{\text{form}}$. Thus in principle, it should be possible to prepare field oriented Y-123 material by solidification in a magnetic field. However, in practice mechanical interactions between the crystals themselves and between the material and the walls of the crucible along with the presence of viscous forces, disorienting convective flows and temperature gradients may limit the degree of orientation obtained. Here, we discuss the practical conditions necessary for the preparation of magnetically textured Y-123 and discuss some of the properties of the material obtained.

§3. Experimental Details.

Unoriented Y-123 pellets were prepared from a stoichiometric precursor powder provided by Rhône-Poulenc. This material was first calcined in air (875°C/24h), ground, pressed into the form of a pellet and sintered in flowing oxygen (940°C/12h). The unoriented Y-123 blanks were then ready for alignment by annealing in a magnetic field. This step was carried out in a tubular furnace placed in the room temperature bore of a superconducting magnet capable of generating magnetic fields of up to 7T parallel to the long axis of the furnace. Samples were placed at the field maximum and annealed in a flowing oxygen atmosphere in Al₂O₃ crucibles. The temperature was controlled using a Pt-Pt/Rh thermocouple which also served as a sample support.

The degree of orientation obtained was measured using X-ray diffraction spectrometry and by determining the anisotropy in the magnetisation exhibited by the samples in the superconducting state. Magnetisation measurements also serve as a measure of the quality of the superconducting properties of the material. Powder X-ray diffraction spectra have been used to determine the crystal structures, to calculate the lattice parameters and to identify the different secondary phases present in the samples. Optical and scanning electron microscopy has also been used to estimate the average crystal grain size, and to determine the quantity and identify of the phases present.

§4. Experimental Results

§4.1 Variation of the material properties with the maximum annealing temperature T_A .

We first studied the variation of the sample properties with annealing temperature T_A . A series of samples were prepared by heating unoriented Y-123 pellets at $100^\circ\text{C}/\text{h}$ to a desired annealing temperature. Several temperatures between 1030°C and 1070°C were investigated. The samples were held at this temperature for 2 hours, then cooled at a rate of $20^\circ\text{C}/\text{h}$ to 900°C followed by a more rapid cooling to room temperature with a hold of 3 days at 420°C to improve oxygen content. A magnetic field of 7T was applied continuously at all temperatures in excess of 800°C .

4.1.1 Sample structure.

Values for lattice parameters determined from X-ray powder diffraction spectra vary little with annealing temperature and indicate that all the samples have an orthorhombic structure with oxygen contents calculated using an empirical formula (Wolf, Apfelstedt, Goldacker, Küpfer and Flükiger, 1988) of between 6.89 and 6.92. The density of the samples increases steadily with annealing temperature, reaching a maximum of $5.97\text{g}/\text{cm}^3$ for $T_A=1055^\circ\text{C}$. At higher annealing temperatures, the density of the material decreases slightly.

The samples prepared at $T_A \leq 1040^\circ\text{C}$ retain their form, indicating that a solid matrix made up of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ and Y_2BaCuO_5 remains throughout the annealing treatment and that the dissociation $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ into Y_2BaCuO_5 and a liquid is incomplete at these temperatures. Micrographs studied using optical and scanning electron microscopes (see figure 1a) reveal that the majority of grains within these samples range from $5\text{-}30\mu\text{m}$ in size, close to the average observed in the unoriented pellets before treatment. The grains

are surrounded by a matrix of CuO and BaCuO₂. A few larger grains (75-200 μ m in size), containing inclusions of Y₂BaCuO₅ are aligned with their long axis perpendicular to the direction of the annealing field indicating that at least a partial melting of the precursor material takes place during processing.

For samples prepared at $T_A > 1040^\circ\text{C}$ the decomposition of YBa₂Cu₃O₇₋₈ into Y₂CuBaO₅ and liquid phase appears more complete. The samples lose their initial form, and flow to take up the shape of the crucible. The samples contain grains with sizes between 0.5 and 2.0mm aligned with their long axis perpendicular to the annealing field (see figure 1b). Grains contain Y₂BaCuO₅ inclusions. CuO and BaCuO₂ are found at or close to the grain boundaries. X-ray powder diffraction spectra, contain peaks corresponding to Y₂BaCuO₅ and CuO which are more evident for the samples prepared at the highest temperatures employed, indicating an increased inhomogeneity with annealing temperature.

4.1.2 Sample orientation.

The samples were cut to reveal faces perpendicular to the direction of the applied magnetic field. X-ray diffraction spectra were then taken to give a first indication of the degree of orientation of each sample. A X-ray spectrum for the sample annealed at 1055 $^\circ\text{C}$ is shown in figure 2. For a perfectly aligned sample only, (00 ℓ) reflections are expected. A measure of the orientation for different preparation temperatures $P_{00\ell}$ is given in figure 3 (Markiewicz, Chen, Maheswaran, Swanson and Brooks, 1989). For perfectly oriented material $P_{00\ell}=1$, whilst for unoriented material $P_{00\ell}=0$.

Magnetisation versus field curves were taken at 4K for cubes cut from each sample where one axis of each cube lay parallel to the direction of the annealing field. A measuring field H was applied either parallel and perpendicular to this axis (i.e parallel and perpendicular to the expected

direction of the c axis). Results for selected samples are shown in figure 4. Parameters extracted from these measurements are summarized in table 1. The hysteresis in the sample magnetisation is $\Delta M = M^+ - M^-$ where M^+ and M^- are the values of the magnetisation measured in an increasing and decreasing field respectively. A measure of the degree of the alignment within each sample can be obtained by determining the maximum value of the ratio $R = (\Delta M_{H//HA} / \Delta M_{H\perp HA}) = (\Delta M_{H//C} / \Delta M_{H\perp C})$. Values for this ratio are shown in figure 3. At 4K, R has values of 11 to 23 for Y-123 single crystals (Dinger, Worthington, Gallagher and Sandstrom, 1987) and 1.8 to 6.7 for magnetically aligned Y-123 grains embedded in epoxy (Ferreira, Maple, Zhou, Hake, Lee, Seaman, Kuric and Guertin, 1988).

Both X-ray and magnetisation measurements reveal that for samples annealed at temperatures $T_A \leq 1040^\circ\text{C}$, no significant orientation occurs. The orientation obtained then increases reaching a maximum for an annealing temperature of 1055°C . Both the quality of the X-ray spectra, and the values of the ratio R for the samples annealed at or around $T_A = 1055^\circ\text{C}$ indicate a large degree of bulk orientation is obtained with crystallites aligning with their c axis parallel to the annealing field.

4.1.3 Sample properties in the superconducting state.

The magnetisation data at 4K also indicates steady improvement in the superconducting properties of the material with increasing annealing temperatures up to $T_A = 1055^\circ\text{C}$. The minimum in the M moves to higher fields and the magnitude of the magnetisation hysteresis increases. Some of the observed increase in ΔM must simply be attributed to the increase in annealing temperature which results in an increase in sample grain size. However, as we shall see below the application of a magnetic field is entirely responsible for the induced orientation within the samples, and is also responsible for a large degree of the observed increase in ΔM .

Magnetisation measurements on cubes of different sizes prepared in a field of 7T at 1055°C confirm ΔM increases with sample dimensions. The exact dependence on form can be described using an extended form of the Bean model (Gyorgy, van Dover, Jackson, Schneemeyer and Waszczak, 1989) and indicates that for samples annealed at 1055°C, the supercurrents circulate throughout the samples.

4.2. Variation of sample properties with the strength of the annealing field.

Several samples were prepared at an annealing temperature T_A of 1055°C using the treatment cycle outlined above. Magnetic fields of between 0 and 7T were applied continuously at temperatures in excess of 800°C. Values for ΔM_{\max} and R extracted from magnetisation versus field curves taken at 4K are shown in figure 5. For the sample prepared in zero field no significant anisotropy is observed and the diamagnetic signal is 3.5 times smaller than for the sample prepared at 7T. Initially the degree of induced anisotropy increases rapidly with an increase in the strength of the annealing field but begins to saturate for fields above 3T. The strong correlation between the strength of the magnetic annealing field and the induced anisotropy indicate that it is the magnetic field which is entirely responsible for the orientation within the material (and not, for example other external causes such as the presence of a temperature gradient). The resulting increase in ΔM also confirms that the presence of a magnetic field and the resulting orientation improves the superconducting characteristics of the material.

4.3. Variation of sample properties with the presence of an annealing field of 7T.

A series of samples were prepared at a maximum annealing temperature of 1055°C where an annealing field of 7T was either applied at 800°C during heating and then removed at one of several temperatures during the solidification process, or was applied at a given temperature during cooling and removed at 800°C, at which temperature the solidification and grain growth are considered to be complete. The degree of induced orientation reflected in the anisotropy in the magnetisation versus field curves and the maximum value of the magnetisation hysteresis which gives a measure of the quality of the material obtained are shown in figure 6. In order to obtain a large degree of induced anisotropy, the magnetic field must be applied continuously in the appropriate temperature regime, during which crystals are still free to rotate. In this case at $T \geq 1020^\circ\text{C}$. A steady decrease in the induced anisotropy is observed both as the magnetic field is removed at progressively higher temperatures or conversely applied at lower temperatures. However, a certain degree of induced orientation remains, even when the field is removed at 1050°C. This suggests that the material is extremely viscous at this temperature and that crystal reorientation rates are relatively slow.

Once again the relationship between the presence of a magnetic annealing field of sufficient strength in the appropriate temperature regime, with both the induced anisotropy and the measured values of ΔM_{max} , indicate that it is the magnetic field which is responsible for the improved characteristics of the material.

§5 Discussion and Conclusion.

These findings give several indications of the practical conditions necessary for the alignment to take place. For the treatment cycle employed here, the annealing field must exceed 3T. The maximum annealing temperature T_A must be sufficiently high that the disassociation of $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ is practically complete. We suggest that if this condition is satisfied, that either the few remaining grains of $YBa_2Cu_3O_{7-8}$ or the first crystals to reform during cooling are then free to rotate under influence of the magnetic field. Subsequent growth of these oriented germs produces textured material. It seems likely that for $T_A \leq 1040^\circ\text{C}$ the quantity of liquid present is insufficient, and the number of grains is large. As a result the grains interact mechanically with one another and are unable to rotate under the influence of the magnetic field. At $T > 1040^\circ\text{C}$ the conditions necessary for magnetically driven alignment are satisfied. However, for the highest annealing temperatures ($T_A \geq 1060^\circ\text{C}$) examined the liquid present is less viscous and the time during which the samples are partially liquid is longer. This results in a larger departure from stoichiometry and greater sample inhomogeneity. This in turn leads to a decrease in the anisotropy obtained and is particularly damaging to the electrical current carrying properties of the material. More recent work has shown that the negative effects of treatment at higher temperatures can be greatly reduced by minimising the time spent above 1030°C . We have prepared magnetically aligned materials at a maximum annealing temperature of 1085°C with superconducting transport critical currents in excess of $7500\text{A}/\text{cm}^2$ measured in a field of 6T at 77K (Lees, Bourgault, Braithwaite, de Rango, Lejay, Sulpice and Tournier, 1991)

In conclusion we have demonstrated that a magnetic field may be used to modify, in a controlled fashion, the microstructure of $YBa_2Cu_3O_{7-8}$.

Increases in material density and grain size, coupled with a high degree of bulk crystallographic alignment result in material with considerably improved superconducting properties.

More generally, this processing technique may be used to modify the structure of any material possessing an anisotropy in its susceptibility at temperatures around its solidification point.

Acknowledgements.

The authors are grateful to Merlin Gerin, Framatome, Alcatel Alsthom, Rhône Poulenc the "Ministère de la Recherche et de la Technologie" and "Direction des Recherches Etudes Techniques" for their financial support. We would like also to thank E. Beaugnon for help with the susceptibility measurements and D. Braithwaite for useful discussions.

References.

- de Rango P., Lees, M. R., Lejay, P., Sulpice, A., Tournier, R., M. Ingold, M., Germi, P. and Pernet, M., 1991, *Nature*, **349**, 770.
- Dinger, T. R., Worthington, T. K., Gallagher, W.J. and Sandstrom, R. L., 1987, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2687.
- Farrel, D. E., Chandrasekhar, B. S., DeGuire, M. R., Fang, M. M., Kogan, V. G., Clem, J.R. and Finnemore, D. K., 1987, *Phys. Rev. B*, **36**, 4025.
- Ferreira, J. M., Maple, M. B., Zhou, H., Hake, R.R., Lee, B. W., Seaman, C. L., Kuric, M.V., and Guertin, R. P., 1988, *Appl. Phys. A*, **47**, 105.
- Gyorgy, E. M., van Dover, R. B., Jackson, K. A., Schneemeyer, L. F. and Waszczak, J.V., 1989, **55**, 283.
- Lees, M. R., Bourgault, D., Braithwaite, D., de Rango, P., Lejay, P., Sulpice, A., and Tournier, R., (to be published).
- Livingston, J. D., Hart Jr., H. R. and Wolf, W. P., 1988, *J. Appl. Phys*, **64**, 5806.
- Markiewicz, R. S., Chen, K., Maheswaran, B., Swanson, A. G. and Brooks, J. S., 1989, *J. Phys.:Condens. Matter*, **1**, 8945.
- Mikelson, A. E. and Karklin, Y. K., 1981, *J. of Crystal. Growth*, **52**, 524.
- Wolf, T., Apfelstedt, I., Goldacker, W., Küpfer, H. and Flükiger, R., 1988, *Physica C*, **153-155**, 351.
- Yamaguchi, Y., Tokumoto, M., Waki, S., Nakagawa, Y. and Kimura, Y., 1989, *J. Phys. Soc. Japan*, **58**, 2256.

Tables.

$T_A(^{\circ}\text{C})$	Density (g/cm^3)	Lattice parameters a/b/c(\AA)	$\Delta M_{\text{max}}(\text{A/m} \cdot 10^5)$ at H(T)	R at H(T)
1030	5.65	3.82/3.88/11.67	2.197 at 0.5	1.26 at 0.5
1035	5.66	3.84/3.88/11.67	5.200 at 0.75	1.35 at 0.75
1040	5.68	3.84/3.88/11.68	7.645 at 1.25	2.2 at 1.25
1050	5.72	3.83/3.88/11.68	17.57 at 2.5	2.43 at 2.5
1055	5.97	3.83/3.88/11.68	20.057 at 3.0	3.63 at 3.0
1060	5.94	3.835/3.88/11.68	16.19 at 2.5	3.43 at 2.5
1070	5.78	3.83/3.88/11.68	11.39 at 2.0	1.43 at 2.0

Table 1. Variation of sample properties with maximum annealing temperature T_A .

Figure Captions.

Figure 1. Scanning electron microscope micrographs of two Y-123 samples showing the microstructure for faces parallel to the annealing field H_A . The samples were annealed in a field of 7T at a maximum annealing temperature T_A of (a) 1030°C and (b) 1055°C. Note that in (b) the platelets are aligned perpendicular to H_A .

Figure 2. X-ray spectrum of a sample face perpendicular to the direction of the annealing field. The sample was annealed in a field of 7T at a maximum annealing temperature of 1055°C.

Figure 3. Variation in R (●) and $P_{00\ell}$ (+) with annealing temperature T_A . $R = (\Delta M_{H//H_A}) / (\Delta M_{H\perp H_A})$. $P_{00\ell} = (1 - \Gamma)$ where $\Gamma = (I_{\cancel{h}\cancel{k}\ell} / I_{00\ell})^o / (I_{\cancel{h}\cancel{k}\ell} / I_{00\ell})^u$. $I_{\cancel{h}\cancel{k}\ell}$ is the intensity of strongest forbidden non (00ℓ) line (in this case (103)) and $I_{00\ell}$ the intensity of a (00ℓ) line (in this case (006)) in a x-ray diffraction spectrum. The superscript $o(u)$ indicates the measurement was performed on an (un)oriented sample.

Figure 4. Magnetisation versus field curves taken at 4K for $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ cubes cut from samples annealed in a field of 7T at maximum annealing temperatures T_A of (a) 1030°C and (b) 1055°C. The measuring field H was applied both parallel (+) and perpendicular (0) to an axis coincident with the direction of the annealing field H_A . (I.e. parallel and perpendicular to the c axis).

Figure 5. Variation in the magnitude of the magnetisation hysteresis ΔM_{max} (○) and the ratio R (●) with the strength of the annealing field. $T_A = 1055^\circ\text{C}$. The magnetic field was applied at all temperatures in excess of 800°C.

Figure 6. Variation in the magnitude of the magnetisation hysteresis ΔM_{\max} (open symbols) and the ratio R (closed symbols) with the presence of an annealing field of 7T. $T_A=1055^\circ\text{C}$. The magnetic field was either applied at 800°C during heating and removed at the temperature indicated (circles) or applied at the temperature indicated and removed at 800°C during cooling (triangles).

Fig 1a



Fig 1b

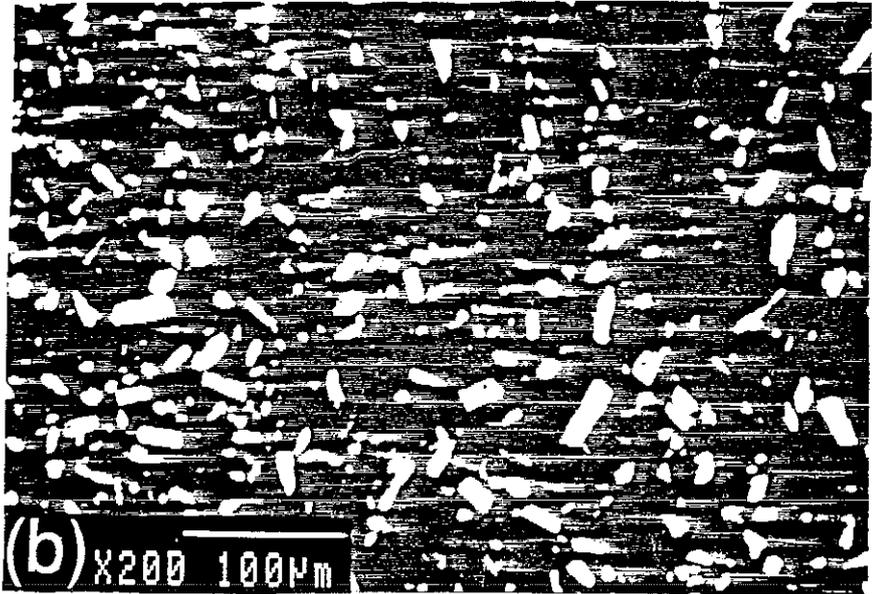


Fig 2

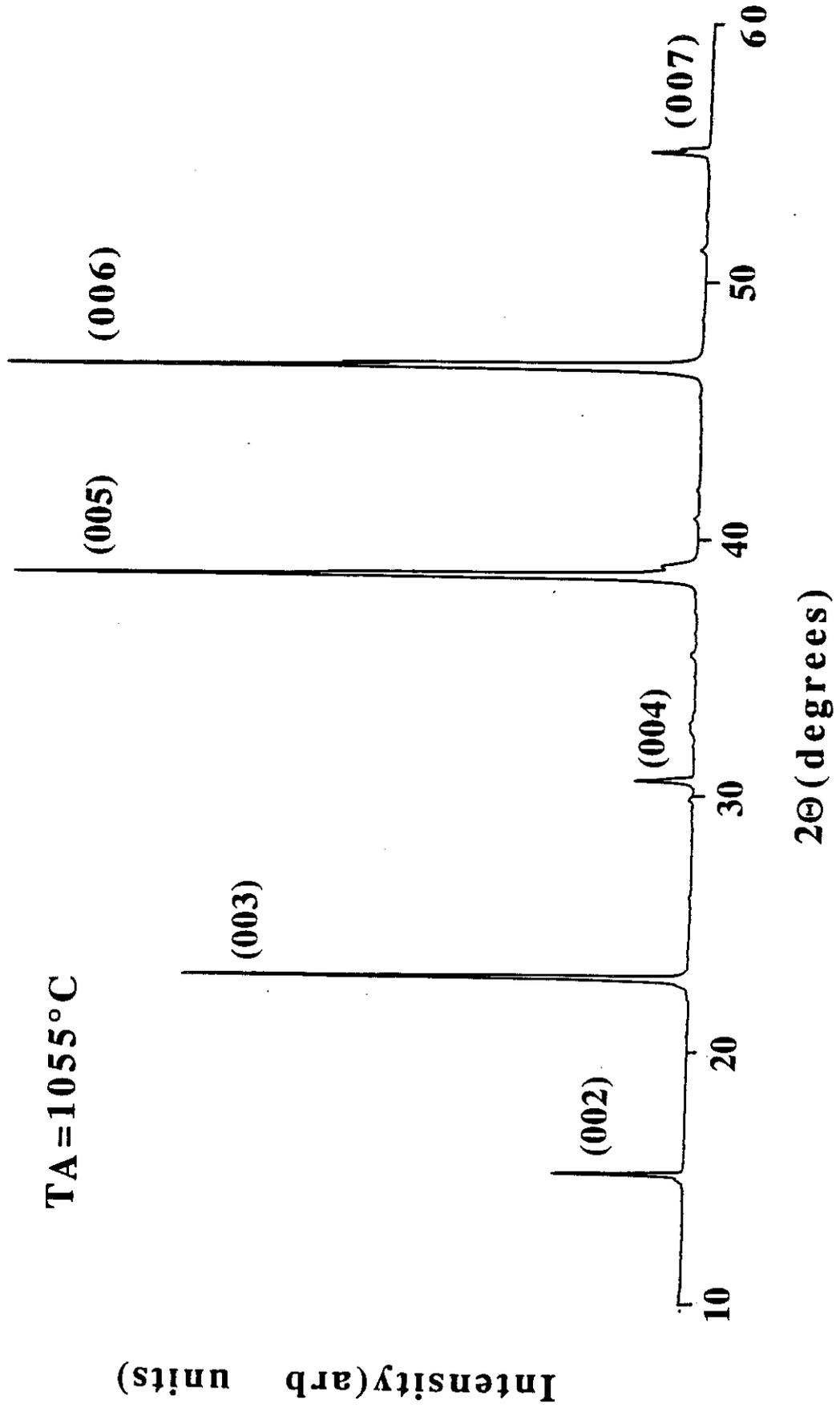


Fig 3

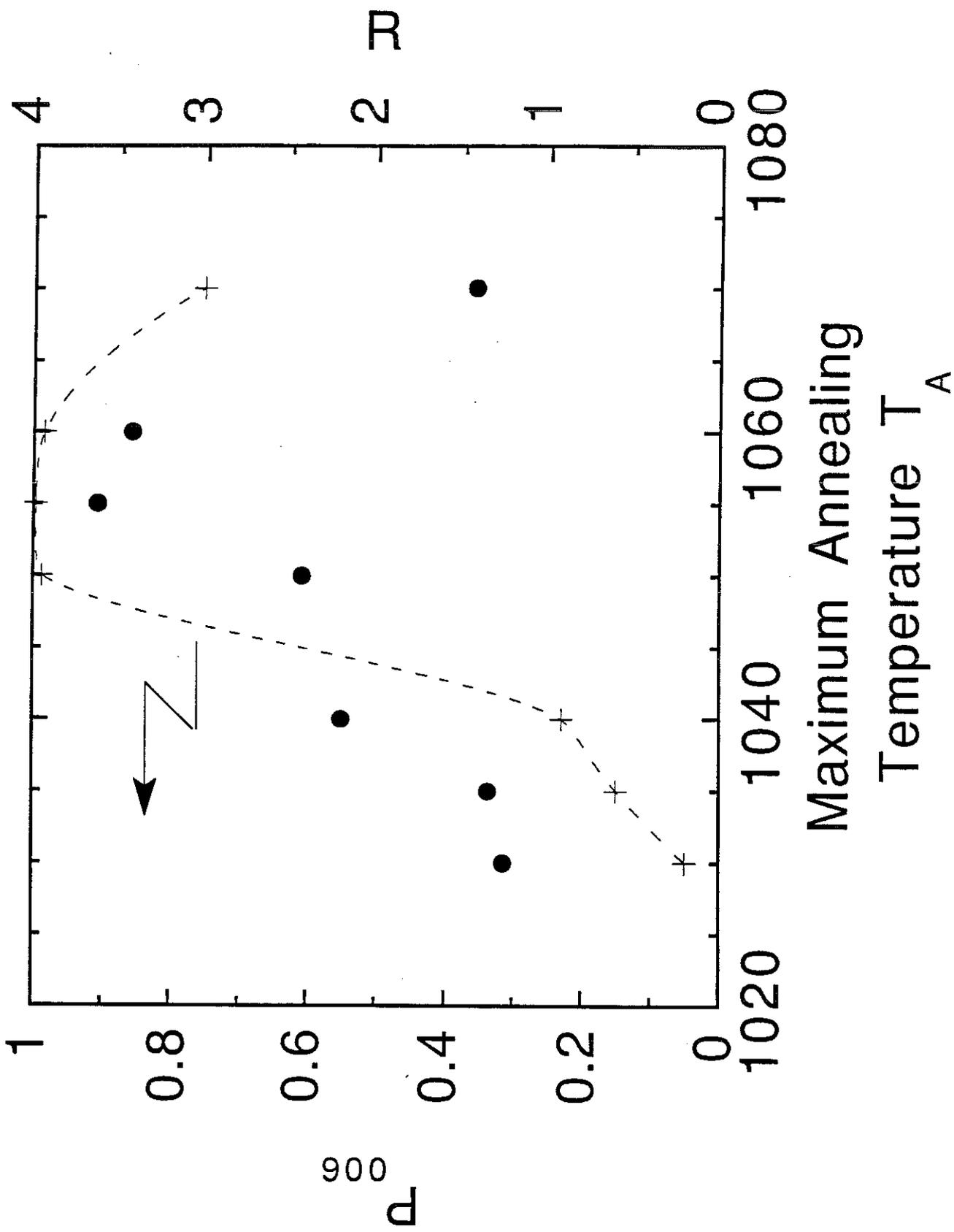


Fig 4

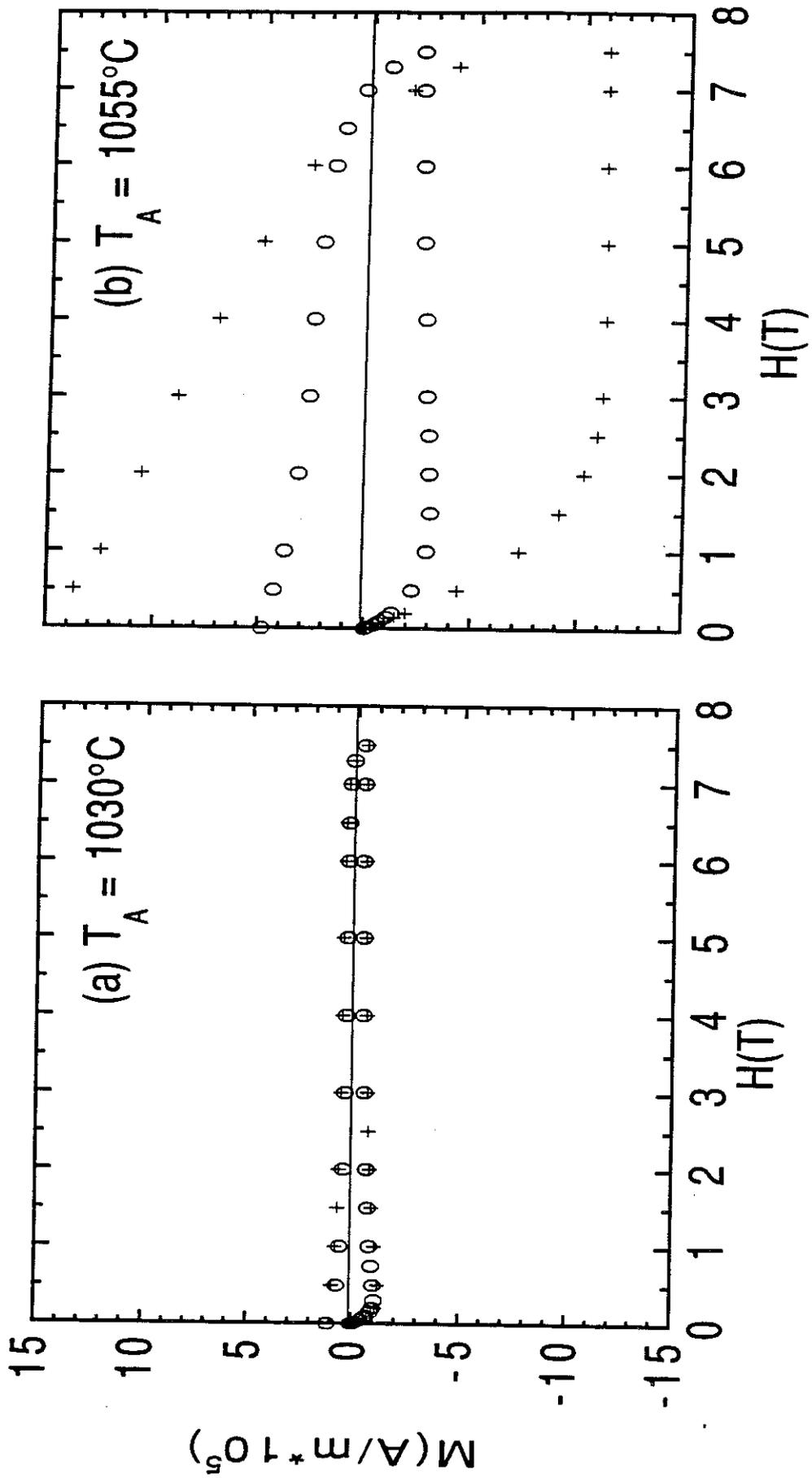


Fig 5

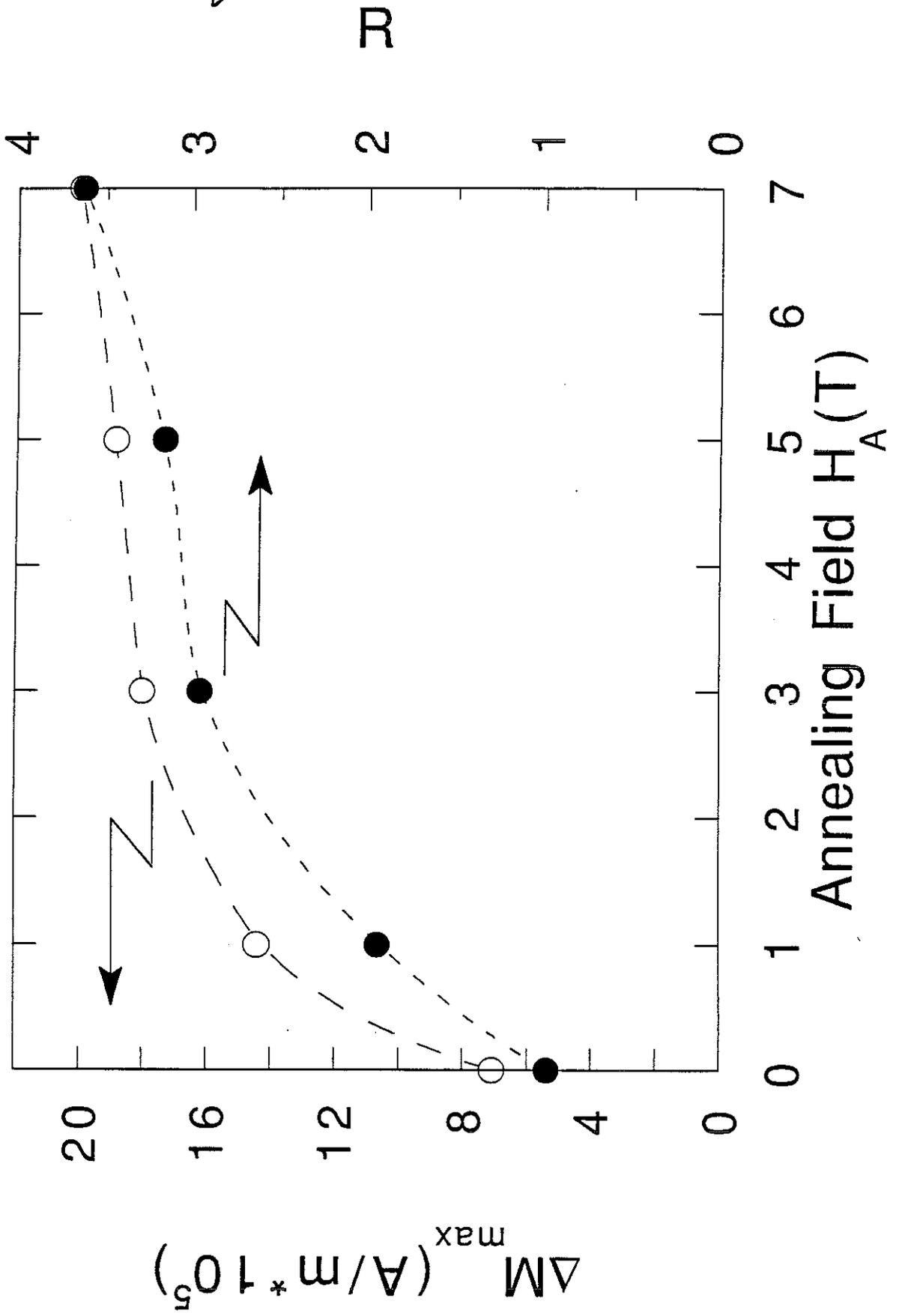
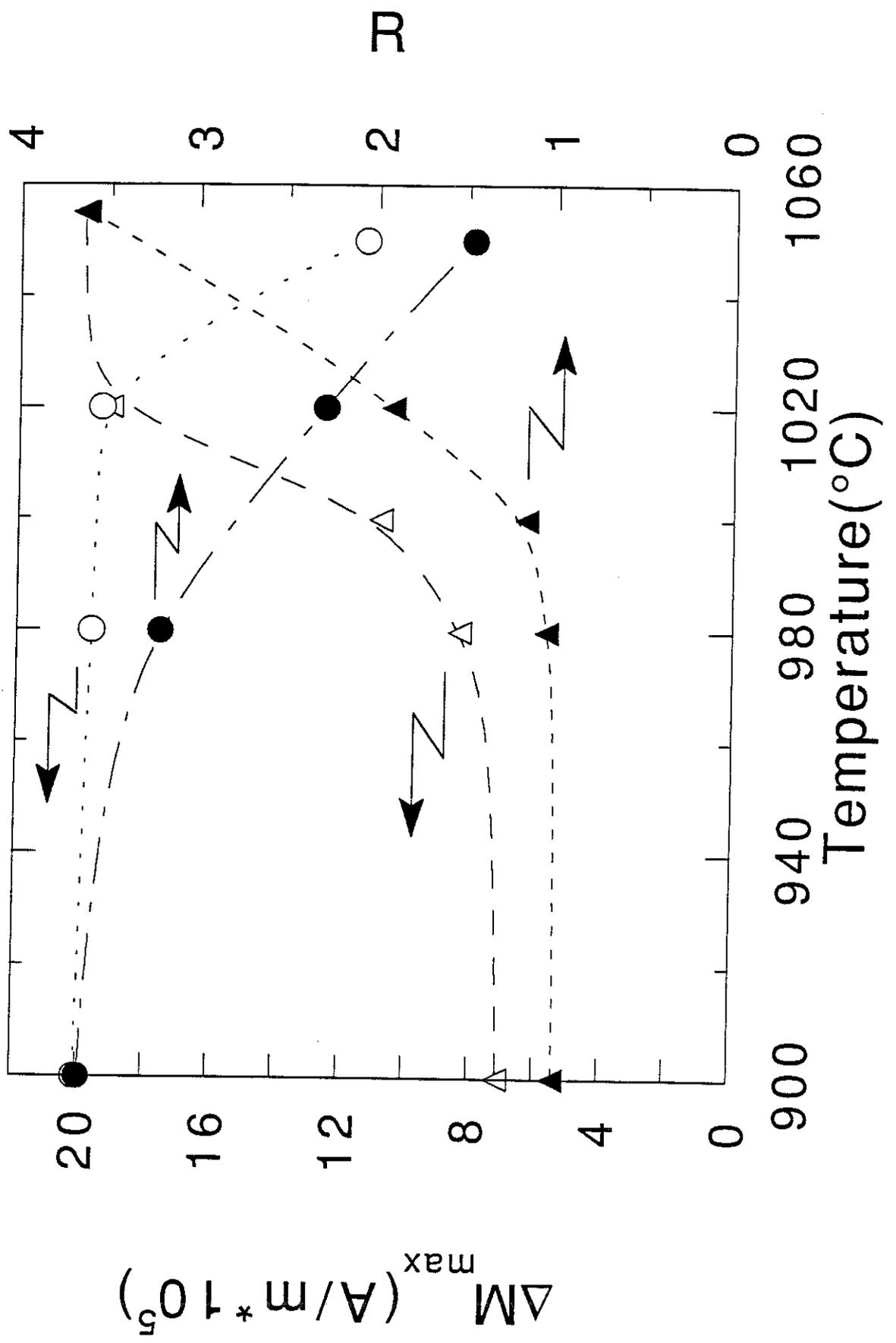


Fig 6



13- *"Transport properties of magnetically textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ "*
A paraître dans Physica C

14- *"Transport properties of magnetically textured YBa₂Cu₃O_{7-δ}"*
A paraître

Transport properties of magnetically textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

M. R. Lees, D. Bourgault, D. Braithwaite, P. de Rango, P. Lejay,
A. Sulpice and R. Tournier.

Centre National de la Recherche Scientifique,
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
BP 166X, 38042 Grenoble Cédex, France.

*Laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier,
Grenoble, France.*

Keywords.

critical current density, grain alignment (texturing), synthesis, of Y-123.

Abstract

A new process has been developed in which bulk textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramics have been prepared by solidification in a magnetic field. The electrical transport properties of this field textured material are discussed. The temperature dependence of the electrical resistivity in fields of up to 4.5 teslas are presented. Transport critical current densities at 77K in magnetic fields of up to 6 teslas are reported. For currents flowing along the a-b planes and a magnetic field of 6T applied parallel to the a-b planes and either parallel or perpendicular to the direction of current flow, transport critical current densities in excess of $7680\text{A}/\text{cm}^2$ were observed. Variations in the critical current density with the magnitude and direction of the applied field are also discussed.

We have recently demonstrated that it is possible to prepare field textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y-123) ceramic material by solidification in a magnetic field [1]. The goal of this research is to produce samples having useful dimensions, with a critical current density (J_c) of 10^4 - 10^5A/cm^2 in magnetic fields of several teslas. It is well known that the intrinsic properties of Y-123 do not preclude a J_c of this magnitude, since critical current densities as high as 10^6A/cm^2 at 77K have been observed in thin film samples. Low J_c 's in bulk polycrystalline material (10^3A/cm^2 in $H=0\text{T}$ at 77K) and their strong field dependence (1A/cm^2 in $H=1\text{T}$ at 77K) have been attributed to the presence of weak links at or close to the grain boundaries within the material. To date, the most promising approach used to overcome these difficulties involves the preparation of the material from a high temperature melt [2-7]. Solidification from a molten state improves several aspects of the material. Melting the precursor products dissolves many of the impurity phases which may be present at the grain boundaries. Slow cooling through the peritectic temperature combined with more rapid crystal growth rates due to the presence of liquid increases the average grain size and thus reduces the number of grain boundaries. Imposition of a temperature gradient can induce a texture within the material. We have chosen a different approach in which the application of a magnetic field during the fabrication process is used to both induce and control an orientation within the material. Briefly, the principle underlying this technique is the following. In the absence of other effects, it can be shown [8] that when placed in a magnetic field, a body made up of a material with an anisotropic magnetic susceptibility will rotate so that the direction in which the susceptibility is a maximum aligns parallel with the direction of the applied magnetic field. In the case of Y-123, this leads to an alignment of the c axis parallel to the applied field [9-10]. Both calculations and experiments [11-13] have shown that at temperatures which are sufficiently high to melt Y-123 in preparation for resolidification under field, this force is large enough to overcome disorienting forces arising from thermal agitations or shape anisotropy. In the following, we present the first measurements of the electrical transport properties of field textured Y-123.

Unoriented Y-123 pellets were prepared from a precursor powder supplied by Rhône Poulenc. This material consists of a 123 stoichiometric mixture of Y, Ba and Cu compounds and has the advantages of being extremely homogeneous, reactive, and is available in relatively large

quantities. This precursor was first subjected to several cycles comprising of a calcination in air at 875°C for 24 hours followed by grinding. The powder was then pressed into the form of a cylinder of diameter 25mm and a height of 30-40mm by application of a uniaxial pressure of 2T/cm². The pellets were next sintered in flowing oxygen for 12 hours at 940°C. Field textured material was prepared by reannealing these pellets in ZrO₂ crucibles under an atmosphere of flowing oxygen in a magnetic field. This step was performed in a tubular furnace, placed in the room temperature bore of a superconducting magnet. Magnetic fields of up to 7T may be applied parallel to the long axis of the furnace throughout the annealing cycle. The temperature is controlled using a Pt-Pt/Rh thermocouple, which also serves as the sample support. All the samples discussed here were prepared using the annealing treatment briefly described below, where a magnetic field of 7T was applied at all temperatures in excess of 800°C. The samples were heated at a rate of 100°C/h to 1080°C and held at this temperature for a short time. During this step, the Y-123 melts incongruently to form Y₂BaCuO₅ (211) plus a liquid. The temperature was then rapidly reduced to 1035°C, followed by a slow cooling (2°C/h) during resolidification and growth of the YBa₂Cu₃O_{7-δ} grains. It is during the reformation of Y-123 from the melt, at which time there is a coexistence of solid Y-123 crystallites and a liquid, that the crystallites rotate under the influence of the magnetic field to align with their c axis parallel to the applied field [12-13]. Slow cooling rates are employed to encourage growth of large crystal grains, and result in material with a bulk textured structure. After solidification and grain growth are complete (T<900°C) the material was cooled at 60°C/h to room temperature. X-ray diffraction spectra of faces perpendicular to the applied annealing field taken at different points within the sample reveal a significant enhancement in the strength of the (00l) lines and a near extinction of the forbidden non-(00l) lines. In contrast, for faces parallel to the applied field, the reverse is true, indicating that the Y-123 grains are aligned with their c axis parallel to the applied field throughout the bulk of the sample. X-ray pole figures confirm that sample faces perpendicular to the applied field are made up of several grains and that the spread in the distribution of the c axes within each face is small. X-ray pole figures also indicate a considerable degree of orientation within the a-b planes. Figure 1 shows an scanning electron microscope micrograph of a field textured sample. The sample contains platelets with dimensions 5-15mm by 2-10mm for the faces perpendicular to the applied annealing field i.e. parallel to the a-b planes and thicknesses

ranging from 10-30 μ m along the c axis parallel to the direction of the annealing field. A uniform distribution of needle and spherical shaped 211 particles whose sizes vary from 2-30 μ m are present. The samples also contain a small number of cracks, principally along the (00l) planes which are probably introduced by the differential contraction which accompanies both cooling and the incorporation of oxygen into the crystal structure.

Samples with a form suitable for electrical transport measurements (length 5-20mm, cross section 0.1-2mm²) were cut using a low speed diamond saw so that their long axis lies perpendicular to the axis of the annealing field, i.e. parallel to the a-b planes. High quality electrical contacts were made by first applying silver loaded paint, followed by a short heat treatment at 900°C. The bars were then cooled to 420°C and annealed for 72 hours in flowing oxygen to increase the oxygen content. The contact resistance of the current contacts, determined using a 4 point measurement were 50 $\mu\Omega$ per contact at 77K in zero field. At 6T the contact resistance increased by less than 5%.

The temperature dependence of the resistivity of various samples produced were measured in fields of up to 4.5T. An a.c current was injected parallel to the a-b planes and the magnetic field was applied parallel to the c axis. Figure 2 shows the resistive transition of a typical field textured sample in different magnetic fields. The inset shows the variation in T^{*}c with applied field. T^{*}c is defined as temperature at which we observe zero resistance since it is this temperature which is important when considering these materials for possible applications. At 0T the transition temperature is 90.5K. Initially T^{*}c falls rapidly with increasing field. However, at fields above 1T an almost linear decrease of 0.7K/tesla is observed. At 4T T^{*}c is 86.5K.

D.c. transport critical currents were measured at 77K in fields of up to 6T. Measurements were made using a 4 point technique with an electric field criterion of 10 μ V/cm. The samples were mounted on a sample holder designed to limit the stress/strain associated with thermal cycling and to withstand the large Lorentz forces which may arise during the measurements. Continuous currents may be injected into the sample via two copper plates which are soldered to the silver current pads with an In/Sn eutectic. The sample holder was immersed in liquid nitrogen and the current was passed parallel to the a-b planes whilst the magnetic field may be applied along any one of the three axes of the sample under test. The first

results of these measurements are very promising. In the case of several bars made up of the best material produced to date, in geometries in which the field H is applied parallel to the a - b planes and either parallel or perpendicular to the direction of the current flow, the samples remained superconducting for continuous currents of up to 52 amperes, (the present limit of our power supply) in magnetic fields of 6T. This corresponds to a critical current density in excess of $7680\text{A}/\text{cm}^2$ at 6T. These currents were passed for several minutes with no apparent signs of sample heating or deterioration in the properties of the samples. The samples have also been cycled several times between room temperature and 77K without degrading the observed supercurrents. These results are extremely encouraging when considering this class of superconductor for practical applications requiring short lengths of material with high critical currents in large magnetic fields. For the geometry in which H was applied parallel to the c axis the transport J_c 's were lower. A J_c of $4420\text{A}/\text{cm}^2$ in a field of 6T and greater than $7680\text{A}/\text{cm}^2$ in 1T has been observed. In order to study the variations in J_c when the field is applied parallel or perpendicular to the a - b planes and the direction of current flow, we have also measured the transport J_c at 77K of several bars taken from another sample which have lower critical current densities. The J_c values for three H - I geometries in magnetic fields of between 0.1T and 6T of a representative sample are shown in figure 3. At low fields ($0.1\text{T} \leq H \leq 1\text{T}$), the magnitude of the observed J_c decreases quite rapidly with increasing field. The values of the J_c are always slightly higher for the geometry in which the applied field H is parallel to both the a - b planes and the direction of current flow ($H // a$ - b , $H // I$) and lowest for H perpendicular to both the a - b planes and the direction of current flow ($H \perp a$ - b , $H \perp I$). At intermediate field values ($1\text{T} \leq H \leq 4\text{T}$), the critical current densities decrease more slowly with increasing field. In this field regime there is a small but distinct change in the observed behaviour. For all the samples studied, the J_c is slightly higher for the case ($H \perp a$ - b , $H \perp I$) than for the geometry in which the field is applied perpendicular to the current flow and parallel to the a - b planes ($H // a$ - b , $H \perp I$). In some cases the J_c is also higher for ($H \perp a$ - b , $H \perp I$) than for the geometry ($H // a$ - b , $H // I$). At higher fields ($4\text{T} \leq H \leq 6\text{T}$), critical current densities are again always largest for the case ($H // a$ - b , $H // I$). Values for the J_c vary little with field for both this geometry and ($H // a$ - b , $H \perp I$). In contrast, the critical currents decrease quite rapidly for ($H \perp a$ - b , $H \perp I$) and in some cases the J_c approaches zero in fields of 6T, i.e. at higher fields, the J_c depends strongly on the

angle between the applied field and the c axis. These observations are in partial agreement with two recent papers [14-15] in which the authors reported observing a sharp maximum in the J_c of liquid phase processed Y-123 for ($H // a-b, H \perp I$). However, this behaviour was observed in fields ranging from 1.5T up to 9T. No crossover in J_c values was observed for all field values discussed. In addition, both the new results presented above and those contained in references 14 and 15 contrast with a report [16] that for 211 rich QMG material, in fields of between 1T and 5T, the J_c 's are always higher for the geometry ($H \perp a-b, H \perp I$) than ($H // a-b, H \perp I$).

In summary, a new process based on solidification in a magnetic field has been used to produce textured Y-123. This technique gives one full control over the direction of the induced orientation within the sample. At 77K, in magnetic fields of 6T transport critical currents exceed 7680A/cm². These values compare favorably with those obtained using other texturing processes. At high magnetic fields, J_c is shown to depend strongly on the angle between the applied field and the c axis.

This work was supported by Alcatel Alsthom, Framatome, Merlin Gerin, Rhône Poulenc, the "Ministère de la Recherche et de la Technologie" and the "Direction des Recherches Etudes Techniques".

References.

- [1] P. de Rango, M.R. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, and M. Pernet, *Nature* **349**, (1991),770.
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, M.E. Davis, R.B. van Dover, G.W. Kammlott, R.A. Fastnacht and H.D. Keith, *Appl. Phys. Lett.* **52**, (1988), 2074.
- [3] M. Murakami, M. Morita, K. Doi and K. Miyamoto, *Jpn. J. Appl Phys.* **28**, (1989), 1189.
- [4] M. Murakami, S. Gotoh, N. Koshizuka, S. Tanaka, T. Matsushita, S. Kambe and K. Kitazawa, *Cryogenics* **30**, (1990), 390.
- [5] K. Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **54**, (1989), 2352.
- [6] R. L. Meng, C. Kinalidis, Y.Y. Sun, L. Gao, Y.K. Tao, P.H. Hor and C.W. Chu, *Nature* **345**, (1990), 326.
- [7] P.J. McGinn, W. Chen, N. Zhu, U. Balachandran, and M.T. Lanagan, *Physica C* **165**, (1990), 480.
- [8] A.E. Mickelson and Y.K. Karklin, *J. of Crystal. Growth* **52**, (1981), 524.
- [9] D.E. Farrel, B.S. Chandrasekhar, M.R. DeGuire, M.M. Fang, V.G. Kogan, J.R. Clem and D.K. Finnemore, *Phys. Rev. B* **36**, (1987), 4025.
- [10] J.D. Livingston, H. R. Hart, Jr., and W.P. Wolf, *J. Appl. Phys* **64**, (1988), 5806.
- [11] P. de Rango, M.R. Lees, P. Lejay, A. Sulpice and R. Tournier, in *ICMAS90*, edited by R. Tournier and R. Suryanarayanan (IITT-International, 40 Promenade Marx-Dormoy, Gournay-sur-Marne, France, 1990), p21.
- [12] M.R. Lees, D. Bourgault, P. de Rango, P. Lejay, A. Sulpice and R. Tournier, (to be published).
- [13] It must be stressed that we have prepared several samples in different strength magnetic annealing fields and have confirmed that it is the field which is responsible for the induced alignment and not for example the presence of a temperature gradient.

- [14] J.W. Ekin, K. Salama and V. Selvamanickam, *Appl. Phys. Lett.* **59**, (1991), 360.
- [15] V. Selvamanickam, K. Forster and K. Salama, *Physica C* **178**, (1991), 147.
- [16] M. Murakami, T. Oyama, H. Fujimoto, S. Gotoh, K. Yamaguchi, Y. Shiohara, N. Koshizuaka and S. Tanaka, *IEEE Trans. Mag.* **27**, (1991), 1479.

Figure Captions.

Figure 1. Scanning electron microscope micrograph showing the microstructure of a field textured Y-123 sample for a face parallel to the annealing field. Thin Y-123 platelets with their c axis aligned parallel to the annealing field and 211 precipitates are evident.

Figure 2. Resistive transition of a field textured Y-123 sample in magnetic fields applied parallel to the c axis. Inset shows the variation of T^*c with magnetic field H.

Figure 3. Transport critical current density J_c versus applied magnetic field H at 77K of a field textured Y-123 sample for three H-I geometries.

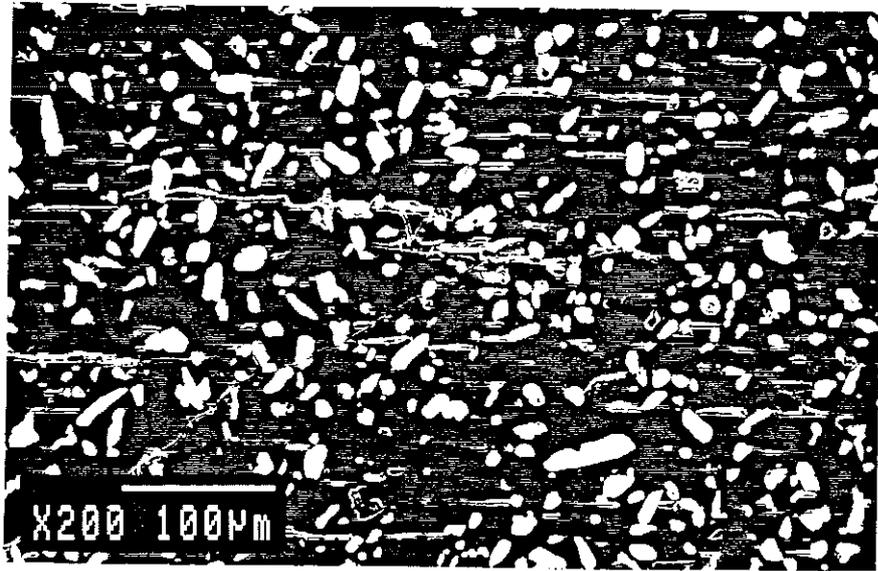


Figure 1 M. R. Lees et al

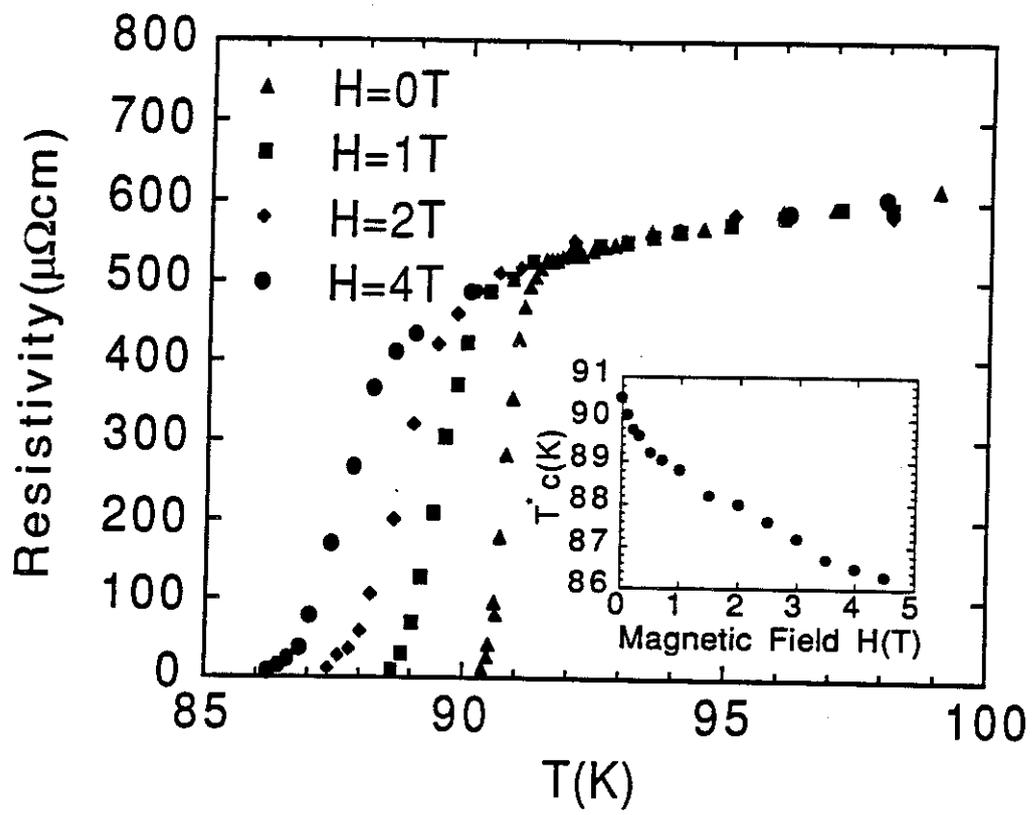


Figure 2 M. R. Lees et al

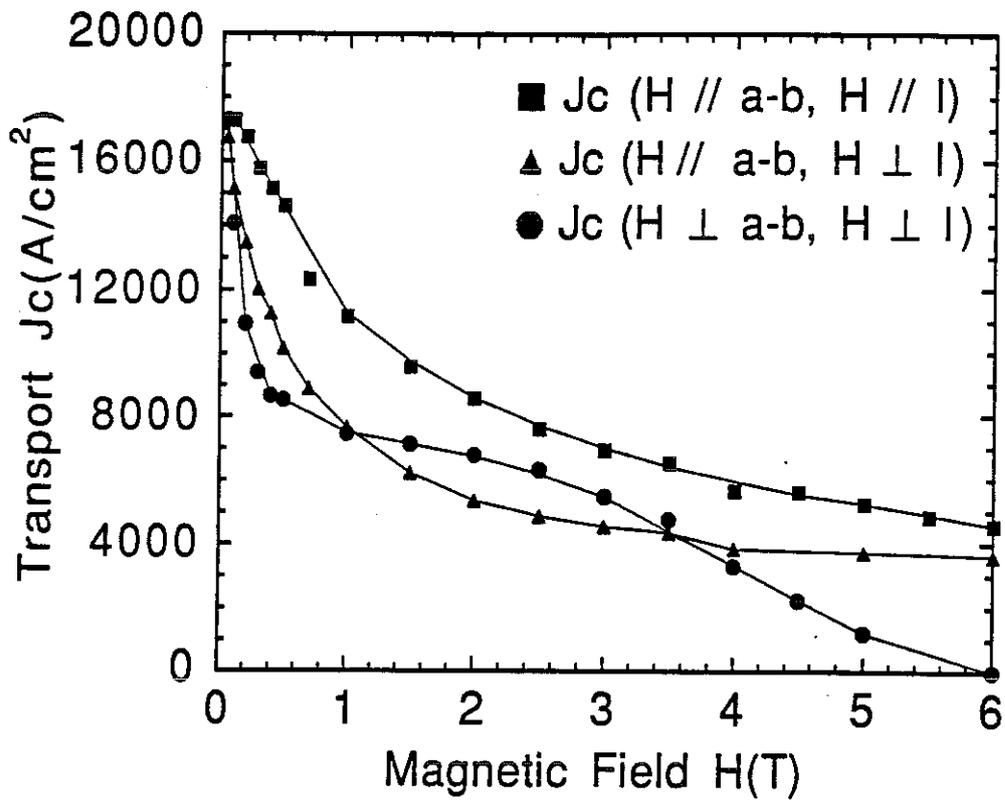


Figure 3 M. R. Lees et al



Résumé

Pour obtenir des densités de courant critique de transport élevées dans les matériaux supraconducteurs à haute T_c , il est nécessaire d'induire une orientation cristallographique préférentielle. Les principaux procédés proposés à travers la littérature reposent sur une croissance en phase liquide, contrôlée par les gradients thermiques.

Nous avons développé une nouvelle méthode de texturation de ces matériaux, par le champ magnétique. Un dispositif permettant d'atteindre 1200°C sous un champ magnétique de 8 T a été réalisé. Les cristallites d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ et d' $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (R = Terre Rare) s'orientent dans l'argent liquide à 1020°C . Ceci confirme que l'anisotropie de susceptibilité dans l'état paramagnétique est toujours présente au voisinage de la température de décomposition péritectique. Nous avons ensuite montré qu'il était possible de texturer le composé $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par solidification sous champ magnétique. Les figures de pôle obtenues par diffraction de rayons X et les mesures d'aimantation confirment l'alignement de l'axe c parallèlement au champ magnétique. Ce procédé a déjà permis d'obtenir des J_c élevées en fort champ magnétique à 77 K. Nous décrivons aussi une méthode de texturation d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ par la voie des gradients thermiques hors du champ magnétique.

Nous présentons également une méthode de préparation du composé $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, ($T_c=110$ K). L'étude des propriétés magnétiques a permis de déterminer une ligne d'irréversibilité $H^*(T)$, séparant la zone bas champ, basse température, où l'aimantation est irréversible, de la zone haut champ, haute température, où l'aimantation est réversible. Un modèle de super réseau constitué de feuillets alternativement supraconducteurs et normaux où la supraconductivité est induite par effet de proximité a été développé.

Abstract

In order to obtain high critical current densities in high- T_c materials, one needs to induce crystallographic alignment. Various melt-texturing techniques in a thermal gradient have been used.

We propose a new process in which the direction of orientation is controlled by the application of a magnetic field. An apparatus consisting of a furnace capable to operating at up to 1200°C in magnetic fields of 8 T has been built. Single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE=rare earth) have been oriented in liquid silver at 1020°C . This confirms that an anisotropy in the paramagnetic susceptibility persists up to the peritectic decomposition temperature. We have then produced bulk samples of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ by solidification under a magnetic field. X ray diffraction pole figures and magnetic measurements confirm the c axis is aligned parallel to the applied magnetic field. High J_c have been measured at 77 K in magnetic fields of up to 7 T, in samples prepared using this process. In addition, we describe another method in which $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is textured by application of a thermal gradient, without the use of a magnetic field.

We also present a method of preparing the compound $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ ($T_c=110$ K). Magnetic measurements allow us to determine the irreversibility line $H^*(T)$ which separate a low field, low temperature region where the magnetization is irreversible, from a high field, high temperature region, where the magnetization is reversible. A superlattice of alternatively superconducting and normal layers in which superconductivity is induced by the proximity effect is proposed.

Mots-clés : supraconductivité, YBaCuO , anisotropie, texture, solidification sous champ magnétique, densité de courant critique, BiSrCaCuO , ligne d'irréversibilité

